

Новые подходы к повышению стабильности калий-органических аккумуляторов с жидким K-Na анодом

Щурик Елена Васильевна, Мумятов А.В., Краевая О.А., Трошин П.А.

Электроды из щелочных металлов широко исследуются в качестве анодов благодаря высокой плотности энергии. Наибольшее внимание привлекает литий, однако его низкое содержание в земной коре и высокая стоимость стимулируют поиск альтернативных вариантов металлических анодов. Перспективными считаются технологии калий- и натрий-ионных аккумуляторов. Эти металлы доступны, а их физические и электрохимические свойства близки к таковым для лития [1].

Основная проблема металлических анодов - рост дендритов в процессе циклирования, что приводит к короткому замыканию электрохимических ячеек. Среди стратегий подавления роста дендритов выделяют модификацию электродов, создание искусственного SEI, а также использование жидких электродов [2]. Однако большинство жидкометаллических систем требуют высоких температур ($>240^{\circ}\text{C}$), что несовместимо с обычными условиями работы аккумуляторов. Исключение составляет сплав K/Na, который имеет низкую температуру плавления и может находиться в жидком состоянии при комнатной температуре при процентном содержании натрия от 9,2 до 58,2 мас.% и калия от 41,8 до 90,8 мас.%. Жидкое состояние сплава практически исключает процесс образования твердых дендритов. Кроме того, K/Na сплав обладает низким окислительно-восстановительным потенциалом и имеет высокую плотность энергии. Теоретическая емкость для эвтектического состава сплава составляет $629 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [3]. К сожалению, при практической реализации аккумуляторов с жидким K/Na сплавом исследователи сталкиваются с целым рядом проблем.

В данной работе разработаны три комплементарные стратегии создания стабильных калий-органических аккумуляторов на основе жидкого K/Na сплава. Первый подход основан на модификации пористого медного токосъёмника путем нанесения оксидных покрытий (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3) методом атомно-слоевого осаждения. Оптимальная по составу оксидная пленка обеспечивает более высокое и равномерное смачивание и удержание жидкого сплава. Наилучшие результаты были продемонстрированы для ячеек, в которых использованы покрытия на основе оксидов олова и титана на медном пористом токосъёмнике. Эти оксиды способны к частичному восстановлению при контакте со сплавом, образуя промежуточные соединения состава M_xTiO_2 и M_xSnO_2 , которые улучшают адгезию сплава к пористой меди. Благодаря этому удалось достичь сохранения ёмкости 90-94% после 100 заряд-разрядных циклов. Примечательно, что модификация медного токосъёмника оксидом олова позволила в 2,5 раза повысить сохранение ёмкости после 1000 циклов по

сравнению с немодифицированной медью, а также обеспечила рост начальной ёмкости на 5-м цикле с 159 до 170 мАч г⁻¹ (рис. 1) [4].

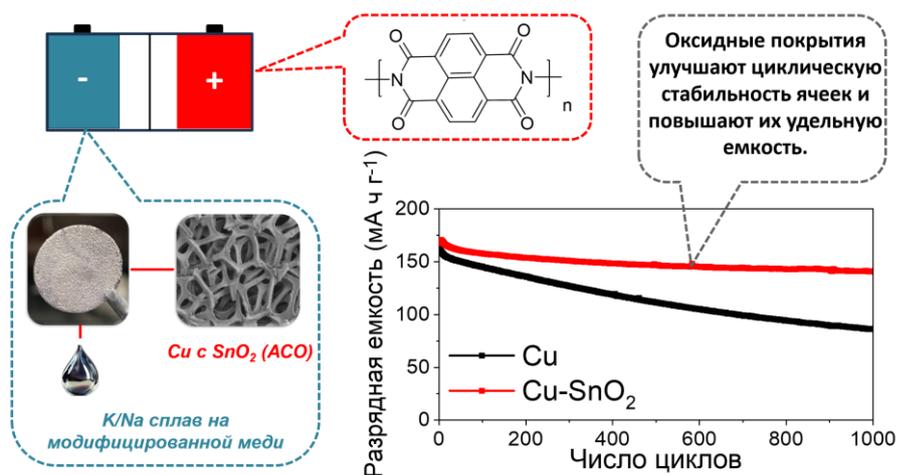


Рисунок 1. Стратегия повышения циклической стабильности аккумуляторов с К/Na анодом за счет модификации медного токосъёмника покрытием на основе SnO₂

Второй подход связан с формированием защитного органического слоя на поверхности сплава путём его пассивации в электролите на основе карбонатных растворителей. Образовавшаяся защитная плёнка предотвращает прямой контакт металла с электролитом и исключает его вытекание из никелевой матрицы, что позволяет эффективно повышать эксплуатационную стабильность аккумуляторов (рис. 2) [5]. Отметим, что использование карбонатных электролитов непосредственно в структуре аккумулятора не дает приемлемых результатов из-за протекания химических реакций с анодом.

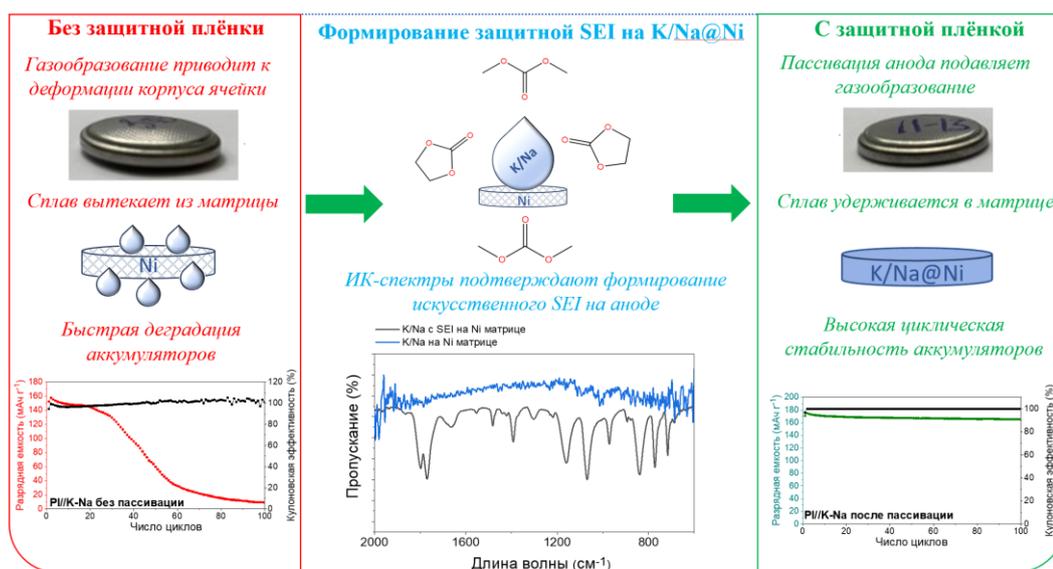


Рисунок 2. Стратегия 2: Формирование защитного покрытия (SEI) на поверхности жидкометаллического анода путем его кратковременной обработки электролитом на основе органических карбонатов.

Третье направление связано с разработкой самозатвердевающего электролита на основе 1,3-диоксолана (DOL) с использованием NOPF_6 в качестве инициатора (рис. 3). Было показано, что NOPF_6 эффективно запускает каскад реакций полимеризации DOL в калиевых системах, что приводит к образованию геля-полимерного электролита непосредственно в корпусе ячеек *in-situ*. Отметим, что стандартные соли, используемые в электролите (например, KPF_6), не инициируют реакцию полимеризации DOL. С использованием комплекса физико-химических методов мы установили новые аспекты реакции полимеризации DOL и идентифицировали ряд новых продуктов (например, циклические олигомеры DOL). Использование электролитных составов, желированных за счет добавления NOPF_6 , обеспечило стабильное заряд-разрядное циклирование аккумуляторов более чем 3000 циклов с наименьшим падением удельной емкости [6].

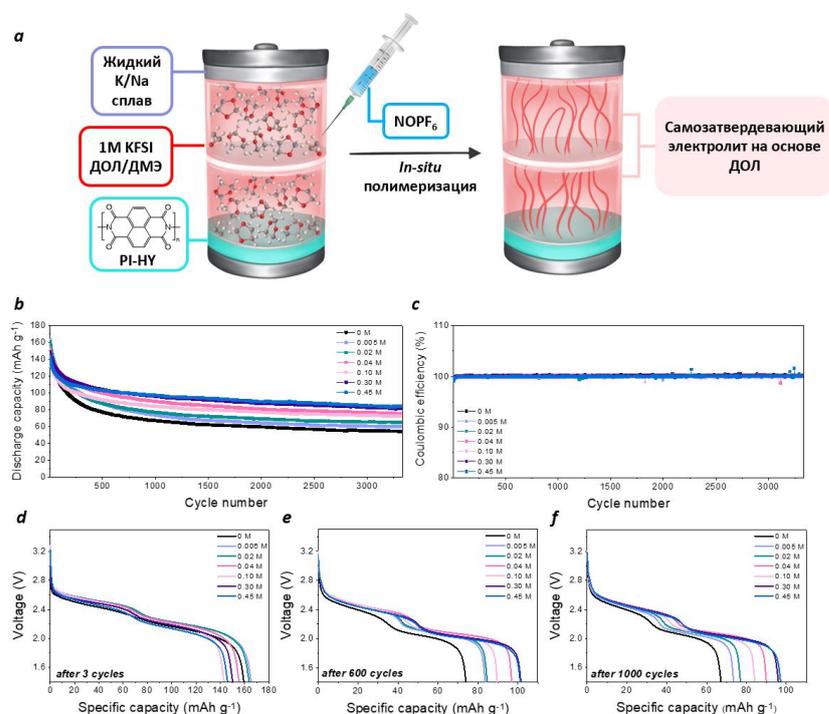


Рисунок 3 - Конфигурация и электрохимические характеристики калий-органического аккумулятора с самозатвердевающим электролитом

Таким образом, в работе предложены три новых и комплементарных подхода к обеспечению эксплуатационной стабильности органических аккумуляторов с жидкометаллическим K/Na анодом. Модификация медного токосъёмника оксидными покрытиями, формирование защитного SEI на поверхности металлического сплава и разработка самозатвердевающего электролита позволили достичь рекордной стабильности (>3 000 заряд-разрядных циклов) в калий-ионных аккумуляторах с органическим катодом.

По результатам исследований опубликованы две статьи в международных журналах первого квартиля и получен патент на изобретение [4-6].

Цитируемые источники

1. Desai, A. V., Morris, R. E., Armstrong, A. R. Advances in organic anode materials for Na-/K-ion rechargeable batteries. 2020, *ChemSusChem*, 13(18), 4866-4884.
2. Peng, Z., Song, J., Huai, L., Jia, H., Xiao, B., Zou, L., Zhang, J. G. Enhanced stability of Li metal anodes by synergetic control of nucleation and the solid electrolyte interphase. 2019, *Advanced Energy Materials*, 9(42), 1901764.
3. Xue, L., Gao, H., Zhou, W., Xin, S., Park, K., Li, Y., Goodenough, J. B. Liquid K-Na Alloy Anode Enables Dendrite-Free Potassium Batteries. 2016, *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(43), 9608-9612.
4. Shchurik, E. V., Zhidkov, I. S., Dremova, N. N., Mumyatov, A. V., Kraevaya, O. A., Troshin, P. A., Aldoshin, S. M. Liquid K/Na Alloy on Metal Oxide-Coated Cu: A Promising Anode for Organic Potassium Batteries. 2025, *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(5), 2310-2316.
5. Щурик Е. В., Мумятов А. В., Краевая О. А., Трошин П. А. "Анод на основе калий-натриевого сплава с защитной органической пленкой, способ его получения и его применение в химических источниках тока", патент РФ № 2856056.
6. Shchurik, E. V., Baluda, Y., Kraevaya, O. A., Aldoshin, S. M., Troshin, P. A. Exploring 1, 3-dioxolane polymerization initiated by NOPF₆: a universal approach to self-solidifying electrolytes for high-capacity retention potassium batteries. 2025, *Sustainable Energy & Fuels*, 9(8), 2072-2078.

Тезисы на международные конференции

1. Elena V. Shchurik, Alexander V. Mumyatov, Olga A. Kraevaya, Pavel A. Troshin «Improved Cyclic Stability of Polyimide Battery with Liquid Na/K Alloy Anode»// Abstracts of the 7th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2023). October 31-November 3, 2023/Jeju, Korea - P. 448.
2. Elena V. Shchurik, Guzaliya R. Baymuratova, Alexander V. Mumyatov, Yuriy I. Baluda, Olga Kraevaya, Pavel A. Troshin «Born Liquid to Live Solid: In Situ Polymerizable Electrolytes Enable Stable Operation of Metal-Ion Batteries with Organic Cathodes»// Abstracts of the 8th International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2025). November 25–28, 2025, Jeju, Korea. - P. 17.