

金属钾负极研究进展

李明^{1,2}, 赵乾乾¹, 刘艺伟¹, 高存¹, 王岭^{1,2}

(1. 华北理工大学 化学工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 河北省环境光电催化材料重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 金属钾由于具有较高的理论比容量、较低的电极电势以及低廉的成本等优点, 用作电池负极近年来受到研究人员的广泛关注。然而, 在电池循环过程中, 金属钾与电解液间的界面副反应、不可控的枝晶生长以及体积波动等问题严重地阻碍了金属钾电池的发展。针对上述问题, 研究人员提出了各种改进策略, 如负极结构化设计、人工 SEI 界面修饰、电解质优化等。文章对近年来金属钾负极研究情况进行了简要的分析与总结, 以期为金属钾电池的设计与开发提供参考。

关键词: 金属钾; 电池负极; SEI 界面; 电解质

中图分类号: TQ152; TM912 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2021)06-0042-08

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2021.06.008

Recent Research on the Potassium Metal Anode

LI Ming^{1,2}, ZHAO Qian-qian¹, LIU Yi-wei¹, GAO Cun¹, WANG Ling^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. Key Laboratory of Photocatalytic and Electrocatalytic Materials for Environment of Hebei Province, Tangshan 063210, China)

Abstract: Potassium metal being used as battery anode has attracted considerable attention in recent years due to its high theoretical capacity, low electrode potential and low cost. However, the interface side reactions between potassium metal and electrolyte, uncontrollable dendrite growth, and volume fluctuations during the plating/stripping process have severely hindered the development of potassium metal batteries. To solve the above problems, various methods have been put forward, such as anode structuralization, artificial SEI interface and electrolyte optimization. In this paper, a brief analysis and summary are given about the research on potassium metal anode in recent years, which is expected to offer some references for its design and development.

Key Words: potassium metal; battery anode; SEI interface; electrolyte

由于现代工业的迅猛发展, 人们对储能系统的需求与日俱增。长期以来, 基于碱金属负极的可充电电池一直被认为是满足高能量密度储能需求的极具吸引力的储能系统^[1]。其中锂离子

电池(LIB)由于其具有高理论能量密度最先受到科研人员的关注。然而锂资源的严重稀缺限制了锂二次电池在储能方面的大规模应用和长期发展^[2]。由于金属钠价格低廉且含量丰富, 钠离

基金项目: 河北省自然科学基金(B2018209220)

作者简介: 李明(1981—), 男, 河南三门峡人, 副教授, 博士, 主要从事计算化学和电化学研究。

子电池(NIB)的开发取得了很大进展。然而,钾离子电池(PIB)能在更高的工作电压下运行,同时其能量密度也接近于LIB,与NIB相比具有更高的能量密度;并且根据Okoshi^[3]等人的研究可知,钾电解质表现出比锂和钠电解质更高的电导率;而且金属钾资源更加丰富,可以大量从海水中提取获得。金属钾电池的高能量密度和低成本特点,使其具有重要的研究价值与开发潜力,近年来逐渐受到研究人员的关注^[4]。

1 金属钾电池简介

1.1 金属钾电池的工作原理

金属钾电池是指以金属钾代替传统负极材料(例如碳)的二次电池^[5]。相较而言,它具有更高的能量密度,同时可承受更高的工作电压。金属钾电池的工作原理如图1所示。在充电过程中,钾离子会从正极运动到负极被还原为钾并沉积在负极表面;在放电过程中,钾在负极一侧被氧化为钾离子,重新嵌入正极一侧,如此循环往复^[6]。

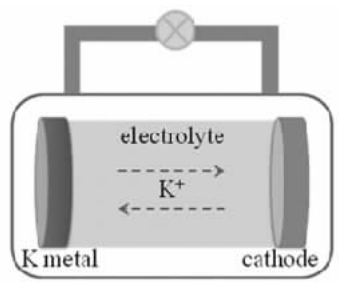


图1 金属钾电池工作原理示意图

1.2 金属钾作为电池负极存在的问题

金属钾作为电池负极存在问题的示意图^[7]如图2所示。

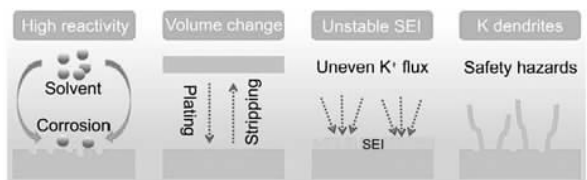


图2 金属钾作为电池负极存在问题示意图

第一,钾的高反应活性。钾比锂(钠)的活性更高,极易与电解液发生副反应,造成电池初始库仑效率相对较低。此外,金属钾对氧气

(O₂)和水(H₂O)极为敏感,它与空气和水蒸气的固有反应性是它作为负极的一大弊端。另外,电池拆卸后任何转移的操作都会增加环境暴露的风险。同时钾的低熔点也加剧了样品制备的难度,进一步限制了循环后电极的处理。

第二,钾的摩尔体积较大(45.68 cm³/mol),在沉积/溶解过程中会发生大体积膨胀,甚至造成电极粉碎。钾的晶格参数比锂的晶格参数大34%(0.533 nm对0.351 nm),其每库仑电荷电镀/剥离的金属膜膨胀/收缩相对更多。钾的低熔点(64℃)决定其在室温下体积和表面积易于自扩散,使其在拉伸和剪切应力下快速变形。持续的副反应将进一步增加电解液的消耗,使电解液在循环一定圈数后干涸,极化急剧增加,电极容量迅速下降。

第三,脆弱的SEI膜。金属钾与电解液间的天然SEI膜通常是不稳定的、粗糙的、脆弱的,在大体积膨胀和应力作用下会不断地发生破裂和修复,持续消耗活性钾和电解液,导致电池的快速失效^[8]。

第四,不可控的枝晶生长。原生SEI膜的不稳定性和电极本身的不平整性,往往导致电荷分布不均,引起不均匀的钾沉积和枝晶生长^[9]。枝晶会刺穿隔膜和正极直接接触,引发一系列安全问题(电池内部短路或热失控)。另外,循环过程中“死钾”的产生,会增加界面阻抗,影响金属钾电池的正常运行。

2 金属钾负极改性的研究方法

上述问题限制了金属钾电池的发展。经过研究者们对金属锂和金属钠负极大量的研究,人们对碱金属负极有了较全面的认知,这为探究金属钾负极反应机理以及对其进行修饰改性等工作奠定了基础^[10-11]。目前,科研人员已经针对金属钾负极提出并尝试了一系列有效的修饰改性策略,主要包括以下几种:金属钾负极结构化设计、人工SEI界面修饰、电解质优化、钠钾合金负极应用等。

2.1 金属钾负极结构化设计

金属钾的“无宿主”性质(没有类似于Cu箔的负极集流体,沉积/溶解过程在空间上存在

不可控性)以及液体电解质腐蚀和负极体积膨胀效应会引起界面不稳定。因此,以导电骨架作为基体对金属钾负极进行结构化设计是一种具有独特优势的改性方法^[12]。三维导电框架可以有效减小局部电流密度,抑制钾枝晶的生长,更重要的是,它可以限制金属钾负极在循环过程中体积的无限膨胀。目前常用的基体主要是金属基的集流体^[13]和碳基的集流体^[14]。

铜基体虽然是金属锂的良好载体,但是却并不适合金属钾,铜箔几乎不会对熔融钾表现出润湿性。因此,在使用铜基体时,需要进行表面修饰以调节其表面能,使其拥有一层亲钾的表面结构^[15]。Liu 等^[16]介绍了一种 rGO@3D-Cu 复合钾基体,通过使用氧化石墨烯(rGO)对铜表面进行修饰,提高了铜基体的亲钾性,如图 3 所示。基体在润湿熔融钾的过程中可以释放金属离子,使 GO 所处环境发生改变,从而在部分氧化的 Cu 上诱导形成 rGO 纳米片的自堆叠。基于修饰的铜基体设计的钾负极在降低实际电流密度、减缓枝晶生长方面有明显效果。rGO@3D-Cu 对称电池表现出了优异的沉积/溶解性能,在 0.1~2 mA/cm² 电流密度下能够稳定循环,而采用空白铜基体的电池在 0.5 mA/cm² 电流下则会提早失效,并且在 20 次循环后明显观察到有钾枝晶生成。该工作通过对 3D-Cu 集流体进行表面修饰,使其亲钾性增强,实现了对金属钾的润湿,改变了金属钾的“无宿主”性质。

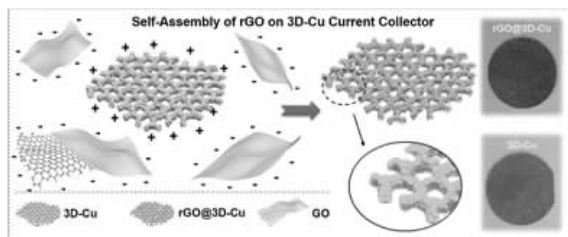


图 3 3D-Cu 上 rGO 的自组装过程

石墨一类的碳材料由于具有高比表面积、高导电性等特点被认为是理想的金属钾载体。并且,一些碳材料本身就具有亲钾性,不仅对金属钾表现出良好的润湿性,而且能够在一定程度上调节其成核势垒。相较而言,碳基体比金属基体更具优势以及研究价值。Qin 等^[17]利

用定向碳纳米管膜(ACM)作为熔融金属钾的基体设计了复合钾负极,如图 4 所示。ACM 基体的使用有效降低了局部电流,并缓解了体积膨胀。通过电化学测试可知,K-ACM 对称电池表示出无枝晶的形态,在 1 mA/cm² 下稳定循环长达 233 h。该工作利用 ACM 强大的毛细管结合力,轻松地将熔融钾限制在其中,ACM 碳骨架不仅为金属钾提供了大量的沉积位点,而且还为电荷转移提供了足够的电极/电解质接触面积。



图 4 熔融钾注入 ACM 形成 K-ACM 的示意图

Ye 等^[18]通过将金属钾镀入中空的氮掺杂碳的多面体/石墨烯(HNCP/G)中制成了三维钾负极(3D-K),然后在 3D-K 表面涂覆一层锡基固体电解质,构建了 Sn@3D-K 负极,如图 5 所示。与典型的钾负极相比,Sn@3D-K 负极可以显著降低界面电阻,提高 K⁺ 迁移率,减少副反应发生。同时,HNCP/G 作为一种化学稳定的导电主体可以较好地适应 Sn@3D-K 的体积膨胀/收缩。鉴于这些优点,对称 Sn@3D-K 电池表现出低过电位。当与普鲁士蓝(PB)/石墨烯正极搭配组装成全电池时,PB/Sn@3D-K 电池的平均放电平台为 4.02 V,表现出低至 0.01 V 的过电位和高达 147.2 mAh/g 的比容量,这是目前报道的 PB 基钾电池中性能最好的。该工作以化学稳定且导电的 HNCP/G 作为载体,有助于适应 Sn@3D-K 负极的体积膨胀/收缩,并确保其在循环过程中的结构完整性。

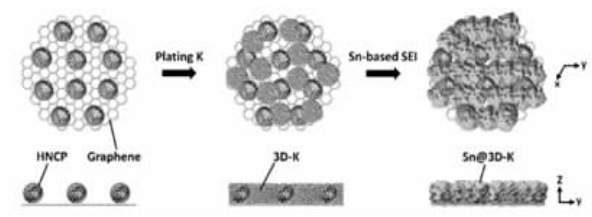


图 5 Sn@3D-K 制备过程示意图

2.2 人工 SEI 界面修饰

钾的电化学沉积是一种界面行为, 稳定的界面对于实现无枝晶的金属钾负极至关重要。由于金属钾与有机电解液反应产生的天然 SEI 膜易碎, 不能有效地抑制持续的副反应和枝晶的生长, 因此设计一种坚固且光滑的界面被认为是稳定金属钾负极的有效策略。界面改性的方法包括表面抛光、表面保护层修饰以及表面合金化等^[19]。

Gu 等^[20]利用电化学表面抛光技术使金属钾负极拥有超平坦和超光滑的表面, 该表面具有接近于原子级的金属光滑度, 有助于形成更薄、更均匀的 SEI 层。在 0.1 mA/cm^2 的电流密度、 0.02 mAh/cm^2 的沉积容量下, 组装的对称电池能够稳定循环 200 次。该工作是在适当的电解质中将钾负极上的 SEI 膜调整为具有交替的富无机和富有机混合多层结构, 该多层 SEI 结构具有刚性和弹性耦合的力学性能。

Wang 等^[21]将在电解液中浸泡过的碳纳米管(CNT)膜用于金属钾表面以充当表面保护层。当 CNT 膜与电解液中的钾接触时, 就会自发形成坚固的 SEI 层, 由此界面间复杂的副反应得以避免。并且 CNT 膜作为一种碳材料本身在一定程度上就能够充当金属钾的载体, 并将钾的沉积/溶解限制在其内部。同时, CNT 膜和金属钾之间强大的亲和力保障了 CNT 膜与金属钾负极之间高效的离子传输。经过基于 CNT 膜的人工保护层修饰, 金属钾负极能够以 20 mAh/cm^2 的超高沉积量进行无枝晶金属钾沉积。该工作是在 CNT 框架中引起瞬时的“疏钾—亲钾”转变, CNT 框架充当宿主介质, 将钾的沉积/溶解限制在其内。同时, CNT 膜牢固地固定在 K 箔的表面, 这种强亲和力促进了 CNT 膜和负极之间的离子传输, 从而消除了不均匀的钾沉积。

Yang 等^[22]在金属钾表面滴加汞使其与钾发生合金化反应, 使原位生成 K-Hg 人工保护层(图 6), 达到减少界面副反应的目的。金属钾和金属汞之间的合金化反应可以在室温下自发进行, 在金属钾表面滴加汞滴一段时间后, 合

金层就会覆盖在负极表面。生成的保护层主要由 K_2Hg_7 , K_7Hg_{31} 以及金属钾组成。经过修饰, 钾沉积通过合金扩散的过程进行, 倾向于在合金层下沉积, 而不是在其表面上沉积, 因此有效调节了电解质/电极界面处的钾沉积行为。经过合金层保护, 负极表面反应活性降低, 界面副反应得到遏制, 减少了负极和电解液的消耗, 保证了界面处 K^+ 的快速传输。

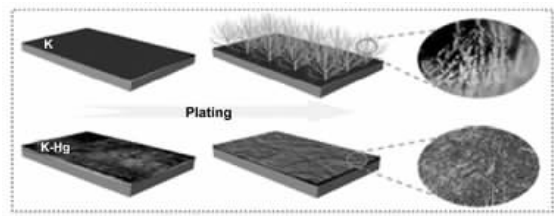


图 6 K 在 K 箔和 K-Hg 上的沉积过程

虽然人工 SEI 层可以有效抑制副反应的发生, 但由于反应时间、浓度、温度和溶液的种类等诸多因素的影响, 在电解液中构造人工 SEI 膜时很难实现精确调控, 因此其研究尚未成熟。

2.3 电解质优化

2.3.1 液态电解质优化

电解液的组成包括溶质钾盐、有机溶剂以及一些添加剂。钾盐的选择对离子导电性有明显的影响, 而且金属钾与有机溶剂的反应会导致金属钾的消耗和电解液干涸, 因此, 通过引入添加剂、选取合适的溶剂或者使用多功能钾盐等方式优化电解液来调节负极/电解液界面的行为是未来研究的方向。

Wang 等^[23]以双氟磺酰亚胺钾(KFSI)作为钾盐, 配制了 $1 \text{ M KFSI/EC} + \text{DEC}$ 电解液(图 7), 并在同一溶剂体系中使用六氟磷酸钾(KPF_6)作为钾盐来进行对比。对称电池恒电流循环测试结果表明, 使用 $1 \text{ M KFSI/EC} + \text{DEC}$ 电解液的对称电池能够稳定循环 100 圈, 即使在 5 mA/cm^2 下也能提供稳定的沉积/溶解曲线, 而使用 $0.8 \text{ M KPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液的对称电池, 只循环了几圈就发生了短路。通过对比说明, 相对于 KPF_6 来说, KFSI 作为钾盐可以有效地抑制金属钾枝晶的生长, 从而提高金属钾负极的稳定性和倍率性能。 1 M KF

SI/EC+DEC 电解液体系中的钾盐有助于形成稳定的 SEI 层,并支持钾离子的离子扩散/去溶剂化。此研究者在分析使用不同钾盐形成 SEI 层的成分差异时发现,当使用 KPF₆ 时,有机成分占主导地位;而使用 KFSI 时,无机盐的占比较高。与有机物相比,无机盐具有更好的机械强度,可以适应较大的体积波动。

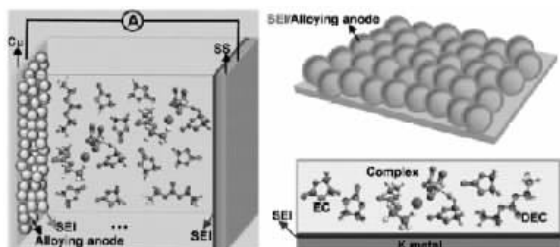


图 7 使用 1M KFSI/EC+DEC 在金属钾和合金负极上形成 SEI 层的过程

离子液体具有范围较大的电压区间、较低的饱和蒸气压、不可燃性以及良好的导电性,是作为金属钾电池电解质的理想选择。离子液体对于枝晶的抑制作用已经在金属锂/钠电池中得到证实。Sun 等^[24]尝试将一种 AlCl₃/1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物([EMIm]Cl)作为离子液体电解质,其中以二氯化乙基铝(EtAlCl₂)和 KFSI 为添加剂,该电解质简称为 K-Cl-IL。该电解液的电导率可以达到 13.1 mS/cm,能够保证钾离子的快速传输。以该电解液组装的对称电池能够循环大约 200 圈,同时在与普鲁士蓝正极相配的全电池中展现出高的容量保持率(89%)以及 99.9% 的库仑效率。该工作通过改进得到的包含 K, Al, F 和 Cl 类物质的坚固钝化层有助于金属钾电池的高循环稳定性。K-Cl-IL 电解质为高安全性、高能量/功率密度和长寿命的金属钾电池走向实际应用开辟了新的道路。

2.3.2 固态电解质研究

在电解液优化方面,考虑到金属钾具有极高的化学反应活性,性能优异的电解液体系仍有待进一步开发。但是固态或聚合物电解质也是未来金属钾电池的重要研究方向。

固态电解质(SSE)的机械强度较高,可以

有效避免树枝状晶体引起的短路^[25];同时具有宽阔的电化学稳定窗口,可以与高压正极材料结合发展高容量电池^[26]。而且,固态电解质的不可燃性可保证电池的安全,避免爆炸和起火的发生。但是,固态电解质的使用需要克服离子电导率低和负极/电解质界面接触差的问题^[27]。

Yuan^[28]和他的同事制备了一种室温下 K⁺ 电导率高达 5.0×10^{-2} S/cm 的 K₂Fe₄O₇ 固态超离子导体,并将其作为固态金属钾电池的电解质使用。无序的 K⁺ 填充在 K₂Fe₄O₇ 的 3D 通道中以实现电荷平衡,并可实现离子的超快速传输。重要的是,该固态电解质对金属钾电化学性质稳定,电化学窗口(5 V)较宽(vs. K⁺/K)。电化学测试结果表明,基于 K₂Fe₄O₇ 固态电解质的全固态金属钾电池在室温下显示出优异的倍率能力和良好的循环性能。该工作主要通过改变固态电解质的结构进行调控, K₂Fe₄O₇ 的框架由具有共享顶点和边缘的 FeO₆ 八面体以及 FeO₄ 四面体单元组成,能够使许多高速移动的钾离子快速通过。

2.3.3 聚合物电解质研究

聚合物电解质是一种介于液态电解质和固态电解质之间的电解质,它不仅具有液态电解质的高离子电导率,还具有固态电解质一定的机械强度。Fei 等^[29]设计了一种用于金属钾电池的 KFSI-聚碳酸亚丙酯(PPC)聚合物固态电解质。该聚合物是通过简单地将纤维素无纺布膜浸入含有 PPC 和 KFSI 的四氢呋喃溶液中而制得的,电化学窗口高达 4.15 V(vs. K⁺/K),在室温下 K⁺ 电导率为 1.36×10^{-5} S/cm。基于茈四甲酸二酐正极和固态聚合物电解质的全固态钾电池能够提供 2.3 V 的平均放电电压,在 10 mA/g 时提供 118 mAh/g 的高初始容量,循环性能稳定,具有良好的商业前景。该工作所采用的纤维素无纺布膜包含随机分布的粗纤维(平均直径约为 20 μm),这些纤维通过相互缠绕和互锁形成连续而坚韧的骨架,因此它们有足够的机械强度支撑固态电解质。此外,纤维网格内部有相互连接的孔,能够承载足

够量的固态电解质, 因此能够很好地抵制枝晶的穿透。

2.4 钠钾合金负极应用

与固态金属电极相比, 液态金属或液态合金由于具有流动性可以从本质上解决枝晶问题, 并且可以保障良好的界面接触。同时液相中更快的质量传输有助于提高传质动力学, 使得液态金属负极适合应用于高功率电池。对于液态合金负极的研究主要集中于钠钾合金 (Na-K alloy), Na-K 合金极为活泼、稳定性较差, 对储存器件有较高的要求, 仍需进一步探索。

Xue 等^[30]首次提出了一种液态 Na-K 合金作为金属负极。Na-K 合金在室温下呈液态, 当 Na 含量处于 9.2~58.2 wt% 的范围时, 金属钠可以在室温下与金属钾自发反应形成液态合金。从理论上讲, 固态枝晶不会在液态合金负极上形成, 因此, 当使用液态 Na-K 合金代替纯钾作负极时, 可以避免枝晶生长。

Zhang 等^[31]以一种石墨插层化合物 (GIC) 骨架作为液态 Na-K 合金的载体 (图 8) 构建了 NaK-G-C (NaK-GIC-carbon) 负极。GIC 高的石墨化程度令其在室温下就对 Na-K 合金表现出优异的润湿性。Na-K 合金在负极/电解质界面与在固态金属负极 (钠/钾) 表面的电化学反应存在差异, 这是因为共晶熔合可将晶体钠和钾转变为非晶态合金, 从而解决枝晶问题。该工作在 GIC 框架的电子快速传输以及液态 Na-K 合金的自愈合能力的协同效应下获得了一个稳定无枝晶且具有极高倍率性能的金属负极。

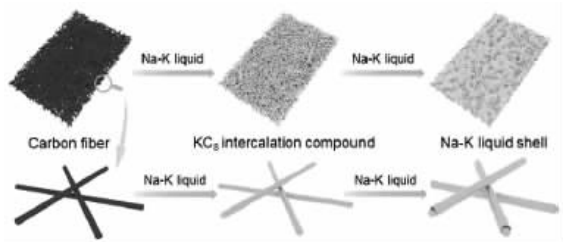


图 8 NaK-G-C 电极制备示意图
以及 GIC 框架的形成

3 总结与展望

金属钾电池因其具有资源丰富、价格低廉、能量密度高等优点, 在电化学储能系统中具有广阔的应用前景。虽然钾离子电池目前还不能应用于实际, 这是因为金属钾比钠和锂更加活泼, 问题更难解决, 但是对钾负极进行研究能够为现在主流的锂离子电池、钠离子电池的应用过程中存在的问题提供解决思路。目前, 金属钾电池的研究仍处于起步阶段, 许多挑战亟待面对。其中最大的挑战是金属钾负极界面副反应与枝晶生长的问题。金属钾负极的界面稳定性直接影响电池的循环寿命和库伦效率, 因此, 构建稳定的金属钾负极界面对于开发设计新型高能量密度金属钾电池有着至关重要的意义。虽然现阶段对于金属钾负极的研究取得了一定的进展, 但由于金属钾负极储存制备困难, 针对金属钾负极的研究还缺乏系统性以及更可靠的理论支撑, 其改性工作也存在诸多不足, 需要研究人员结合现代分析测试技术及表界面工程进行系统的开发与设计。

参考文献:

- [1] CHOI S H, LEE S J, YOO D J, et al. Marginal magnesium doping for high-performance lithium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9 (41):1902278.
- [2] CHI S S, QI X G, HU Y S, et al. 3D flexible carbon felt host for highly stable sodium metal anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(15):1702764.
- [3] OKOSHI M, YAMADA Y, KOMABA S, et al. Theoretical analysis of interactions between potassium ions and organic electrolyte solvents: a comparison with lithium, sodium, and magnesium ions [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(2):A54 - A60.
- [4] LI Y Q, ZHANG L Y, LIU S F, et al. Original growth mechanism for ultra-stable

- dendrite-free potassium metal electrode [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 367 – 375.
- [5] LIU L Y, LIN Z F, CHANE-CHING J Y, et al. 3D rGO aerogel with superior electrochemical performance for K-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 306 – 313.
- [6] 李文挺, 安胜利, 邱新平. 钾离子电池关键材料的研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2018, 35(3): 6 – 16.
- [7] WEI C L, TAO Y, FEI H F, et al. Recent advances and perspectives in stable and dendrite-free potassium metal anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 206 – 227.
- [8] TANG X, ZHOU D, LI P, et al. Mxene-based dendrite-free potassium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1906739.
- [9] PARK J, LEE J, HILMYALFARUQI M, et al. Initial investigation and evaluation of potassium metal as an anode for rechargeable potassium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 16718 – 16737.
- [10] AURBACH D, ZINIGRAD E, COHEN Y, et al. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3–4): 405 – 416.
- [11] XIAO N, WILLIAM D M, WU Y Y. Reversible dendrite-free potassium plating and stripping electrochemistry for potassium secondary batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 139(28): 9475 – 9478.
- [12] ZHAO X X, CHEN F J, LIU J Q, et al. Enhanced surface binding energy regulates uniform potassium deposition for stable potassium metal anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 11: 5671 – 5678.
- [13] WANG Y Y, WANG Z J, LEI D N, et al. Spherical Li deposited inside 3D Cu skeleton as anode with ultrastable performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(24): 20244 – 20249.
- [14] YUE X Y, LI X L, WANG W W, et al. Wettable carbon felt framework for high loading Li-metal composite anode [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 257 – 266.
- [15] LIU P C, MITLIN D. Emerging potassium metal anodes: perspectives on control of the electrochemical interfaces [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(6): 1161 – 1175.
- [16] LIU P C, WANG Y X, GU Q L, et al. Dendrite-free potassium metal anodes in a carbonate electrolyte [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): 1906735.
- [17] QIN L, LEI Y, WANG H W, et al. Capillary encapsulation of metallic potassium in aligned carbon nanotubes for use as stable potassium metal anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(29): 1901427.
- [18] YE M, HWANG J Y, SUN Y K. A 4 V class potassium metal battery with extremely low overpotential [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9306 – 9314.
- [19] HU K L, QIN L, ZHANG S W, et al. Building a reactive armor using S-doped graphene for protecting potassium metal anodes from oxygen crossover in K-O₂ Batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1788 – 1793.
- [20] GU Y, WANG W W, LI Y J, et al. Designable ultra-smooth ultra-thin solid-electrolyte interphases of three alkali metal anodes [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1339.

- [21] WANG H W, HU J Y, DONG J H, et al. Artificial solid-electrolyte interphase enabled high-capacity and stable cycling potassium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(43):1902697.
- [22] YANG Q, DING Y, HE G. An amalgam route to stabilize potassium metal anodes over a wide temperature range[J]. *Chemical Communications (Cambridge)*, 2020, 56(24):3512–3515.
- [23] WANG H, YU D D, WANG X, et al. Electrolyte chemistry enables simultaneous stabilization of potassium metal and alloying anode for potassium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46):16451–16455.
- [24] SUN H, LIANG P, ZHU G Z, et al. A high-performance potassium metal battery using safe ionic liquid electrolyte[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(45):27847–27853.
- [25] HAO X G, ZHAO Q, SU S M, et al. Constructing multifunctional interphase between $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ and Li metal by magnetron sputtering for highly stable solid-state lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(34):1901604.
- [26] LU Y, ALONSO J A, YI Q, et al. A high-performance monolithic solid-state sodium battery with Ca^{2+} doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(28):1901205.
- [27] LANG J L, JIN Y, LIU K, et al. High-purity electrolytic lithium obtained from low-purity sources using solid electrolyte [J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3(5):386–390.
- [28] YUAN H M, LI H, ZHANG T S, et al. A $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ superionic conductor for all-solid-state potassium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18):8413–8418.
- [29] FEI H F, LIU Y N, AN Y L, et al. Stable all-solid-state potassium battery operating at room temperature with a composite polymer electrolyte and a sustainable organic cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 399:294–298.
- [30] XUE L G, ZHOU W D, XIN S, et al. Room-temperature liquid Na-K anode membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(43):14184–14187.
- [31] ZHANG L Y, PENG S S, DING Y, et al. Graphite intercalation compound associated with liquid Na-K towards ultra-stable and high-capacity alkali metal anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6):1989–1998.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第15页)

- [9] 陶晔,龚永智,李武龙. 基于改进过电流保护时间电流特性的保护配合优化[J]. *自动化技术与应用*, 2020, 39(9):92–96.
- [10] 王越明,王朋,于雁南,等. 大工程背景下的《电力系统继电保护》课程教学改革[J]. *价值工程*, 2016(1):204–205.
- [11] 于军. 基于 Multisim 9 的三相电路教学的研究[J]. *吉林化工学院学报*, 2009(5):25–28.
- [12] 曾礼光,陆巍岩. 基于 Multisim 电力线路过流保护仿真实验的设计[J]. *广西教育*, 2015(15):187–189.
- [13] 来寅龙. 继电保护装置过流保护设计研究[J]. *能源与节能*, 2020(10):112–113.

(责任编辑:李秀荣)