



แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน: เทคโนโลยีกักเก็บพลังงานทางเลือกใหม่ ที่ใช้วัตถุดิบภายในประเทศ

Potassium-ion Batteries: An Alternative Energy Storage Technology from Domestic Mineral Resources

ณัฐฐา ไชยโพธิ์¹ ภัทธารภรณ์ คำเกตุ¹ สุพิชญา ลอองเงิน¹ กานต์ดนัย มณีวงษ์² สุรัตน์ดาวัลย์ ศรีชาติ² นวัตกรรม สืบสำราญ¹
อารัญญาภรณ์ นิตยาชิต¹ ถิรเดช กุลเชมรังสี¹ กุลธิดา บรรพทร¹ อีรณีย์ พูลเพิ่ม² ภรจิรา พันหินลาด¹ และ นงลักษณ์ มีทอง^{1, 3*}

¹หลักสูตรวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

³สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

Nattha Chaiyapo¹ Patharaporn Khamket¹ Supichaya Laoongoen¹ Kandana Maneewong² Suratdawan Srichat²
Nawatakorn Subsamran¹ Areeyaporn Nittayachit¹ Thiradet Kunkhemarangsri¹ Kulthida Bunthorn¹
Theeradon Poolperm² Pornjira Phuenhinlad¹ and Nonglak Meethong^{1, 3*}

¹Materials Science and Nanotechnology Program, Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

³Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy, Khon Kaen University, Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

*Corresponding Author, E-mail: nonmee@kku.ac.th

Received: 5 January 2021 | Revised: 25 July 2021 | Accepted: 30 August 2021

บทคัดย่อ

แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนเป็นอีกหนึ่งเทคโนโลยีกักเก็บพลังงานที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากการนำไอออนในสารอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้า และความหนาแน่นพลังงานสูง มีความปลอดภัย และราคาถูก แต่การศึกษาเกี่ยวกับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนยังอยู่ในขั้นต้นของการศึกษาวิจัยเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่มีการใช้งานเชิงพาณิชย์แล้ว ดังนั้นการทำความเข้าใจส่วนประกอบและหลักการทำงานที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนจึงเป็นสิ่งสำคัญเพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงและแก้ปัญหาให้แบตเตอรี่ชนิดนี้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น และขอเชิญชวนผู้อ่านแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ บทความนี้ นำเสนอข้อมูลที่เป็นปัจจุบันเกี่ยวกับส่วนประกอบต่าง ๆ ที่สำคัญ ทั้งวัสดุสำหรับขั้วไฟฟ้าแคโทด ขั้วไฟฟ้าแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ รวมถึงความท้าทายในการพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนให้เหมาะสมกับการใช้งานเชิงพาณิชย์ในอนาคต

ABSTRACT

Potassium-ion batteries (KIBs) have attracted considerable interest for use as alternative energy storage systems due to their fast ionic conductivity, high operating voltage, low flammability, low cost, and high energy density. However, the research on KIBs is still in its infancy compared with the commercialized Lithium-ion batteries (LIBs). Therefore, it is very essential for battery researchers to understand effects of each component and charge storage mechanisms in electrode materials for further developments of high performance KIBs. This will enable KIBs to become the alternative energy storage technology to compensate limitations of LIBs in the future. In this review, we summarize recent research on the important issues of electrode materials, electrolytes and challenges facing of KIBs technology for commercialization.

คำสำคัญ: แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน วัสดุสำหรับขั้วไฟฟ้า อิเล็กโทรไลต์

Keyword: Potassium-ion battery, Electrode materials, Electrolytes

1. บทนำ

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนถือเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาประเทศทั้งในด้านการกักเก็บพลังงานจากแหล่งผลิตไฟฟ้าต่าง ๆ และการพัฒนาอุตสาหกรรมยานยนต์สมัยใหม่ อย่างไรก็ตาม วัสดุหลักที่นำมาใช้ผลิตแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนมีปริมาณที่จำกัดและมีอยู่ในบางประเทศเท่านั้น การหาวัสดุอื่นเพื่อทดแทนการใช้ลิเทียม จึงเป็นทางเลือกที่ดีในการพัฒนาระบบกักเก็บพลังงานชนิดใหม่ที่สามารถหาวัสดุได้ภายในประเทศ

แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน (KIB) เป็นหนึ่งในเทคโนโลยีที่น่าสนใจ เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งแร่โพแทช (Potash) ที่มีความสมบูรณ์ และค่อนข้างใหญ่ ซึ่งคาดว่าจะมีปริมาณสำรองแร่โพแทชประมาณ 407,000 ล้านตัน (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2559) นอกจากนี้จะมีส่วนสำคัญต่อภาคการเกษตรในการผลิตปุ๋ยแล้ว ยังมีศักยภาพในการพัฒนาเป็นวัสดุขั้นสูงสำหรับแบตเตอรี่ชนิดใหม่แห่งอนาคตอีกด้วย

แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน (KIB) ถูกประดิษฐ์เป็นต้นแบบครั้งแรกในปีพ.ศ. 2547 โดย Ali Eftekhari ใช้โลหะโพแทสเซียมเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด วัสดุแคโทด คือ ปรัสเซียนบลู (Prussian blue) และ อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบจาก KBF_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในตัวละลายอินทรีย์ ethylene carbonate และ ethyl methyl carbonate (EC/EMC) (Eftekhari, 2004) ให้ประสิทธิภาพการใช้งานที่ดี และมีอายุการใช้งานกว่า 500 รอบ จึงทำให้ปรัสเซียนบลูเป็นที่สนใจมากขึ้น และถูกพัฒนาเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับใช้งานในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนและโซเดียมไอออนด้วย ต่อมาในปี พ.ศ. 2548

มีการจดสิทธิบัตรเรื่องประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ชนิดโพแทสเซียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (KPF_6) สำหรับใช้ในแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน (Li and Oyama, 2005) หลังจากนั้น การวิจัยเรื่องนี้ซบเซาไปหลายปี เนื่องจากความกังวลเรื่องความปลอดภัยของการใช้โพแทสเซียม ในขณะที่แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (LIBs) และโซเดียมไอออน (SIBs) ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้น แต่ในปี พ.ศ. 2557 จำนวนงานวิจัยที่ตีพิมพ์เกี่ยวกับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (รูปที่ 1) โดยเฉพาะการศึกษาวัสดุชนิดต่าง ๆ สำหรับขั้วไฟฟ้า

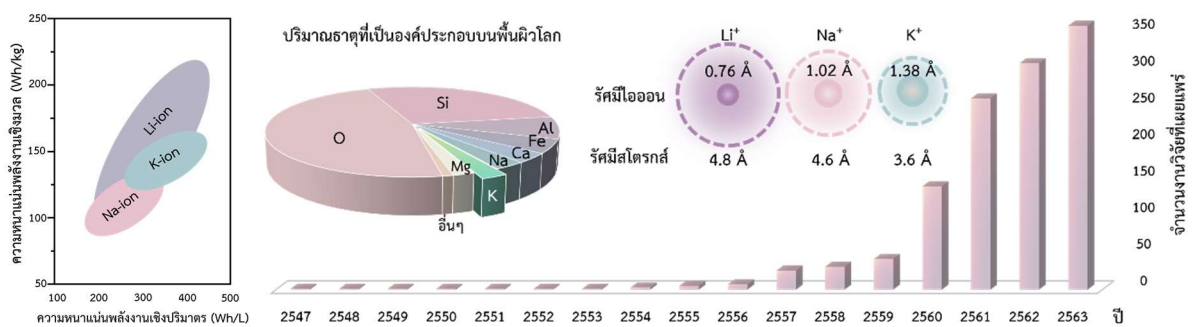
แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนมีข้อได้เปรียบหลายประการเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนและโซเดียมไอออน เช่น แหล่งแร่โพแทชที่มีอยู่ทั่วพื้นที่ของโลกจึงมีราคาถูก ความต่างศักย์รีดักชันมาตรฐานของโพแทสเซียมต่ำ (-2.963 โวลต์) ส่งผลให้แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนมีความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) สูงกว่าแบตเตอรี่โซเดียมไอออน และสามารถใส่แกรไฟต์ (graphite) เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดได้ โดยที่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของแกรไฟต์ที่ได้ใกล้เคียงกับความจุไฟฟ้าทางทฤษฎี (ประมาณ 279 mAh g^{-1}) (Zhang et al., 2018) นอกจากนี้ โพแทสเซียมยังไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นโลหะผสมกับอะลูมิเนียม จึงสามารถใช้อะลูมิเนียมเป็นตัวรับกระแสได้ทั้งสองขั้ว (Rajagopalan et al., 2020) จึงทำให้มีต้นทุนในการผลิตเซลล์แบตเตอรี่ที่ต่ำกว่าแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนซึ่งต้องใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรับกระแสสำหรับขั้วแอโนด

นอกจากนี้ โพแทสเซียมมีรัศมีสโตรกส์ที่เล็กที่สุดเมื่อเทียบกับลิเทียมและโซเดียม จึงมีความสามารถในการเคลื่อนที่

ของไอออนในตัวทำละลายสูงกว่าลิเทียมและโซเดียม และมีพลังงานดีโซลเวชัน (desolvation energy) ในอิเล็กโทรไลต์ต่ำ ทำให้มีค่าการนำไอออนในอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลว (liquid-based electrolytes) สูง อย่างไรก็ตาม โพลีเมอร์ไอออนยังมีข้อจำกัดที่สำคัญ คือ การมีรัศมีไอออนที่ใหญ่ถึง 0.138 นาโนเมตร ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าที่ถูกใช้งานได้ดีในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนไม่สามารถประจุโพลีเมอร์ไอออนได้ ความจุไฟฟ้าจำเพาะจึงต่ำลง และยังส่งผลให้โครงสร้างวัสดุขั้วไฟฟ้าเสียหายได้ง่ายเมื่อเกิดการแทรกตัวในขณะอัดประจุและเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างขณะคายประจุ ทำให้อายุการใช้งาน (cycle life) สั้น นอกจากนี้ ประสิทธิภาพการใช้งานที่อัตรากระแสต่าง ๆ (rate capability) ต่ำ และบางครั้งไม่ตอบสนองต่อปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

จากการรวบรวมข้อมูล ชี้ให้เห็นว่า ส่วนประกอบต่าง ๆ สำหรับแบตเตอรี่ชนิดโพลีเมอร์ไอออนได้ถูกศึกษาอย่าง

หลากหลาย ซึ่งต่างมีข้อดีและข้อด้อยที่แตกต่างกัน และยังมีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าต่ำ และสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ส่งผลต่อความปลอดภัยในการใช้งาน ดังนั้น การเข้าใจโครงสร้างและสมบัติของวัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบภายใต้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สภาวะการใช้งานแตกต่างกัน จึงมีความสำคัญอย่างมาก บทความนี้ได้รวบรวมข้อมูลที่เป็นปัจจุบันของการวิจัยและพัฒนาวัสดุสำหรับขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ รวมถึง ความท้าทายในการพัฒนาส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดโพลีเมอร์ไอออน ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการต่อยอดความรู้ เพื่อเป็นทางเลือกในการผลิตแบตเตอรี่จากวัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศ ให้มีประสิทธิภาพสูงเพียงพอต่อการใช้งานเชิงพาณิชย์ ซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับแร่ และลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศในอนาคต



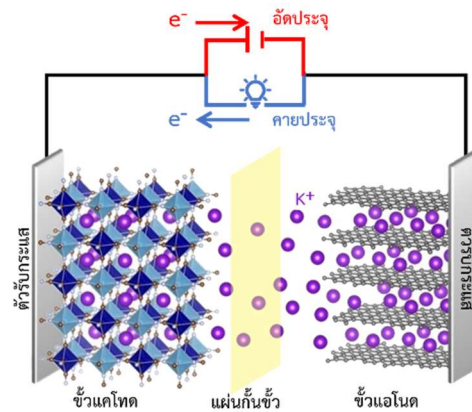
รูปที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบความหนาแน่นพลังงานระหว่างแบตเตอรี่โพลีเมอร์ไอออน ลิเทียมไอออนและโซเดียมไอออน เปรียบเทียบปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวโลก รัศมีไอออน รัศมีสโตรกส์ (Stroke's radius) ระหว่างโพลีเมอร์ลิเทียม และโซเดียม และจำนวนงานวิจัยที่เผยแพร่ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2547 ถึง พ.ศ. 2563

2. ส่วนประกอบและหลักการทำงาน

แบตเตอรี่ชนิดนี้ มีส่วนประกอบและหลักและหลักการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ดังแสดงในรูปที่ 2 กล่าวคือ ขณะอัดประจุ กระแสไฟฟ้าที่ประจุเข้าไปทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วบวก (แคโทด) ซึ่งทำให้โพลีเมอร์ไอออนไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุ แพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นขั้ว เข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของวัสดุขั้วลบ (แอโนด) ในขณะเดียวกัน อิเล็กตรอนจะไหลจากขั้วบวกไปสู่ขั้วลบผ่านวงจรภายนอก เพื่อให้เกิดความสมดุลของประจุ

ขณะใช้งาน (คายประจุ) ปฏิกิริยาเคมีในแบตเตอรี่สามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous reaction) โดยโพลีเมอร์ไอออนจะไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุขั้วแอโนด และจะแพร่กลับไปยังโครงสร้างของวัสดุขั้วแคโทดตามเดิม ทำให้ระบบเสถียรอีกครั้ง พร้อมกับอิเล็กตรอนที่ไหลผ่านวงจรภายนอก และให้พลังงานไฟฟ้ากับอุปกรณ์ไฟฟ้าที่เชื่อมต่อกับแบตเตอรี่ได้

เมื่อโพลีเมอร์ไอออนไหลออกจากขั้วแอโนดจนหมด ปฏิกิริยาจะสิ้นสุดลง (แบตเตอรี่หมด) จำเป็นต้องประจุไฟอีกครั้ง และเกิดเช่นนี้ต่อไปจนกว่าอายุการใช้งานแบตเตอรี่จะหมดไป

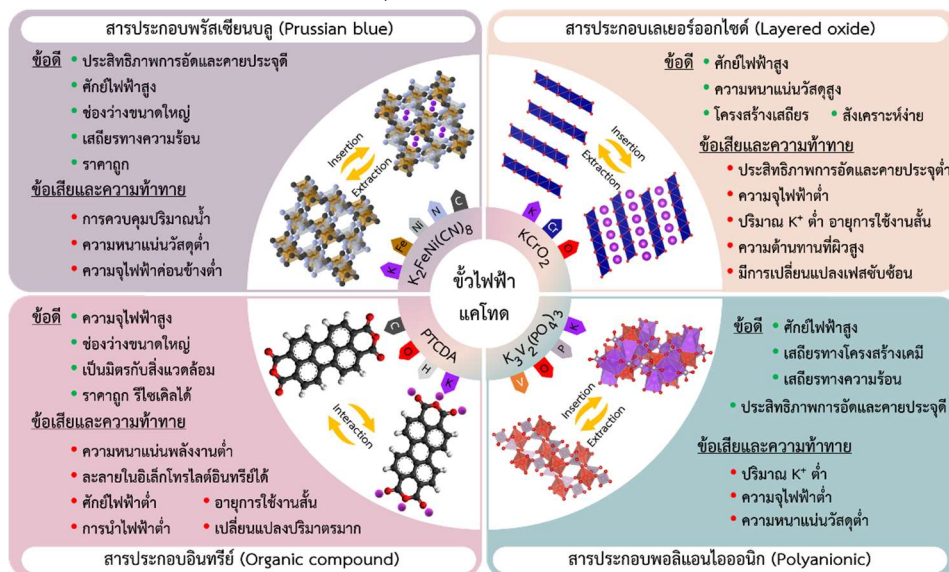


รูปที่ 2 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน (Rajagopalan, 2020)

3. วัสดุขั้วแคโทด

นอกจากวัสดุปรุสเซียนบลู ที่เป็นวัสดุดั้งเดิมสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนแล้ว ยังมีงานวิจัยอีกมากที่มุ่งเน้นไปที่โครงสร้างและสมบัติของสารประกอบโพแทสเซียมอื่นๆ เมื่อพิจารณาตามโครงสร้างและสมบัติของวัสดุสำหรับ

รองรับโพแทสเซียมไอออน สามารถแบ่งได้เป็น สารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ (Layered oxide) สารประกอบพอลิแอนไอออนิก (polyanionic) และสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งแต่ละสารประกอบแสดงประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แผนภาพสรุปคุณสมบัติของวัสดุต่าง ๆ สำหรับขั้วแคโทด

3.1 วัสดุปรุสเซียนบลู (Prussian blue analogue)

สารประกอบปรุสเซียนบลู (Prussian blue) มีสูตรโมเลกุลทั่วไป คือ $A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ โดยที่ A คือ โลหะอัลคาไล เช่น Li, Na, K และ M คือ โลหะทรานซิชัน เช่น Fe, Mn, Co, Ni) ปรุสเซียนบลูมีโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (FCC) และมี space group แบบ Fm $\bar{3}$ m ไอออนของโลหะจะอยู่ที่มุมของลูกบาศก์แล้วเชื่อมต่อกับพันธะไซยาไนด์ (CN) ที่ขอบหรือตำแหน่งออกตะฮีดรัล (Octahedral) ทำให้มี

ช่องว่างขนาดใหญ่ที่ โพแทสเซียมไอออนสามารถเคลื่อนที่เข้าออกได้ (Widmann et al., 2002) ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากสำหรับกระบวนการแทรกตัวของโพแทสเซียมไอออนอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังให้ศักย์ไฟฟ้าสูง มีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี และต้นทุนการสังเคราะห์ต่ำ ทำให้วัสดุนี้เป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับเทคโนโลยีแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนได้

3.2 สารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ (Layered oxide)

สารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ (Layered oxides) มีสูตรเคมีทั่วไป คือ A_xMO_2 (โดยที่ A คือ โลหะอัลคาไล เช่น Li Na K เป็นต้น และ M คือ โลหะทรานซิชัน เช่น Fe Mn Ni Co เป็นต้น) คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโลหะออกไซด์มีความเหมาะสมในการเป็นวัสดุแคโทดอย่างมาก เนื่องจากนำอิเล็กตรอนและไอออนได้ดี ศักย์ไฟฟ้าค่อนข้างสูง และโครงสร้างของวัสดุมีความเสถียรสูง แต่ด้วยขนาดของโพแทสเซียมไอออนที่ใหญ่ ทำให้สามารถแทรกตัวในโครงสร้างได้น้อยลง ส่งผลให้มีความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ (Kim et al., 2017; Kim et al., 2018)

3.3 สารประกอบพอลิแอนไอออนิก (Polyanionic compound)

สารประกอบพอลิแอนไอออนิกมีสูตรเคมีทั่วไป คือ $AM_x[(XO_4)_y]$ โดยที่ M คือ โลหะทรานซิชัน (เช่น Fe V Ti Mn ฯลฯ) และ X แทนธาตุโลหะ (เช่น ฟอสฟอรัส (P) และ กำมะถัน (S)) เป็นธาตุที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างผลึก มีความเสถียรทางความร้อนสูง ปลอดภัยต่อการใช้งาน และศักย์ไฟฟ้าที่ได้ค่อนข้างใกล้เคียงกับสารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ (Recham et al., 2012; Masquelier et al., 2013; Fedotov et al., 2016; Han et al., 2017) อีกทั้งพันธะ X-O อาจช่วยทำให้โครงสร้างผลึกมีความสามารถในการกักเก็บโพแทสเซียมไอออนได้มากกว่าสารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ด้วย อย่างไรก็ตาม ปัญหาหลักสำหรับสารประกอบพอลิแอนไอออนิก คือ ความหนาแน่นวัสดุ (materials density) และมีมวลโมเลกุลสูง ส่งผลให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุกลุ่มนี้ต่ำ

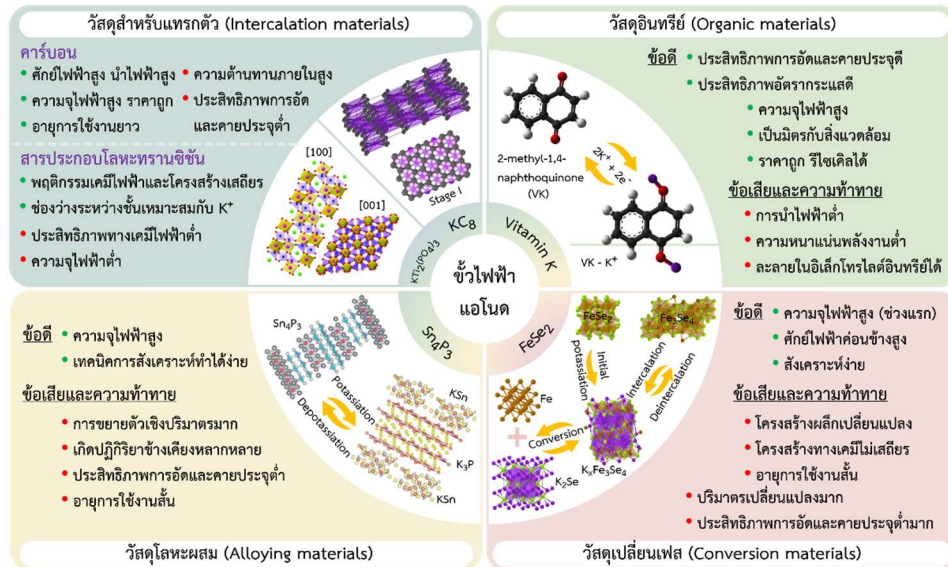
3.4 สารประกอบอินทรีย์ (Organic compound)

สารประกอบอินทรีย์ เช่น สารประกอบออร์กาโนซัลเฟอร์ (organosulfur compounds) วัสดุอนุมูลอิสระ (free

radical materials) วัสดุกลุ่มคาร์บอนิล และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (non-conjugated redox polymers) เป็นต้น เคยได้รับการศึกษาในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Liang et al., 2012; Liang et al., 2013) ซึ่งเป็นตัวเลือกที่ดี เนื่องจากมีช่องว่างสำหรับการแทรกตัวของโพแทสเซียมไอออนมากกว่าสารประกอบเลเยอร์ออกไซด์และพอลิแอนไอออนิก โดยมีศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยประมาณ 2 โวลต์ นอกจากนี้ สารประกอบอินทรีย์ที่เกิดจากการเรียงซ้อนกันของวงอะโรมาติก เช่น พอลิเมอร์กลุ่มเพอร์ลีน (PTCDA) มีความสามารถในการละลายในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (non-aqueous electrolyte) ต่ำ จึงมีความเสถียรต่อการใช้งานในระบบนี้สูง อย่างไรก็ตาม กลไกการกักเก็บโพแทสเซียมไอออนในสารประกอบอินทรีย์ยังคงไม่ชัดเจนจึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

4. วัสดุขั้วแอโนด

การใช้โลหะโพแทสเซียมเป็นขั้วแอโนดจะให้ค่าความจุไฟฟ้าทางทฤษฎีสูง แต่การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของโลหะโพแทสเซียม ทำให้เกิดการเติบโตของเดนไดรต์ และการแตกของชั้นผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับอิเล็กโทรไลต์ (solid-electrolyte interface; SEI) ส่งผลให้ความต้านทานของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้นและความจุไฟฟ้าลดลง ดังนั้น การหาวัสดุสำหรับขั้วแอโนดแทนการใช้โลหะโพแทสเซียมจึงเป็นทางเลือกที่ดี ซึ่งวัสดุขั้วแอโนดที่มีการศึกษาแล้วแบ่งเป็น 4 ประเภท ได้แก่ วัสดุแบบแทรกตัว (intercalation materials) วัสดุอัลลอย (alloying materials) วัสดุเปลี่ยนรูป (conversion materials) และวัสดุอินทรีย์ (organic materials) (รูปที่ 4)



รูปที่ 4 แผนภาพสรุปคุณสมบัติของวัสดุขั้วแอโนดประเภทต่าง ๆ

4.1 วัสดุแบบแทรกตัว (Intercalation materials)

วัสดุแบบแทรกตัวเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงหรือช่องว่างในโครงสร้างผลึกขนาดใหญ่เพียงพอให้โพแทสเซียมไอออนสามารถแทรกตัวในช่องว่าง และเกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่วัสดุขั้วแอโนดในระหว่างกระบวนการอัดประจุ แล้วเคลื่อนที่ออกในกระบวนการคายประจุ ได้แก่ วัสดุคาร์บอน และสารประกอบของโลหะทรานซิชัน

4.1.1 วัสดุคาร์บอน (Carbonaceous materials)

4.1.1.1 แกรไฟต์ การแทรกตัวของโพแทสเซียมในแกรไฟต์นั้น ในทางทฤษฎีจะอยู่ในรูปของสารประกอบ KC_8 ซึ่งให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะประมาณ 270 mAhg^{-1} อย่างไรก็ตาม แกรไฟต์สำหรับขั้วแอโนดยังมีข้อจำกัดจากการเกิดโพลาไรเซชันของโพแทสเซียมไอออนกับแกรไฟต์ ส่งผลให้มีประสิทธิภาพต่ำที่อัตรากระแสสูง (Jian et al., 2015; Komaba et al., 2015; Luo et al. 2015) นอกจากนี้ โลหะโพแทสเซียมยังสามารถเกาะตัวที่ผิวของขั้วไฟฟ้าได้ง่าย เนื่องจากมีค่าความต่างศักย์ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของโพแทสเซียม (K/K^+) ซึ่งส่งผลต่อความปลอดภัยในการใช้งาน

4.1.1.2 วัสดุคาร์บอนอื่น ๆ นอกจากแกรไฟต์แล้วยังมีวัสดุคาร์บอนอีกรูปแบบที่แสดงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี เช่น เส้นใยคาร์บอนนาโน วัสดุคอมโพสิต กราฟีน และคาร์บอนแข็ง (hard carbon) เป็นต้น (Liu et al., 2014; Jian et al., 2016; Share, et al., 2016; Jian et al., 2017)

4.1.2 สารประกอบของโลหะทรานซิชัน วัสดุแบบ

แทรกตัวประเภทนี้ส่วนมากเป็นสารประกอบของไทเทเนียม เช่น วัสดุ $K_2Ti_4O_9$ วัสดุ $K_2Ti_8O_{17}$ และวัสดุ $KTi_2(PO_4)_3$ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีวัสดุโลหะซัลไฟด์ เช่น วัสดุ MoS_2 (Kishore et al., 2016; Han et al., 2016; Ren et al., 2017) เป็นต้น สารประกอบของโลหะทรานซิชันเหล่านี้มีข้อดี คือ ประสิทธิภาพการอัดและคายประจุช่วงแรกดี และมีความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าที่สูง แต่ความจุไฟฟ้าต่ำ ทำให้ความหนาแน่นพลังงานต่ำ

4.2. วัสดุอัลลอย (Alloying materials)

โลหะผสมของโพแทสเซียมกับธาตุอื่น ๆ เช่น พลวง (Sb) ดีบุก (Sn) ฟอสฟอรัส (P) และเจอร์เมเนียม (Ge) (Zhang et al., 2017; He et al., 2019) ในทางทฤษฎีสามารถเกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม การเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ผันกลับได้ของวัสดุอัลลอยเหล่านี้ ยังคงต้องอาศัยหลักฐานจากการทดลองมาสนับสนุนด้วย ข้อดีของวัสดุกลุ่มนี้ คือ มีความจุไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูง แต่ข้อเสียหลัก คือ ปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปขณะการอัดและคายประจุ และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่หลากหลาย ส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุต่ำ (Coulombic efficiencies) ดังนั้น การลดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและใช้ประโยชน์จากความจุไฟฟ้าสูงของวัสดุอัลลอย จึงจำเป็นจะต้องศึกษาในเชิงลึกต่อไป

4.3 วัสดุเปลี่ยนรูป (Conversion-typed materials)

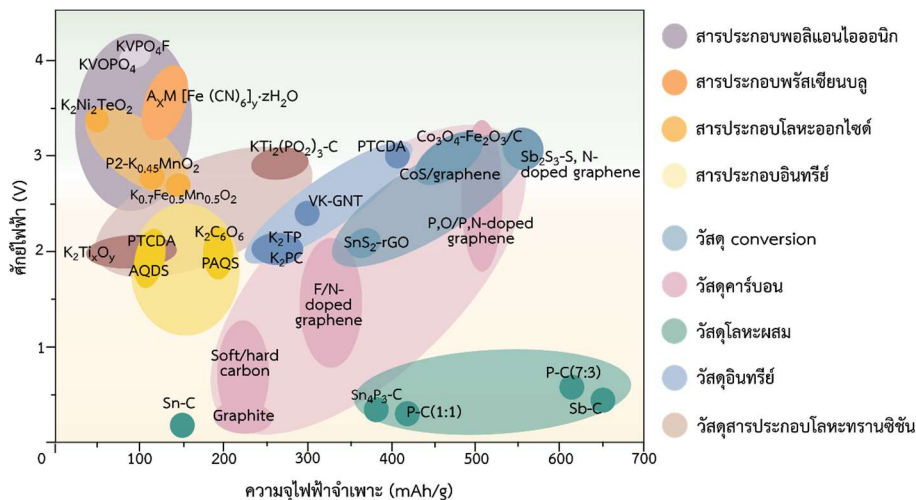
สารประกอบโลหะทรานซิชันออกไซด์ (M_xO_y) เช่น $Co_3O_4-Fe_2O_3$ (Sultana et al., 2017) และสารประกอบโลหะซัลไฟด์ (M_xS_y) เช่น CoS (Gao et al., 2017) มีความจุไฟฟ้าลดลงอย่างมากหลังเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในรอบแรก เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการแปลง (conversion reaction) ทำให้เกิดเฟสของโลหะ (M) ที่มีการกระจายตัวในเมทริกซ์สารประกอบออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้ความต้านทานสูงขึ้น ดังนั้น จึงมีการเติมวัสดุนำไฟฟ้า เช่น คาร์บอน และแกรฟีน ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าในรอบแรกสูงกว่าแกรไฟต์ อย่างไรก็ตาม วัสดุชีวแอโนดประเภทคอนเวอร์ชันมีข้อจำกัดที่สำคัญ ได้แก่ การจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้าง และการเกิดสารประกอบโพแทสเซียมออกไซด์ที่ไม่ทำปฏิกิริยา (inactive K_2O) อีกทั้งอยู่ในช่วงเริ่มต้นของการพัฒนา

และออกแบบวัสดุประเภทนี้อย่างเหมาะสม เพื่อที่จะนำมาใช้งานในต่อไปในอนาคต

4.4 วัสดุอินทรีย์ (Organic materials)

วัสดุอินทรีย์ เช่น โพแทสเซียมเทรฟทาเลต (K_2TP) โพแทสเซียมไพรีดินไดคาร์บอกซิเลต (K_2PC) และ วัสดุคอมโพสิตของวิตามินเคกับท่อนาโนแกรฟีน (Deng et al., 2017; Xue et al., 2018) มีข้อดี คือ สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ผันกลับได้ และแสดงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี อย่างไรก็ตาม ความท้าทายหลักในการพัฒนาวัสดุชีวไฟฟ้าชนิดนี้ คือ การนำอิเล็กตรอนที่ต่ำ และสามารถสลายตัวได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ความจุไฟฟ้าลดลง และมีความหนาแน่นพลังงานต่ำ

รูปที่ 5 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าและค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุแคโทดและชีวแอโนดประเภทต่าง ๆ



รูปที่ 5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุสำหรับชีวแคโทดและชีวแอโนด

5. อิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนมี 4 ชนิด ได้แก่ อิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ อิเล็กโทรไลต์ไอออนิก อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ และอิเล็กโทรไลต์แบบแข็ง

5.1 อิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นประกอบ (Aqueous electrolytes)

การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหรืออิเล็กโทรไลต์น้ำ เช่น สารละลาย KCF_3SO_3 , K_2SO_4 และกลุ่มโพแทสเซียมอะซิเตต (Leonard et al., 2018; Li et al., 2019; Chen et al., 2020) มีข้อดี คือ ไม่ติดไฟ ต้นทุนต่ำ เป็นมิตรต่อ

สิ่งแวดล้อม ทนต่อสภาพอากาศ สามารถเก็บประจุได้ดีที่อัตรากระแสสูง สามารถทนต่อการประจุไฟฟ้าเกิน (Overcharge) ได้สูง และมีการนำไอออนสูง อย่างไรก็ตาม อิเล็กโทรไลต์น้ำมีข้อจำกัดที่สำคัญ คือ มีศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำไม่เกิน 1.23 โวลต์ (Chen et al., 2020) ส่งผลให้มีความหนาแน่นพลังงานต่ำ และอายุการใช้งานสั้น

5.2 อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ (Organic electrolytes)

อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ที่ใช้เกลือ $KClO_4$, KPF_6 และ $KFSI$ ในตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคาร์บอเนต (Carbonate) และอีเธอร์ (Ether) ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากช่วงศักย์ไฟฟ้ากว้าง และค่าการนำไอออนสูง อย่างไรก็ตาม ปัญหาหลัก คือ การ

เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่รุนแรงระหว่างโลหะโพแทสเซียมกับหมู่คาร์บอนเนต และการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง FSI^- กับอะลูมิเนียมทำให้ประสิทธิภาพการอัดและคายประจุลดลง และไม่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง (He et al., 2017; Deng et al., 2019) นอกจากนี้ มีศึกษาสารเติมแต่ง อิเล็กโทรไลต์ (Additive) เช่น การเติม Fluoroethylene carbonate (FEC) ในตัวทำละลายกลุ่มคาร์บอนเนต เช่น เอทิลีนคาร์บอนเนต (EC) ไดเอทิลคาร์บอนเนต (DEC) ไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) และพอลิคาร์บอนเนต (PC) ส่งผลให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น (He et al., 2017)

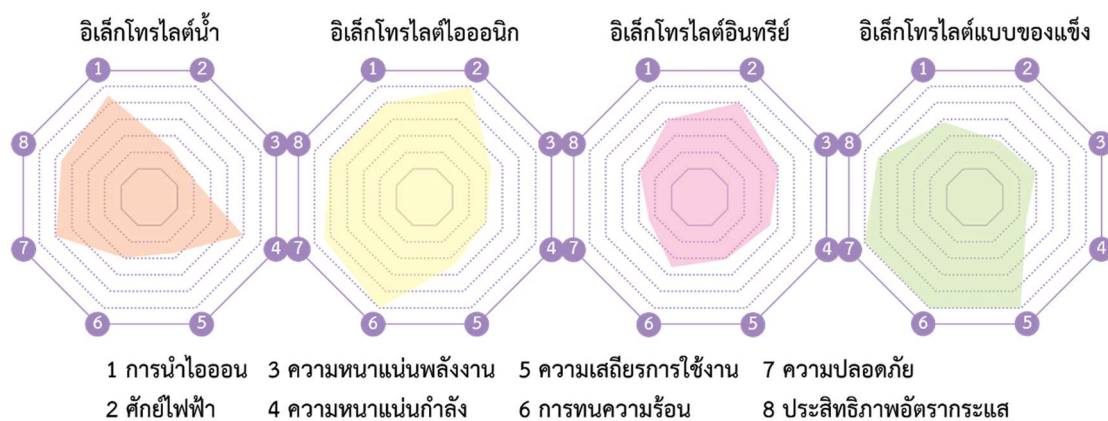
5.3 อิเล็กโทรไลต์ไอออนิก (Ionic electrolytes)

การทำให้แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนสามารถใช้งานในช่วงศักย์ไฟฟ้าสูง ความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และความไวไฟต่ำถือเป็นความท้าทายอย่างยิ่ง ดังนั้น จึงมีการใช้ของเหลวไอออนิก เช่น โพแทสเซียมไตรฟลูออโรโบรมิเดนซัลโฟนิลเอไมด์ (KTFSa) และโพแทสเซียมไตรฟลูออโรโบรมิเดนซัลโฟนิลเอไมด์ (KTFSi) มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 6.0 โวลต์ (Yoshii et al., 2019) และยังคงปลอดภัยต่อการใช้งาน (Beltrop et al., 2017) อย่างไรก็ตามหากต้องการให้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าดีขึ้น จำเป็นต้องเลือกวัสดุขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมกับอิเล็กโทรไลต์นั้น ๆ ด้วย

5.4 อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง (Solid electrolytes)

อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งทำหน้าที่เป็นทั้ง อิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นขั้ว เพื่อแก้ปัญหาที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวในเรื่องความปลอดภัย และความหนาแน่นพลังงาน ซึ่งอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งมีหลายประเภททั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (ปุรุเมธ และนางลักษณ์, 2019) แต่ที่มีการศึกษาในแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนเป็นอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งจากสารอินทรีย์ เช่น พอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) (Fei et al., 2019; Lu et al., 2018) ให้ความจุไฟฟ้าสูง ช่วงศักย์ไฟฟ้ากว้าง มีประสิทธิภาพที่อัตรากระแสต่าง ๆ ที่ดี และช่วยยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้ด้วยการลดการแพร่ของพอลิซัลไฟด์ อย่างไรก็ตาม อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งยังมีการนำไอออนที่อุณหภูมิห้องต่ำกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่น ๆ จึงมีความหนาแน่นกำลังต่ำ

สารอิเล็กโทรไลต์เป็นอีกส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ การเลือกชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์มาใช้ควรคำนึงถึงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้า ความเสถียรทางเคมี ความเสถียรทางความร้อน ช่วงศักย์เคมีไฟฟ้ากว้าง การนำไอออนที่ดี เป็นฉนวนต่ออิเล็กตรอน ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 6 แผนภาพเปรียบเทียบประสิทธิภาพด้านต่าง ๆ ของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด

6. ความท้าทายในการศึกษาแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน

6.1 การแพร่ของโพแทสเซียมไอออนต่ำในของแข็ง

ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของโพแทสเซียมไอออน และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนทั้งในอิเล็กโทรไลต์ และในของแข็ง ทั้งนี้ โพแทสเซียม

ไอออนสามารถแพร่ได้ดีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากความเป็นกรดอ่อน และรัศมีสโตรกส์เล็ก แต่การแพร่ของโพแทสเซียมไอออนในของแข็งต่ำ เนื่องจากโพแทสเซียมไอออนมีขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นข้อจำกัดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Liu et al., 2018)

6.2 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างมากในระหว่างการอัดและคายประจุ

ในระหว่างการอัดและคายประจุจะมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเนื่องจากการแทรกตัวและการเคลื่อนที่ออกของโพแทสเซียมไอออน เช่น แกรไฟต์มีการขยายตัวของปริมาตร 61% หลังจากการแทรกตัวของโพแทสเซียมไอออน ซึ่งใหญ่กว่าหกเท่าเมื่อเทียบกับกรณีของการแทรกตัวของลิเทียมไอออน (Jian et al., 2015) นอกจากนี้ ในวัสดุเปลี่ยนรูปพบว่ามีการขยายตัวเชิงปริมาตรอย่างมาก เช่น Sb_2S_3 และ Sn_4P_3 (Zhang et al., 2018) มีการขยายตัวเชิงปริมาตรประมาณ 400% และ 681% การเปลี่ยนแปลงปริมาตรในกระบวนการอัดประจุอย่างต่อเนื่องนี้ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุเสียหาย ทำให้ความจุไฟฟ้าลดลง และอายุการใช้งานสั้น

6.3 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่รุนแรงและการเสื่อมของอิเล็กโทรไลต์

เนื่องจากวัสดุขั้วไฟฟ้าบางชนิดสามารถละลายได้ในตัวทำละลาย ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่รุนแรง จึงทำให้สารอิเล็กโทรไลต์แห้งหลังผ่านการอัดและคายประจุหลายรอบการใช้งาน ความต้านทาน (polarization) เพิ่มขึ้นอย่างมาก และทำให้ความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าลดลง (Zhang et al., 2018) และอายุการใช้งานสั้น

6.4 การเติบโตของเดนไดรต์ (Dendrite growth)

การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ไม่สม่ำเสมอจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้มีการเติบโตของโพแทสเซียมเดนไดรต์ ส่งผลให้ความจุไฟฟ้าลดลง และอาจเกิดการลัดวงจรในแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน

6.5 ความเสี่ยงด้านความปลอดภัย

เนื่องจากจุดหลอมเหลวของโพแทสเซียมต่ำมาก (ประมาณ 63.4 °C) ส่งผลต่อการเกิดเดนไดรต์ที่อุณหภูมิต่ำ และส่งผลให้เกิดการลัดวงจรได้ง่าย นอกจากนี้โลหะโพแทสเซียมยังไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเมื่อสัมผัสกับน้ำ ซึ่งโพแทสเซียมเดนไดรต์ที่สัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบสามารถเกิดการลุกติดไฟและระเบิดได้รุนแรงกว่าโลหะลิเทียม การแก้ปัญหาความปลอดภัยที่เกี่ยวข้องกับการหลีกเลี่ยงความร้อนยังคงซับซ้อนสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน ซึ่งต้องอาศัยการพัฒนาด้านวัสดุขั้วไฟฟ้า อิเล็กโทรไลต์ และกระบวนการประกอบเซลล์และแพ็คเกจแบตเตอรี่ร่วมกัน

6.6 ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังต่ำ

แม้ว่าแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนจะให้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน แต่ยังมีข้อจำกัดด้านความหนาแน่นพลังงาน และความหนาแน่นกำลัง เนื่องจากโพแทสเซียมมีมวลอะตอมขนาดใหญ่ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการแทรกตัว และการเคลื่อนที่ออกของโพแทสเซียมไอออนเกิดได้ช้า ซึ่งสำคัญมากต่อการใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา และการใช้งานยานยนต์ไฟฟ้าหรือไฮบริดที่ต้องการระบบกักเก็บพลังงานที่มีความหนาแน่นสูง และน้ำหนักของวัสดุน้อยที่สุด

7. สรุป

แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกที่มีแหล่งวัตถุดิบทางธรรมชาติอยู่ในประเทศไทย ซึ่งอาจเป็นแบตเตอรี่ชนิดใหม่ที่ทดแทนแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ ในไม่ช้าทั้งยังอยู่ในช่วงเริ่มต้นในการศึกษาทั่วโลก จึงเป็นโอกาสสำคัญสำหรับประเทศไทยในการส่งเสริมการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตวัสดุขั้นสูงสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และสารอิเล็กโทรไลต์คุณภาพสูง เพื่อก้าวข้ามข้อจำกัดต่าง ๆ ของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน ได้แก่ ประสิทธิภาพการอัดและคายประจุต่ำ ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังต่ำ และความปลอดภัยในการใช้งาน โดยอาจใช้องค์ความรู้จากบทความนี้เป็นพื้นฐานในการกำหนดแนวทางการพัฒนาต่อไป เช่น การปรับปรุงความเสถียรในการใช้งานของวัสดุขั้วไฟฟ้าด้วยสารตั้งต้นและเทคนิคการสังเคราะห์ใหม่ ๆ ให้โครงสร้างทางจุลภาคมีความเสถียรมากขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย และให้ความจุไฟฟ้าสูง การใช้สารเติมแต่งอื่น ๆ ในขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า และลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่รุนแรง ซึ่งอาจส่งผลต่อความปลอดภัยขณะใช้งาน นอกจากการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนแล้ว การพัฒนาเทคโนโลยีแบตเตอรี่ชนิดนี้ยังเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับโซ่คุณค่าอุตสาหกรรมศักยภาพ (S-curve) และอุตสาหกรรมเป้าหมายใหม่ (new S-curve) ของประเทศ

เอกสารอ้างอิง

- กระทรวงอุตสาหกรรม. (2559). “แร่โพแทช”. แหล่งข้อมูล: <http://www.industry.go.th/industry/index.php/th/knowledge/item/10610-2016-05-23-05-43-19>. ค้นเมื่อ วันที่ 5 มกราคม 2564.
- ปุรุเมธ พิพิธวรกุล และนางลักขณ์ มีทอง. (2562). แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบของแข็งทั้งหมด. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 47(3): 380-391.
- Beltrop, K., Beuker, S., Heckmann, A., Winter, M., Placke, T. (2017). Alternative Electrochemical Energy Storage: Potassium-Based Dual-Graphite Batteries. *Energy and Environmental Science* 10(10): 2090-1094.
- Chen, H., Zhang, Z., Wei, Z., Chen, G., Yang, X., Wang, C., and Du, F. (2019). Water-in-Salt Electrolyte Avoiding Organic Material Dissolution and Enhanced Kinetics Property for Aqueous Potassium Ion Batteries. *Sustainable Energy Fuels* 4: 128-131.
- Chu, J., Yu, Q., Yang, D., Xing, L., Lao, C.-Y., Wang, M., Han, K., Liu, Z., Zhang, L., Du, W., Xi, K., Bao, Y. and Wang, W. (2018). Thickness-control of ultrathin bimetallic Fe–Mo selenide@N-doped carbon core/shell “nano-crisps” for high-performance potassium-ion batteries. *Applied Materials Today* 13: 344.
- Deng, Q., Pei, J., Fan, C., Ma, J., Cao, B., Li, C., Jin, Y., Wang, L. and Li, J. (2017). Potassium salts of para-aromatic dicarboxylates as the highly efficient organic anodes for low-cost K-ion batteries. *Nano Energy*. 33: 350-355.
- Deng, L., Zhang, Y., Wang, R., Feng, M., Niu, X. G., Tan, L. and Yujie Zhu, Y. (2019). Influence of KPF₆ and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS₂. *ACS Applied Materials and Interfaces* 11(25): 22449–22456.
- Eftekhari, A. (2004). Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. *Journal of Power Sources* 126(1-2): 221-228.
- Fedotov, S. S., Khasanova, N. R., Samarin, A. S., Drozhzhin, O. A., Batuk, D., Karakulina, O. M., Hadermann, J., Abakumov, A. M. and Antipov, E. V. (2016). AVPO₄F (A = Li, K): A 4 V Cathode Material for High-Power Rechargeable Batteries. *Chemistry of Materials* 28: 411-415.
- Fei, H., Liu, Y., An, Y., Xu, X., Zhang, J., Xi, B., Xiong, S. and Feng, J. Safe all-solid-state potassium batteries with three dimensional, flexible and binder-free metal sulfide array electrode. *Journal of Power Sources* 433: 226697.
- Gao, H., Zhou, T., Zheng, Y., Zhang, Q., Liu, Y., Chen, J., Liu, H. and Guo, Z. (2017). CoS Quantum Dot Nanoclusters for High-Energy Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* 27(43): 1702634.
- Han, J., Xu, M., Niu, Y., Li, G.-N., Wang, M., Zhang, Y., Jia, M. and Li, C. M. (2016). Exploration of K₂Ti₈O₁₇ as an anode material for potassium-ion batteries. *Chemical Communications* 52(75): 11274–11276.
- Han, J., Niu, Y., Bao, S.-J., Yu, Y.-N., Lu, S.-Y. and Xu, M. (2016). Nanocubic KTi₂(PO₄)₃ electrodes for potassium-ion batteries. *Chemical Communications* 52(78): 11661-11664.
- Han, J., Li, G.-N., Liu, F., Wang, M., Zhang, Y., Hu, L., Dai, C. and Xu, M. (2017). Investigation of K₃V₂(PO₄)₃/C nanocomposites as high-potential cathode materials for potassium-ion batteries. *Chemical Communications* 53: 1805-1808.
- He, G. and Nazar, L. F. (2017). Crystallite Size Control of Prussian White Analogues for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* 2(5): 1122–1127.
- He, X.-D., Liu, Z.-H., Liao, J.-Y., Ding, X., Hu, Q., Xiao, L.-N., Wang, S. and Chen, C.-H. (2019). A three-dimensional macroporous antimony@carbon composite as a high-performance anode material for potassium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 7: 9629-9637.
- Hironaka, Y., Kubota, K. and Komaba, S. (2017). P2- and P3-K_xCoO₂ as an electrochemical potassium intercalation host. *Chemical Communications* 53: 3693-3696.
- Jian, Z., Luo, W. and Ji, X. (2015). Carbon electrodes for K-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 137(36): 11566-11569.
- Jian, Z., Hwang, S., Li, Z., Hernandez, A. S., Wang, X., Xing, Z., Su, D. and Ji, X. (2017). Hard–Soft Composite Carbon as a Long-cycling and High-Rate Anode for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* 27(26): 1700324.
- Jian, Z., Xing, Z., Bommier, C., Li, Z. and Ji, X. (2016). Hard carbon microspheres: potassium-ion anode versus sodium-ion anode. *Advanced Energy Materials* 6(3): 1501874.
- Ju, Z., Zhang, S., Xing, Z., Zhuang, Q., Qiang, Y. and Qian, Y. (2016). Direct synthesis of few-layer F-doped graphene foam

- and its lithium/potassium storage properties. *ACS Applied Materials and Interfaces* 8(32): 20682-20690.
- Kim, H., Kim, J. C., Bo, S.-H., Shi, T., Kwon, D.-H. and Ceder, G. (2017). K-Ion Batteries Based on a P2-Type $K_{0.6}CoO_2$ Cathode. *Advanced Energy Materials* 7: 1700098.
- Kim, H., Seo, D.-H., Urban, A., Lee, J., Kwon, D.-H., Bo, S.-H., Shi, T., Papp, J. K., McCloskey, B. D. and Ceder, G. (2018). Stoichiometric Layered Potassium Transition Metal Oxide for Rechargeable Potassium Batteries. *Chemistry of Materials* 30: 6532-6539.
- Kishore, B., Venkatesh, G. and Munichandraiah, N. (2016). $K_2Ti_4O_9$: A Promising Anode Material for Potassium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 163(13): A2551-A2554.
- Komaba, S., Hasegawa, T., Dahbi, M. and Kubota, K. (2015). Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors. *Electrochemistry Communications* 60: 172-175.
- Leonard, D. P., Wei, Z., Chen, G., Du, F. and Ji, X. (2018). Water-in-Salt Electrolyte for Potassium-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* 3(2): 373-374.
- Liang, Y., Tao, Z. and Chen, J. (2012). Organic Electrodes: Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials* 2: 742-769.
- Liang, Y., Zhang, P. and Chen, J. (2013). Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries. *Chemical Science* 4: 1330-1337.
- Li, W. and Oyama, Y. (2005). Additives for increasing ion conductivity of molten salt type electrolyte in battery. *US20080286649A1*.
- Liu, Y., Fan, F., Wang, J., Liu, Y., Chen, H., Jungjohann, K. L., Xu, Y., Zhu, Y., Bigio, D., Zhu, T. and Wang, C. (2014). In situ transmission electron microscopy study of electrochemical sodiation and potassiation of carbon nano-fibers. *Nano Letters* 14(6): 3445-3452.
- Liu, Y., Tai, Z., Zhang, J., Pang, W. K., Zhang, Q., Feng, H., Konstantinov, K., Guo, Z. and Liu, H. K. (2018). Boosting potassium-ion batteries by few-layered composite anodes prepared via solution-triggered one-step shear exfoliation. *Nature Communications* 9: 3645.
- Lu, K., Zhang, H., Gao, S., Cheng, Y. and Ma, H. (2018). High rate and stable symmetric potassium ion batteries fabricated with flexible electrodes and solid-state electrolytes. *Nanoscale* 10(44): 20754-20760.
- Luo, W., Wan, J., Ozdemir, B., Bao, W., Chen, Y., Dai, J., Lin, H., Xu, Y., Gu, F., Barone, V. and Hu, L. (2015). Potassium ion batteries with graphitic materials. *Nano Letters* 15(11): 7671-7677.
- Masquelier, C. and Croguennec, L. (2013). Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chemical Reviews* 113(8): 6552- 6591.
- Rajagopalan, R., Tang, Y., Ji, X., Jia, C. and Wang, H., (2020). Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A Comprehensive Review. *Advanced Functional Materials* 30(12): 1909486.
- Recham, N., Rousse, G., Sougrati, M. T., Chotard, J.-N., Frayret, C., Mariyappan, S., Melot, B. C., Jumas, J.-C. and Tarascon, J.-M. (2012). Preparation and Characterization of a Stable $FeSO_4F$ -Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes. *Chemistry of Materials* 24(22): 4363-4370.
- Ren, X., Zhao, Q., McCulloch, W.D. and Wu, Y. (2017). MoS_2 as a long-life host material for potassium ion intercalation. *Nano Research* 10(4): 1313-1321.
- Share, K., Cohn, A. P., Carter, R. E. and Pint, C. L. (2016). Mechanism of potassium ion intercalation staging in few layered graphene from in situ Raman spectroscopy. *Nanoscale*. 8(36): 16435-16439.
- Share, K., Cohn, A. P., Carter, R., Rogers, B. and Pint, C. L. (2016). Role of nitrogen-doped graphene for improved high-capacity potassium ion battery anodes. *ACS Nano* 10(10): 9738-9744.
- Sultana, I., Rahman, M. M., Mateti, S., Ahmadabadi, V. G., Glushenkov, A. M. and Chen, Y. (2017). K-ion and Na-ion storage performances of Co_3O_4 - Fe_2O_3 nanoparticle-decorated super P carbon black prepared by a ball milling process. *Nanoscale* 9(10): 3646-3654.
- Widmann, A., Kahlert, H., Prelevic, I. P., Wulff, H., Yakhmi, Nitin Bagkar, J. V. and Scholz, F. (2002). Structure, Insertion Electrochemistry, and Magnetic Properties of a New Type of Substitutional Solid Solutions of Copper, Nickel, and Iron Hexacyanoferrates/Hexacyanocobaltates. *Inorganic Chemistry* 41(22): 5706-5715.

- Xue, Q., Li, D., Huang, Y., Zhang, X., Ye, Y., Fan, E., Li, L., Wu, F. and Chen, R. (2018). Vitamin K as a high-performance organic anode material for rechargeable potassium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 6: 12559-12564.
- Yoshii, K., Masese, T., Kato, M., Kubota, K., Senoh, H. and Shikano, M. (2019). Sulfonamide-Based Ionic Liquids for High-Voltage Potassium-Ion Batteries with Honeycomb Layered Cathode Oxides. *ChemElectroChem* 6(15): 3901-3910.
- Zhang, W., Mao, J., Li, S., Chen, Z. and Guo, Z. (2017). Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode. *Journal of the American Chemical Society* 139(9): 3316–3319.
- Zhang, W., Pang, W. K., Sencadas, V. and Guo, Z. (2018). Understanding high-energy-density Sn_4P_3 anodes for potassium-ion batteries. *Joule* 2: 1534–1547.
- Zhang, Z., Li, M., Gao, Y., Wei, Z., Zhang, M., Wang, C., Zeng, Y., Zou, B., Chen, G., Du, F., (2018). Fast potassium storage in hierarchical $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ microspheres enabling high-performance Potassium-Ion capacitors. *Advanced Functional Materials* 28(36): 1802684.

