

Krzysztof Siczek

AKUMULATORY Z SIARKOWYMI KATODAMI



**Politechnika Łódzka
Monografie 2017**

Krzysztof Siczek

**Akumulatory
z siarkowymi katodami**

**Monografie Politechniki Łódzkiej
Łódź 2017**

Recenzenci:
prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski
dr Paulina Półroliczak

Redaktor Naukowy Wydziału Mechanicznego
prof. dr hab. inż. Tomasz Kapitaniak

© Copyright by Politechnika Łódzka 2017

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 42-631-20-87, 42-631-29-52

fax 42-631-25-38

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-839-1

Nakład 100 egz. Ark. Druk 8,5. Papier offset. 80 g, 70 x 100

Druk ukończono w sierpniu 2017 r.

Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

Nr 2226

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	5
1. POJĘCIA PODSTAWOWE	7
1.1. Pojęcia ogólne akumulatorów	7
1.2. Wielkości charakteryzujące stan akumulatora	8
1.3. Dane techniczne akumulatora	8
2. WPROWADZENIE DO AKUMULATORÓW LITOWO-SIARKOWYCH	11
3. MECHANIZMY TRANSFERU WIELOSIARCZKÓW I ZANIKU POJEMNOŚCI	17
3.1. Pochodzenie transferu wielosiarczków	17
3.2. Wpływ transferu wielosiarczków na profil ładowania	19
3.3. Wpływ transferu wielosiarczków na pojemność ładowania-rozładowywania	20
3.4. Mechanizm zaniku pojemności	20
4. KONFIGURACJA OGNIWA	22
5. MATERIAŁY ELEKTRODY DODATNIEJ (KATODY)	25
5.1. Kompozyty typu węgiel-siarka	25
5.2. Kompozyty typu polimer-siarka	37
5.3. Siarczki organiczne	38
5.4. Inne materiały elektrody dodatniej	39
6. SPOIWA.....	42
7. ELEKTROLITY	44
7.1. Ciekłe elektrolity.....	44
7.1.1. Elektrolity oparte na eterze	45
7.1.2. Rozpuszczalniki	45
7.1.3. Sole litowe.....	49
7.1.4. Elektrolity oparte na cieczach jonowych	51
7.1.5. Elektrolity na bazie węgla	53
7.2. Stałe elektrolity	55
7.2.1. Stałe elektrolity polimerowe	56
7.2.2. Polimerowe elektrolity żelowe	58
7.2.3. Elektrolity bezpolimerowe	59
7.3. Dodatki Elektrolitowe	62
7.3.1. Azotany litu	62
7.3.2. Wielosiarczki.....	64
7.3.3. Pięciosiarczek fosforu.....	64

8. MATERIAŁY UJEMNEJ ELEKTRODY (ANODY).....	66
8.1. Mechanizmy powstawania dendrytów litowych	66
8.2. Anoda litowa	67
8.2.1. Chronione anody z metalicznego litu	68
8.3. Anoda grafitowa.....	70
8.4. Anoda krzemowa	70
9. SEPARATORY	72
10. AKUMULATORY TERMICZNE.....	74
10.1. Akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza	74
10.1.1 Anody	75
10.1.2. Katody	76
10.1.3. Elektrolit	78
10.1.4. Prototypy.....	78
10.2. Akumulatory typu Li-CoS ₂	79
10.3. Akumulatory typu Li-NiS ₂	79
10.4. Akumulatory siarkowo-sodowe.....	80
10.4.1. Konstrukcja akumulatora Na-S i jego katody.....	82
10.4.2. Anoda akumulatora Na-S	82
10.4.3. Elektrolit akumulatora Na-S	82
10.4.4. Konfiguracja akumulatora Na-S	83
10.4.5. Czynniki wpływające na pracę akumulatora Na-S	84
10.5. Akumulatory Al-S.....	88
11. AKUMULATORY Mg-S.....	90
12. AKUMULATORY Zn-S	95
13. MODELOWANIE AKUMULATORÓW	97
13.1. Modele akumulatorów kwasowo-ołowiowych i litowo-jonowych	97
13.2. Modele akumulatorów Li-S	97
13.3. Modele akumulatorów Na-S.....	99
13.3.1. Prosty model akumulatora	99
13.3.2. Model Thevenin akumulatora	100
13.3.3. Zmodyfikowany model akumulatora	100
13.3.3.1. Oporności ładowania i rozładowania, R _c i R _d	101
13.3.3.2. Oporność podczas cykli ładowanie-rozładowanie, R _{ic}	101
13.3.3.3. Napięcie obwodu akumulatora E	101
13.3.3.4. Model symulacyjny w programie PSCAD/EMTDC.....	102
14. PODSUMOWANIE	103
BIBLIOGRAFIA	104

WPROWADZENIE

Obserwowany obecnie rozwój samochodów elektrycznych i hybrydowych kojarzy się najczęściej z wykorzystaniem różnych akumulatorów litowo-jonowych do gromadzenia energii elektrycznej. Są one złożone z ogniw litowo-jonowych, które posiadają liczne zalety:

- wysoką energię właściwą i zdolność obciążenia, w porównaniu z akumulatorami kwasowymi,
- długie cykle i wydłużony czas przechowywania, przy czym są praktycznie bezobsługowe,
- wysoką pojemność, niską oporność wewnętrzną, dobrą wydajność kulombowską,
- prosty algorytm ładowania i stosunkowo krótki czas ładowania,
- niski poziom samorozładowania w porównaniu z akumulatorami NiCd i NiMH.

Mają one jednak szereg ograniczeń:

- wymagają obwodu zabezpieczającego przed stresem termicznym,
- podlegają degradacji w wysokiej temperaturze i przy wysokich napięciach,
- charakteryzują się powolnym ładowaniem w temperaturze zamarzania ($<0^{\circ}\text{C}$)
- mają ograniczenia ze strony przepisów transportowych dotyczących przewożenia większych ilości takich akumulatorów.

Oprócz ogniw litowo-jonowych pojawiły się ostatnio nowe typy ogniw charakteryzujących się wysoką gęstością gromadzonej energii. Wykorzystują one różne typy elektrod i elektrolitów. Jedną z ciekawych grup, której ostatnio poświęca się coraz więcej uwagi, są akumulatory wykorzystujące różne typy katod siarkowych, a wśród nich najliczniejszą podgrupę tworzą akumulatory litowo-siarkowe.

1. POJĘCIA PODSTAWOWE

Według pracy [1] akumulator jest urządzeniem, które przetwarza energię chemiczną w energię elektryczną i na odwrót. Niniejsza praca to podsumowanie, stanowi wprowadzenie do terminologii używanej do opisywania, klasyfikowania i porównania akumulatorów. Zdefiniowano zmienne używane do scharakteryzowania warunków eksploatacji akumulatora oraz opisano specyfikacje producenta stosowane do scharakteryzowania nominalnych i maksymalnych właściwości akumulatorów.

1.1. Pojęcia ogólne akumulatorów

- Ogniwa, moduły i pakiety – wysokonapięciowe akumulatory składają się z poszczególnych modułów i ogniw organizowanych (łączonych) szeregowo i równolegle. Ogniwo jest najmniejszą upakowaną formą akumulatora i zazwyczaj zapewnia napięcie rzędu od jednego do sześciu woltów. Moduł składa się z wielu ogniw na ogół połączonych albo równolegle, albo szeregowo. Pakiet baterii jest montowany przez połączenie modułów razem, ponownie albo szeregowo lub równolegle.
- Klasyfikacje akumulatorów – nie wszystkie akumulatory są sobie równoważne, nawet akumulatory oparte na tej samej chemii. Główny kompromis w rozwoju akumulatorów zachodzi między mocą i energią: akumulatory mogą być dużej mocy lub wysokiej energii, ale nie jednocześnie. Producenci często klasyfikują akumulatory za pomocą tych kategorii. Inną często wykorzystywaną klasyfikacją jest wysoka trwałość, co oznacza, że chemia została zmodyfikowana tak, aby zapewnić większą żywotność kosztem mocy i energii.
- Wielokrotności C i E {C- and E- rates} – podczas opisu akumulatora prąd rozładowania jest często wyrażany liczbowo jako wielokrotność wielkości C, w celu normalizacji w stosunku do pojemności akumulatora, która często bardzo różni się między akumulatorami. Wielokrotność wielkości C jest miarą prądu, przy którym akumulator jest rozładowywany, odniesionego do maksymalnej pojemności. Wielokrotność 1C oznacza, że prąd rozładowania rozładuje całkowicie naładowany akumulator w ciągu 1 godziny. W przypadku akumulatora o pojemności 100 ampero-godzin, to odpowiada prądowi rozładowania równemu 100 amperom. Wielokrotność 5C dla tego akumulatora odpowiada prądowi 500 amperów, a wielokrotność C/2 odpowiada prądowi 50 amperów. Podobnie, wartość (wielokrotność) wielkości E opisuje moc rozładowania.

Wielokrotność 1E odpowiada mocy rozładowania dla rozładowania całkowicie naładowanego akumulatora w ciągu 1 godziny.

- Wtórne i pierwotne ogniwa.

Pierwotne ogniwa po rozładowaniu nie mogą być ponownie ładowane. Wtórne ogniwa zaś, po rozładowaniu, mogą zostać ponownie (wielokrotnie) ładowane.

1.2. Wielkości charakteryzujące stan akumulatora

Ten rozdział zawiera niektóre zmienne używane do opisywania aktualnego stanu akumulatora.

- Stan naładowania (SOC) (%) {State of Charge (SOC) (%)} – wyrażenie aktualnej pojemności akumulatora jako procentu maksymalnej pojemności. SOC jest na ogół obliczane, wykorzystując całkowanie prądu po czasie, do określania zmiany pojemności akumulatora w funkcji czasu.
- Głębokość rozładowania (DOD) (%) {Depth of Discharge (DOD) (%)} – procent pojemności akumulatora, w jakim został on rozładowany, wyrażony jako procent maksymalnej pojemności. Rozładowanie do co najmniej 80% głębokości rozładowania jest uważane za osiągnięcie stanu głębokiego rozładowania.
- Stan żywotności (SOH) (%) {State of Health (SOH) (%)} określa, jaka jest aktualna pojemność akumulatora odniesiona do maksymalnej wartości ze specyfikacji. 100% SOH oznacza, że akumulator ma pojemność równą tej podanej przez producenta, 50% oznacza, że pojemność zmalała do połowy wyspecyfikowanej wartości.
- Napięcie na zaciskach (V) {Terminal Voltage (V)} – napięcie między zaciskami akumulatora z przyłożonym obciążeniem (np. w postaci opornika). Napięcie na zaciskach zależy od SOC i prądu rozładowania/ładowania.
- Napięcie obwodu otwartego (V) {Open-circuit voltage (V)} – napięcie między zaciskami akumulatora bez przyłożonego obciążenia (np. w postaci opornika). Napięcie obwodu otwartego zależy od stanu naładowania akumulatora, zwiększając się wraz ze stanem naładowania.
- Opór wewnętrzny {Internal Resistance} – oporność elektryczna wewnątrz akumulatora, na ogół różna dla ładowania i rozładowywania, także zależna od stanu naładowania akumulatora. Gdy wewnętrzny opór wzrasta, zmniejsza się sprawność akumulatora, a stabilność termiczna jest zmniejszona tym bardziej, im więcej energii ładowania jest przekształcanej w ciepło.

1.3. Dane techniczne akumulatora

Ten rozdział wyjaśnia wielkości, które można zobaczyć na specyfikacjach technicznych akumulatorów, stosowane do opisywania akumulatorów.

- Napięcie nominalne (V) {Nominal Voltage (V)} – podawane lub odniesieniowe napięcie akumulatora, czasem traktowane jako „normalne” napięcie akumulatora.
- Napięcie odcięcia {Cut-off Voltage} – minimalne dopuszczalne napięcie. Jest to napięcie, które generalnie definiuje „pusty” stan akumulatora, osiągany w procesie rozładowania, po osiągnięciu którego akumulator staje się w pełni rozładowany.
- Pojemność lub nominalna pojemność (Ah dla określonej wartości C prądu) {Capacity or Nominal Capacity (Ah for a specific C-rate)} – pojemność kulkometryczna (ładunek elektryczny powstały w czasie elektrolizy), ogół dostępnych ampero-godzin, gdy akumulator jest rozładowywany przy określonym prądzie rozładowania (odpowiadającym liczbowo wielkości C) od 100% stanu naładowania do wystąpienia napięcia odcięcia. Pojemność jest obliczana przez pomnożenie prądu rozładowania (w amperach) przez czas rozładowania (w godzinach) i zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości C prądu.
- Energia lub Energia nominalna (Wh (dla określonej wartości C prądu)) {Energy or Nominal Energy (Wh (for a specific C-rate))} – „pojemność energetyczna” akumulatora, ilość dostępnych Wato-godzin, gdy akumulator jest rozładowywany przy określonym prądzie rozładowania (odpowiadającym liczbowo wielkości C) od 100% stanu naładowania do wystąpienia napięcia odcięcia. Energię oblicza się, mnożąc moc rozładowania (w watach) przez czas rozładowania (w godzinach). Podobnie jak pojemność, energia maleje wraz ze wzrostem wartości C prądu.
- Żywotność (liczba cykli dla ustalonego DOD) {Cycle Life (number for a specific DOD)} – liczba cykli rozładowanie-ładowanie akumulatora mogących wystąpić, zanim on nie przestanie spełniać określonych kryteriów wydajności. Żywotność jest szacowana dla określonych warunków ładowania i rozładowania. Rzeczywisty czas pracy akumulatora zależy od szybkości i głębokości cykli i innych warunków, takich jak temperatura i wilgotność. Im wyższa DOD, tym niższa żywotność.
- Energia właściwa (Wh/kg) {Specific Energy (Wh/kg)} – nominalna energia akumulatora na jednostkę masy, czasami określane jako wagowa gęstość energii. Energia właściwa charakteryzuje dopasowanie konfiguracji chemicznej i upakowanie akumulatora. Określa ciężar akumulatora wymaganego do osiągnięcia danego zakresu prądu elektrycznego.
- Moc właściwa (W/kg) {Specific Power (W/kg)} – maksymalna dostępna moc na jednostkę masy. Moc właściwa charakteryzuje dopasowanie konfiguracji chemicznej i upakowanie akumulatora. Określa ciężar akumulatora wymaganego do osiągnięcia danej docelowej wydajności.

- Gęstość energii (Wh/l) {Energy Density (Wh/L)} – nominalna energia akumulatora na jednostkę objętości, czasami określana jako objętościowa gęstość energii. Energia właściwa charakteryzuje dopasowanie konfiguracji chemicznej i upakowanie akumulatora. Określa wielkość akumulatora wymaganą do osiągnięcia danego zakresu prądu elektrycznego.
- Gęstość mocy (W/L) {Power Density (W/L)} – maksymalna dostępna moc na jednostkę objętości. Moc właściwa charakteryzuje chemię i upakowanie akumulatora. Określa ona wielkość akumulatora wymaganą do osiągnięcia danej docelowej wydajności.
- Maksymalny ciągły prąd rozładowania {Maximum Continuous Discharge Current} – maksymalny prąd, przy którym akumulator może być rozładowany w sposób ciągły. Granica ta jest zwykle określona przez producenta akumulatora w celu uniknięcia nadmiernych prądów rozładowania uszkadzających akumulator lub zmniejszających jego pojemność.
- Maksymalny 30-sekundowy impulsowy prąd rozładowania {Maximum 30-sec Discharge Pulse Current} – maksymalny prąd, przy którym akumulator może być rozładowany impulsami do 30 sekund. Granica ta jest zwykle określona przez producenta akumulatora w celu uniknięcia nadmiernych wartości prądów rozładowania uszkadzających akumulator lub zmniejszających jego pojemność.
- Napięcie ładowania {Charge Voltage} – napięcie, przy którym akumulator jest ładowany podczas ładowania do pełnej pojemności. Schematy ładowania zwykle składają się z ładowania stałym prądem, aż napięcie akumulatora osiąga napięcie ładowania, a następnie ładowania stałym napięciem, dzięki czemu prąd ładowania zmniejsza się aż do momentu, gdy jest bardzo mały.
- Napięcie pływające {Float Voltage} – napięcie, w którym utrzymywany jest akumulator, po naładowaniu do 100 procent SOC, aby utrzymać tę pojemność poprzez kompensację samorozładowania akumulatora.
- (Zalecany) Prąd ładowania {(Recommended) Charge Current} – idealny prąd, przy którym akumulator jest ładowany początkowo (do około 70 procent SOC) w systemie stałego ładunku przed przejściem do ładowania pod stałym napięciem.
- (Maksymalna) Rezystancja wewnętrzna {(Maximum) Internal Resistance} – opór elektryczny wewnątrz akumulatora, ogólnie różny dla ładowania i rozładowania.

2. WPROWADZENIE DO AKUMULATORÓW LITOWO-SIARKOWYCH

Przy stale rosnącym zapotrzebowaniu na energię na całym świecie i ekstenywnym rozwoju pojazdów elektrycznych i przenośnych urządzeń elektronicznych, postęp w systemach magazynowania energii staje się coraz bardziej istotny [2-13]. Intensywne wykorzystanie ropy naftowej w transporcie samochodowym (silniki spalinowe) ma negatywny wpływ na środowisko i jakość życia [14-18]. Czyste źródła energii, takie jak źródła energii słonecznej i wiatrowej stają się coraz ważniejsze. Stosowanie energii słonecznej i wiatrowej jest mniej rentowne bez magazynowania energii, co jest istotne dla efektywnego i ekonomicznego magazynowania energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych, aby były konkurencyjne na rynku energii. Dlatego skuteczne integrowanie odnawialnych źródeł energii zarówno dla transportu, jak i sieci energetycznej wymaga rozległej infrastruktury systemów do magazynowania energii elektrycznej {EES – electrical energy storage}. Z powodu światowego wzrostu zapotrzebowania na energię EES jest uznawany za istotny element zarówno stacjonarnych, jak i mobilnych źródeł energii. Akumulatory litowo-jonowe (Li-Ion) są szeroko stosowane jako podstawowe urządzenia EES w różnych przenośnych urządzeniach elektronicznych z powodu ich niewielkiej wagi i dużej pojemności gromadzonej energii w stosunku do innych typów akumulatorów. Jednak obecna technologia pozyskiwania energii za pomocą akumulatorów litowo-jonowych nie spełnia wysokich wymagań energetycznych i elektroenergetycznych dla dużych aplikacji, takich jak pojazdy elektryczne o zasięgu jazdy porównywalnym do pojazdów napędzanych silnikami spalinowymi {ICE – internal combustion engines}.

Oprócz ograniczeń w stosowaniu ogniw litowo-jonowych w pojazdach elektrycznych, również niezbyt nadają się one do stosowania w wojskowych zasilaczach i stacjonarnych sieciach elektrycznych, wymagających większych pojemności, niższych kosztów i bardziej bezpiecznej pracy [19-23].

Główna niedogodność akumulatorów litowo-jonowych leży w fundamentalnej chemii ogniwa, które wykorzystuje związki metali przejściowych do przechowywania energii elektrycznej przez reakcje topotaktyczne (wewnątrz sieci krystalicznych) na obu elektrodach. Pojemność teoretyczna akumulatorów litowo-jonowych jest mniejsza niż 300 mAh g^{-1} dla każdego znanego systemu (patrz tabela 1).

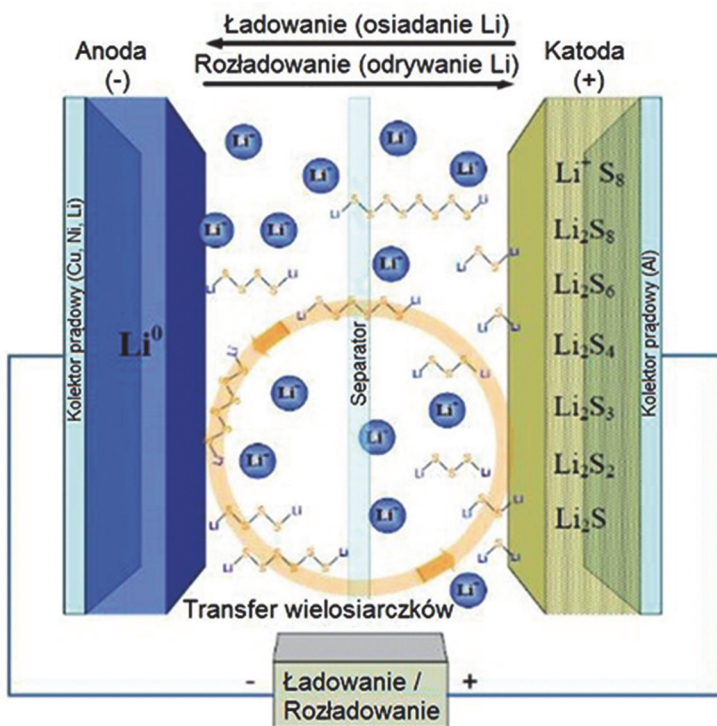
Tabela 1. Porównanie materiałów katody dla baterii litowych

Materiał katody	Napięcie znamionowe (V)	Pojemność (mAh g ⁻¹)	
		Teoretyczna	Praktyczna
LiCoO ₂	3,6	274	110-140
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	4,1	278	210
LiMn ₂ O ₄	3,7	148	110-120
LiFePO ₄	3,6	170	150
S	2,2	1672	–

Źródło: opracowani własne.

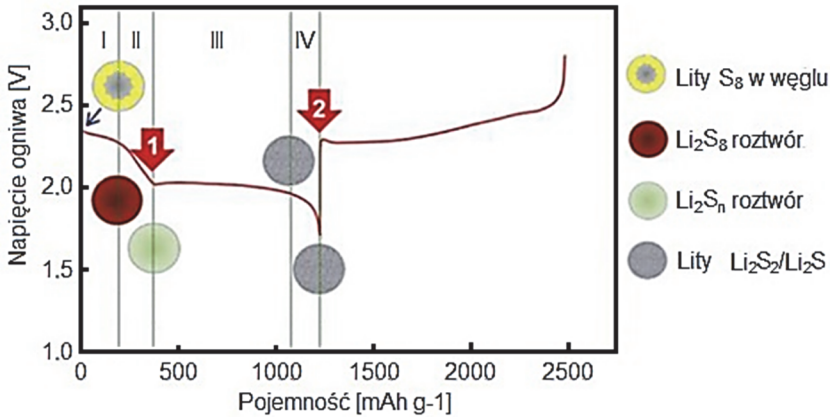
Ostatnio wiele uwagi poświęca się akumulatorom litowo-siarkowym (Li-S), gdyż mogą one dostarczyć gęstość energii trzy do pięciu razy wyższą niż akumulatory litowo-jonowe [24].

Typowe ogniwo Li-S, pokazane na rys. 1 [25], wykorzystuje kompozyt węgiel-siarka jako katodę i metaliczny lit jako anodę, z ciekłym elektrolitem organicznym między nimi. Podczas rozładowywania, siarka jest elektrochemicznie zredukowana do Li₂S na elektrodzie poprzez złożony proces z szeregiem pośrednich wielosiarczków.



Rys. 1. Schemat konfiguracji akumulatora Li-S wykorzystującego ciekły elektrolit organiczny [25]

Typowy profil rozładowania katody siarkowej w płynnym elektrolicie pokazano na rys. 2. Aktywna siarka jest elektrochemicznie redukowana przez stopniowe sekwencje szeregu pośrednich wielosiarczków w postaci Li_2S_x ($x = 2 \sim 8$) na powierzchni elektrody, z których wielosiarczki długołańcuchowe Li_2S_x ($x = 4 \sim 8$) wykazały bardzo dobrą rozpuszczalność w elektrolicie, zaś krótkołańcuchowe Li_2S_x ($x = 2 \sim 4$) były gorzej rozpuszczalne [26, 27].



Rys. 2. Typowy profil rozładowania katody siarkowej w ciekłym elektrolicie [26, 27]

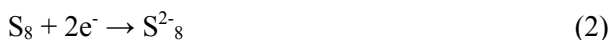
Siarka jest żółtym litym niemetałem, cykliczną cząsteczką składającą się z ośmiu atomów, tzw. S_8 . Siarka ma więcej niż 30 różnych odmian alotropowych [28], ale najbardziej termodynamicznie stabilną w temperaturze pokojowej {RT – room temperaturę} jest alfa-rombowa siarka ($\alpha - \text{S}_8$), o masie cząsteczkowej $32,066 \text{ g mol}^{-1}$, o gęstości $2,07 \text{ g cm}^{-3}$. Siarka ma stosunkowo niską temperaturę topnienia 115°C , może się łatwo sublimować. Rombowa α -siarka jest jedną ze stosowanych do wytwarzania elektrod siarki. Inna forma alotropowa, jednoskośna beta-siarka ($\beta - \text{S}_8$) jest raczej znana ze stabilności w temperaturach wyższych niż $95,5^\circ\text{C}$, i może ona powstać, gdy zachodzi powolne ochładzanie stopionego roztworu siarki [29-31].

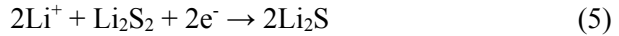
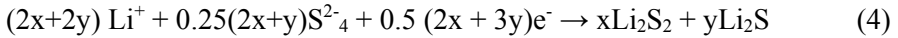
Ostatnie doniesienia wskazały na nietypową formację tej postaci alotropowej siarki w systemie Li/S w końcu ładowania [32-34], albo jako materiał wyjściowy dla elektrody dodatniej (otrzymany przez infiltrację elementarnej siarki do struktury CNT – carbon nanotubes [35]). Według pracy [36] siarka, ze swą teoretyczną pojemnością 1675 mAh g^{-1} , stanowi najbardziej obiecujący alternatywny materiał katodowy o wysokiej zdolności magazynowania energii. System akumulatora litowo-siarkowego (Li-S) wykorzystuje chemię konwersji (1) zamiast reakcji topotaktycznej [37]:



Dzięki tej reakcji, każdy atom siarki przyjmuje dwa atomy litu, bez konieczności stosowania dodatkowych atomów dla zachowania struktury krystalicznej, która jest wymagana w baterii litowo-jonowej wykorzystującej tlenki metali przejściowych lub fosforany jako materiały katodowe. Z prostej reakcji elektrochemicznej opisanej równaniem (1) wynika, że każdy atom w akumulatorze Li-S przyczynia się do magazynowania energii elektrycznej. W związku z tym, dla tej samej ilości elektronów, przenoszonych w reakcjach elektrochemicznych, ciężar substancji aktywnych w akumulatorze Li-S jest znacznie mniejszy. Chociaż akumulatory Li-S posiadają siły elektromotoryczne {EMF – electromotive force} równe około dwóch trzecich oferowanych przez tradycyjne materiały katodowe, siarka może osiągnąć znacznie większą gęstość energii od 2500 Wh kg⁻¹ (2800 Wh L⁻¹), przy założeniu całkowitego zredukowania elementarnej S, do Li₂S [38-41]. Ponadto, siarka występuje obficie w przyrodzie, jest bardzo tania i nietoksyczna. Dla tych wszystkich intrygujących właściwości system Li-S był jednym z pierwszych intensywnie badanych akumulatorów pomocniczych. Pojęcie akumulatora Li-S wprowadzono w 1962 r. [42]. Kilka lat później, pierwsze ogniwo zostało opracowane z pierwiastkową (elementarną) siarką jako dodatnią elektrodą (katodą), litem jako ujemną elektrodą (anodą) i solami litu rozpuszczonymi w rozpuszczalnikach organicznych jako elektrolitami [40]. Większość badań akumulatorów Li-S zostało przeprowadzonych w latach 1970 i 1980. W tym okresie, zostało zdobyte bogate zrozumienie chemii baterii Li-S. Niemniej jednak, w niewielkim stopniu rozważano zastosowanie akumulatorów Li-S do magazynowania energii ze względu na ich słabą zdolność do pracy cyklicznej. Niskie wewnętrzne przewodnictwo jonowe i elektroniczne siarki elementarnej i produktów jej końcowego rozładowania upośledzają odwracalność reakcji elektrochemicznych na katodzie [40, 43-45]. Ponadto, rozpuszczalne długołańcuchowe postaci wielosiarczków mogą powodować „chemiczne zwarcia” ogniwa elektrochemicznego poprzez „transfer wielosiarczków”, dobrze udokumentowane zjawisko występujące w ogniwach Li-S, gdy stosuje się ciekły elektrolit [38, 43, 46-48]. Transfer wielosiarczków zmniejsza możliwość wykorzystania siarki i sprawność kulombowską [38, 47], zaś nierozpuszczalność Li₂S i/lub Li₂S₂ skutkuje wytrąceniem się substancji stałych zarówno na katodzie [45, 48], jak i anodzie [39, 49], które sprawia, że obie elektrody są elektrochemicznie niedostępne, powodując zanik pojemności [45, 48]. Wszystkie z powyższych problemów przyczyniają się do hamowania komercjalizacji akumulatorów Li-S.

Litowanie siarki można w skrócie opisać w czterech poniższych procesach (2)-(5):





Lity, podobny do korony, pierścień S_8 jest najpierw elektrochemicznie zredukowany do wysoce rozpuszczalnego S^{2-}_8 przez dwustopniową reakcję ciała stałego i cieczy, wykazującą górne plateau (płaskowyż) w przebiegu napięcia na poziomie około 2.3 V. Następnie rozpuszczony S^{2-}_8 jest zredukowany do niższego rzędu S^{2-}_4 na powierzchni katody, wraz z szeregiem pośredników chemicznych lub elektrochemicznych takich jak S^{2-}_6 , S^{2-}_3 , S^-_3 , itd. [50, 51].

Proces ten powoduje szybki wzrost lepkości elektrolitu z powodu wzrostu stężenia anionów wielosiarczków (PS) i skutkuje stromym spadkiem napięcia, aż do dolnej wartości szczytowej obserwowanej, gdy roztwór osiągnie maksymalną lepkość, jak pokazano w rejonie 2 (rys. 2). Trzeci proces, który wnosi znaczącą część pojemności ogniwa Li-S wykazuje długie plateau przy niższym potencjale ~ 2.1 V, co odpowiada redukcji dwufazowej ciała stałe-ciecz rozpuszczonego niskiego rzędu rozpuszczalnego PS do praktycznie nierozpuszczalnych Li_2S_2 lub Li_2S , jak to opisano w równaniu (4). Następna redukcja z Li_2S_2 do Li_2S zachodzi poprzez reakcję jednofazową ciała stałe-ciało stałe. Proces ten ma problemy ze słabą kinetyką i wysoką polaryzacją ze względu na spowolnienie dyfuzji jonów w masie w stanie stałym i naturę izolacji elektronicznej Li_2S_2 i Li_2S [52, 53].

Pomimo znacznych korzyści wymienionych powyżej, akumulatory Li-S nadal napotykały trudności w ich praktycznym zastosowaniu:

- charakter izolacji elektronicznej i jonowej siarki i produktów jej rozładowania pogarszają wykorzystanie substancji aktywnej siarki,
- rozpuszczanie wielosiarczków – pośredników reakcji katodowej w konwencjonalnym ciekłym elektrolicie organicznym – prowadzi do tak zwanego efektu „transferu” i prowadzi do znacznej utraty materiału aktywnego katody i korozji litu na anodzie,
- zauważalna 76% zmiana objętości od S do Li_2S prowadzi do destabilizacji struktury katody,
- przyjęcie anody z metalicznego litu skutkuje osłabieniem bezpieczeństwa potencjału, ze względu na powstawanie dendrytów litowych i łatwopalność w ciekłym elektrolicie organicznym.

Wiele uwagi poświęcono rozwojowi nowych katod siarkowych, mając na celu podniesienie przewodności elektronicznej i tłumienie rozpuszczania PS [26, 54-62]. Prace te zazwyczaj koncentrowały się na konstruowaniu przewodzącej porowatej matrycy, z takich materiałów jak nanostrukturalny węgiel i polimery przewodzące jako gospodarza dla aktywnych postaci siarki, a także fizycznym lub chemicznym powstrzymaniu rozpuszczania i dyfuzji PS, dla łagodzenia straty aktywnego materiału i tłumienia efektu transferu.

Poza rozwojem katod w akumulatorach Li-S, intensywne badania były prowadzone także nad elektrolitami Li-S, z uwagi na ich szczególną i krytyczną rolę. Podstawową funkcją elektrolitu do akumulatorów Li-S jest efektywny transport jonów Li^+ między elektrodami. To na ogół wymaga odpowiednio dużej przewodności Li^+ przy założonej trwałości fizycznej, chemicznej i elektrochemicznej w warunkach operacyjnych, takich jak temperatura, ciśnienie, jak również okna napięcia roboczego. Ponadto, elektrolit wywiera decydujący wpływ na mechanizmy reakcji elektrod oraz zachowanie aktywnej siarki i produktów jej rozładowania.

3. MECHANIZMY TRANSFERU WIELOSIARCZKÓW I ZANIKU POJEMNOŚCI

Według Liu i in. [36] transfer wielosiarczków jest zjawiskiem charakterystycznym dla akumulatorów Li-S z ciekłymi elektrolitami. To zjawisko jest odpowiedzialne za wysokie samorozładowanie, niską sprawność kulombowską, znaczną migrację siarki i szybkie zmniejszanie się pojemności akumulatora. Transfer wielosiarczków nadaje wysoką mobilność postaciom siarki i prowadzi do niekontrolowanego wytrącania się Li_2S_2 i/lub Li_2S . Wysoka mobilność postaci siarki znacząco wpływa na profile ładowania-rozładowania ogniw Li-S. Migracja siarki prowadzi do samorozładowania ogniwa. Wytrącanie postaci siarczkowych na zewnątrz regionu katody skutkuje utratą substancji aktywnych i strukturalnym uszkodzeniem ogniwa [48, 63, 64].

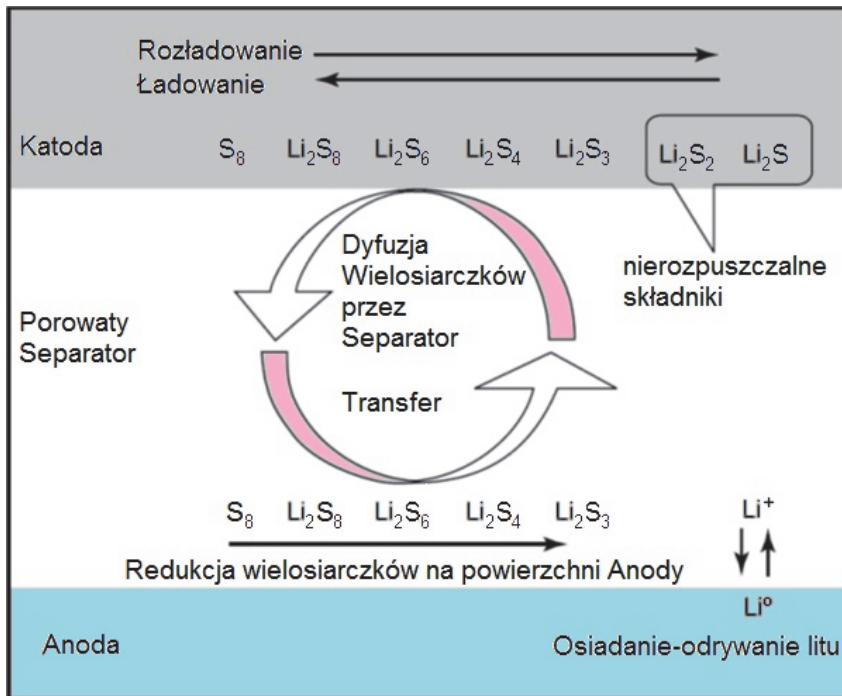
3.1. Pochodzenie transferu wielosiarczków

Transfer wielosiarczków jest zależny od ich stężenia, zjawiska dyfuzji w fazie ciekłej wspólnie z reakcjami redoks postaci siarki oraz siarczków, które mają stany utleniania w zakresie od -2 do 0. Akumulator Li-S wykorzystuje ciekłe elektrolity bazowe, które mają wysoką rozpuszczalność wielosiarczków, do poprawy wytrzymywania maksymalnych prądów i umożliwienia pracy ogniwa w szerokim zakresie temperatur [47, 65-68]. Jednakże, rozpuszczalność i ruchliwość wielosiarczków w elektrolitach organicznych powodują powstawanie zjawiska transferu podczas ładowania [38, 43, 46-48]. Elementarna siarka jest poddawana najpierw rozładowaniu i dwa plateau pojawiają się na krzywej rozładowania w temperaturze pokojowej [38, 43, 47, 67]. Podczas tego rozładowania cząsteczki elementarnej siarki (S_8) są zredukowane do wielosiarczków (Li_2S_x). Plateau wysokiego napięcia (2,3-2,4 V) odpowiada tworzeniu się wielosiarczków wysokiego rzędu (Li_2S_h , $h > 4$), przyjmując 0,5 elektronu na atomie siarki. Odpowiadająca siarce pojemność właściwa wynosi 419 mAh g^{-1} , zgodnie z równaniem (6). Dalsza redukcja wielosiarczków wysokiego rzędu do wielosiarczków niskiego rzędu (Li_2S_l , $l < 4$) występuje dla plateau niskiego napięcia ($\sim 2,1 \text{ V}$) zgodnie z równaniem (7). Jeden dodatkowy elektron jest przyjmowany na atomie siarki dla plateau niskiego napięcia, co odpowiada pojemności właściwej 837 mAh g^{-1} . Ze względu na niską rozpuszczalność i powolną kinetykę dwusiarczku litu w elektrolicie, redukcja do Li_2S nie może być ukończona. W związku z tym, całkowita pojemność

właściwa dla plateau wysokiego i niskiego napięcia wynosi 1256 mAh g^{-1} w przeliczeniu na masę siarki w DOL/DME (1,3-dioksolan/dimetoksyetanu) [38], która jest zbliżona do tej uzyskiwanej w elektrolicie opartym na tetrahydrofuranie (THF) przy prądzie rozładowania C/50 [67].



Ładowanie ogniwa Li-S jest wielokrotnością procesu transferu elektronów, wielosiarczków niskiego rzędu niebędących bezpośrednio utlenianych do siarki elementarnej. Zamiast tego, wielosiarczki wysokiego rzędu (S^{2-}_h) tworzone są na katodzie (równanie (8)) i powstaje gradient stężenia w ogniwie elektrochemicznym. Stężenie S^{2-}_h jest większe na katodzie, niż na anodzie. Te wielosiarczki wysokiego rzędu dyfundują do anody i reagują chemicznie z litem, tworząc wielosiarczki niższego rzędu (S^{2-}_{h-x} , równanie (9)), jeżeli elektroda litowa nie jest chroniona. W wyniku dyfuzji i reakcji S^{2-}_h , po stronie anody występuje wysokie stężenie wielosiarczków niższego rzędu (S^{2-}_{h-x}). Te wielosiarczki niższego rzędu dyfundują z powrotem do katody i są elektrochemicznie utleniane, dla ponownego utworzenia wielosiarczków wyższego rzędu (równanie (10)). Dyfuzja wielosiarczków między dwiema elektrodami Li transferuje siarkę tam i z powrotem.

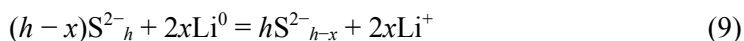


Rys. 3. Działanie akumulatorów Li-S i zjawisko transferu. Zaczerpnięto z pracy [69]

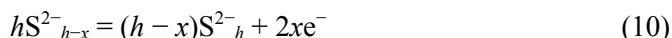
Zjawisko to znane jest jako transfer wielosiarczków. Rysunek 3 przedstawia mechanizm transferu [38, 43, 46-48]. Reakcje chemiczne transferu wielosiarczków są opisane poprzez następujące równania: Elektrochemiczne utlenianie siarczku i dwusiarczku do wielosiarczków wyższego rzędu na katodzie:



Redukcja chemiczna wielosiarczków wysokiego rzędu, które dyfundują do anody:



Elektrochemiczne utlenianie wielosiarczków niskiego rzędu, które dyfundują z powrotem do katody:



3.2. Wpływ transferu wielosiarczków na profil ładowania

Zjawisko transferu wielosiarczków jest związane z wielosiarczkami wyższego rzędu, ze względu na ich wysoką rozpuszczalność i możliwość poruszania się, i zmniejszenie sprawności ładowania głównie dla plateau wysokiego napięcia. Sprawność ładowania zależy od prądu ładowania i stałej transferu. W celu omówienia skutków transferu wielosiarczków, jest wprowadzane równanie dynamiki wielosiarczków, co jest wyrażone równaniem (11) [38]. Stała transferu (k_s) zależy od właściwości chemicznych i stężenia składników elektrolitów, w tym soli litu i rozpuszczalników organicznych.

$$d[S_h]/dt = i/q_h - k_s[S_h] \quad (11)$$

$[S_h]$ oznacza stężenie wielosiarczków wyższego rzędu, t oznacza czas, i jest to gęstość prądu, a q_h jest właściwą pojemnością przy plateau wysokiego napięcia. Ogniwo może być w pełni naładowane przy wysokim prądzie ładowania lub niskiej stałej transferu. Jednakże, jeżeli prąd ładowania jest niski a stała transferu jest wysoka, ogniwo może nie być w pełni naładowane, nawet po nieskończonym czasie ładowania. W tym scenariuszu, energia elektryczna, zamiast być akumulowana, jest zużywana do ogrzania ogniwa, ze względu na reakcję chemiczną wielosiarczków z elektrodą litową. Sytuacja ta jest również znana jako chemiczne zwarcie ogniwa Li-S. Ciepło generowane w ogniwie jest odprowadzane do otoczenia, a ogniwo osiąga stan równowagi przy stosunkowo niskiej temperaturze ogniwa. Wymagane jest więcej niż 15 minut, aby ogniwo osiągnęło te warunki przy wymuszonej konwekcji [47]. Jednakże, jeśli odprowadzanie ciepła jest wstrzymywane, napięcie ogniwa i wydzielanie ciepła wzrastają z powodu wzrostu stężenia wielosiarczków i prądu transferu. Reakcja chemiczna rozgrzewa ogniwo

i zwiększa stałą transferu. Kiedy prąd transferu wzrasta do wartości większej niż prąd ładowania, stężenie wielosiarczków redukuje się w katodzie, w ten sposób obniżając napięcie ogniwa. Wreszcie, ogniwo osiąga inny stan równowagi przy równych prądach transferu i ładowania. Innymi słowy, transfer zapewnia skuteczną ochronę przed przeładowaniem [38, 47].

3.3. Wpływ transferu wielosiarczków na pojemność ładowania-rozładowywania

Redukcja chemiczna transferowanych wielosiarczków jest zawsze obecna w eksploatacji akumulatorów Li-S. Reakcja elektrochemiczna konkuruje z reakcją chemiczną w ogniwie; zatem na łączne pojemności ogniwa w obu cyklach ładowania i rozładowania znacznie wpływa transport wielosiarczków. Stała transferu, która jest ściśle związana z szybkością reakcji chemicznych, jest liczbową miarą wpływu zjawiska transferu. Powolne reakcje chemiczne, to znaczy niska stała transferu jest zawsze pożądana dla osiągnięcia wysokiej sprawności magazynowania energii [38]. Kiedy ogniwo jest ładowane i rozładowywane w stałej temperaturze, stałą transferu można uznać za ustaloną; łączne pojemności ładowania i rozładowania są zależne od prądów. Zgodnie z równaniem (11), z ustaloną stałą transferu, wysokie prądy sprzyjają reakcjom elektrochemicznym. Stąd sprawność kulombowską można poprawić, stosując duże prądy w obu cyklach ładowania i rozładowania. Jednak wysoki prąd zwiększa temperaturę ogniwa, a co za tym idzie zwiększa stałą transferu. Wysoki prąd nie zawsze skutkuje dobrą sprawnością energetyczną. Ponadto, niejednorodne wytrącanie postaci o niskiej rozpuszczalności (siarki w cyklu ładowania i siarczku/dwusiarczku w cyklu rozładowania) prowadzi do niedostatecznego wykorzystania materiałów aktywnych. Nieodpowiednio wysoki prąd ładowania-rozładowania może spowodować awarię lub niskie pojemności ogniwa w obu cyklach. W warunkach przechowywania na półce tylko pojemność dla plateau wysokiego napięcia zanika w ciągu od kilku godzin do kilku dni, dla plateau niskiego napięcia jest stabilna przez kilka tygodni. Gwałtowny spadek pojemności dla plateau wysokiego napięcia występuje ze względu na dużą reaktywność wielosiarczków wyższego rzędu z elektrodami litowymi [38, 43, 48, 67].

3.4. Mechanizm zaniku pojemności

Szybki spadek pojemności akumulatorów Li-S jest zawsze obserwowany. Główną przyczyną tego zjawiska jest wysoka mobilność postaci wielosiarczków w ciekłych elektrolitach. Zanik pojemności w plateau wysokiego napięcia jest przypisywany głównie zjawisku transferu wielosiarczków, podczas gdy w plateau niskiego napięcia jest związany z niewydolnością struktury elektrody kolejnymi

wytrąceniami Li_2S na powierzchniach obu elektrod [39, 48, 63, 64, 70, 71]. Na katodzie – Li_2S tworzy się przez redukcję elektrochemiczną, a na anodzie – Li_2S wynika z redukcji chemicznej wielosiarczków, które dyfundują z katody. Stały film Li_2S zaobserwowano na powierzchni katody, a ten film służy jako warstwa pasywacyjna. Nawet wtedy, gdy bateria jest w pełni naładowana, warstwa pasywacyjna Li_2S wciąż pozostaje na matrycy węglowej katody [48]. Ta warstwa pasywacyjna prowadzi nie tylko do strat pojemności, ale także wysokiego oporu ogniwa, a zatem prowadzi do wysokiej polaryzacji elektrody [48, 63]. Naprężenia powstające podczas pracy cyklicznej akumulatora mogą ponadto prowadzić do uszkodzenia ogniwa przez rozwój mikropęknięć lub pęknięć. Podobna warstwa pasywacyjna Li_2S również tworzy się na powierzchni anody, z powodu powierzchniowej reakcji wielosiarczków z metalicznym litem. Tworzenie warstwy pasywacyjnej po stronie anody może chronić pracę cykliczną metalicznego litu; jednakże, zmniejsza się pojemność ogniwa i zwiększa opór ogniwa [48, 63].

4. KONFIGURACJA OGNIWA

Konfiguracja ogniw akumulatorów Li-S jest znacznie bardziej złożona niż w przypadku tradycyjnych akumulatorów wykorzystujących stałe substancje czynne ze względu na przemiany fazowe siarki, które występują podczas pracy akumulatora. Chociaż lita siarka jest często używana jako materiał wyjściowy do wytwarzania katody, rozpuszcza się w elektrolicie podczas rozładowania ogniwa. Formy skroplonej siarki tworzą katolit, który jest główną postacią siarki podczas pracy akumulatorów Li-S. Dyfuzja katolitu jest początkiem transferu wielosiarczków. Aby uniknąć negatywnych skutków transferu wielosiarczków, w ciągu ostatnich kilku dekad opracowano szereg konfiguracji ogniw. W początkowej, a jednocześnie najprostszej konfiguracji [40], elektroda dodatnia zawiera litą siarkę i sadzę (lub inny obojętny materiał o wysokiej przewodności elektronicznej), elektroda ujemna jest z litu, a elektrolit zawiera sól litu rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych. Odpowiednie substancje wiążące są wykorzystywane dla zachowania integralności struktury [40, 72] elektrod. Obserwowana słaba sprawność rozładowania jest przypisywana tworzeniu się rozpuszczalnych wielosiarczków, które dyfundują między katodą i anodą, gdzie występuje samorozładowanie [73]. Izolacyjny materiał katody siarkowej i produktu końcowego Li_2S , lub Li_2S_2 , są odpowiedzialne za słabą sprawność pracy cyklicznej [67]. W próbie wykorzystania ciekłej katody [67], rozpuszczalna siarka zamiast stałej siarki jest stosowana w celu poprawy sprawności rozładowania. Roztwór wielosiarczków (Li_2S_n) w THF, zawierającym LiAsF_6 , jest wytwarzany w reakcji stechiometrycznej ilości siarki z Li_2S . Ciekła elektroda utrzymuje bardzo dobry styk elektryczny z kolektorem prądu w trakcie procesu rozładowania. Oczywistą zaletą ciekłej katody jest wysokie wykorzystanie substancji aktywnych; 75% wykorzystania siarki uzyskuje się przy bardzo małym prądzie ($C/50$) i w temperaturze pokojowej. Powolna kinetyka redukcji wielosiarczków niskiego rzędu i warstwa pasywacyjna Li_2S utworzonych na katodzie stwarzają niską zdolność wytrzymywania maksymalnych prądów przez ciekłą katodę. Rozpuszczające dodatki do Li_2S i/lub środki kompleksujące dla S^{2-n} są wymagane do dalszej poprawy prędkości rozładowania i pojemności. Pierwsze zapobiegają tworzeniu warstwy pasywacyjnej na katodzie, a druga zwiększa szybkość redukcji wielosiarczków niskiego rzędu. Mimo, że występują reakcje chemiczne między metalicznym litem i wielosiarczkami, stężony roztwór wielosiarczku jest dość zgodny z litem metalicznym [67]. Powstawanie Li_2S na anodzie pasywuje metaliczny lit i nadaje wysoką kompatybilność systemu. Interesujące jest, że wzrostu dendrytycznego litu nie zaobserwowano w ogniwie Li-S

o prostej konfiguracji ogniwa, gdy wielosiarczki mogą być przenoszone między elektrodami. Zastępując ciekłe elektrolity przez elektrolity polimerowe lub elektrolity żelowe, zdolność do pracy cyklicznej akumulatorów Li-S jest znacznie poprawiona przez spowolnienie transferu wielosiarczaków [44, 45, 74-81]. Elektrolity polimerowe funkcjonują zarówno jako elektrolit, jak i separator. Ponieważ dyfuzja wielosiarczaków w elektrolitach polimerowych jest znacznie mniejsza od tej w ciekłych elektrolitach, wielosiarczki są ograniczane w obszarze katody podczas eksploatacji akumulatora. Migracja siarki do obszaru anody jest unikana. Tak więc, strata substancji aktywnych przez dyfuzję nie występuje w akumulatorach Li-S wykorzystujących elektrolity polimerowe. Jednakże, przewodność jonowa elektrolitów polimerowych, na przykład, elektrolitu opartego na poli(tlenku etylenu) (PEO) [82], jest niska w temperaturze pokojowej.

Akumulatory Li-S z elektrolitami polimerowymi wymagają wysokiej temperatury pracy, aby uzyskać wystarczającą przewodność jonową. Przewodność jonową w temperaturze pokojowej można poprawić przez dodanie wypełniaczy ceramicznych, takich jak Al_2O_3 , ZrO_2 i innych [81, 83, 84]. Jednakże zanik pojemności jest nadal problemem. Tworzenia dendrytów litu nie można uniknąć, gdy stosuje się elektrolit polimerowy lub żelowy. Kwestie bezpieczeństwa związane z anodą mogą być problemem w konfiguracjach ogniwa z elektrolitami polimerowymi. Konfiguracja o wyłącznie litych składnikach to zaawansowany system oparty na szklanych ceramicznych elektrolitach [85-89]. Ceramiki szklane takie jak Li_2S-SiS_2 [90] i $Li_2S-P_2S_5$ [91] wykazują wysoką przewodność w temperaturze pokojowej, a szklane elektrolity ceramiczne mają liczbę transportu litowo-jonowego równą jedności, co jest wielką zaletą w stosunku do elektrolitów polimerowych [85]. Elektrolit jest elementem dodatniej elektrody, w celu polepszenia jonowej przewodności elektrody [85]. Jednakże, biorąc pod uwagę bardzo niskie przewodnictwo jonowe i elektroniczne siarki i siarczku litu, przed konfiguracją o wszystkich litych składnikach stoi ogromne wyzwanie, aby przezwyciężyć wewnętrzne problemy chemii akumulatorów Li-S. Chociaż konfiguracja o wszystkich litych składnikach wykazuje lepszą zdolność do pracy cyklicznej przy niskim prądzie, potencjał rozładowania wynosi tylko 1,4-1,5 V ze względu na wyższy opór na granicy faz, a tym samym umniejsza zaletę gęstości energii dla systemu Li-S. W pracy [95] opisano dwufunkcyjną warstwę pośrednią przewodzącą jony i elektrony przeznaczoną dla akumulatora Li-S o wszystkich elementach litych. Ta warstwa pośrednia jest interkalowana między katodą a elektrolitem stałym (SPE). W akumulatorze Li-S powstaje gradientowa zmiana jonowo-elektronowa, znacznie zwiększająca kompatybilność w styku katoda/SPE. Akumulator Li-S z warstwą pośrednią wykazuje wyższe wykorzystanie materiału czynnego i dzięki temu zwiększa wydajność.

W pracy [97] opisano akumulator o wszystkich elementach litych, zawierający hybrydową metaliczną anodę, kompozytową katodę S/C i stały elektrolit LiBH_4 . Hybrydowa anoda była wykonana z $0,8\text{MgH}_2 + 0,2\text{TiH}_2$ o ulepszonych właściwościach elektrochemicznych. Akumulator wykazał wysoką odwracalną pojemność właściwą 910 mAh g^{-1} z występującymi plateau rozładowania przy $1,8 \text{ V}$ i $1,4 \text{ V}$. Ponadto, pojemność pozostawała na poziomie do 85% wartości początkowej w ciągu pierwszych 25 cykli ładowania/rozładowywania.

5. MATERIAŁY ELEKTRODY DODATNIEJ (KATODY)

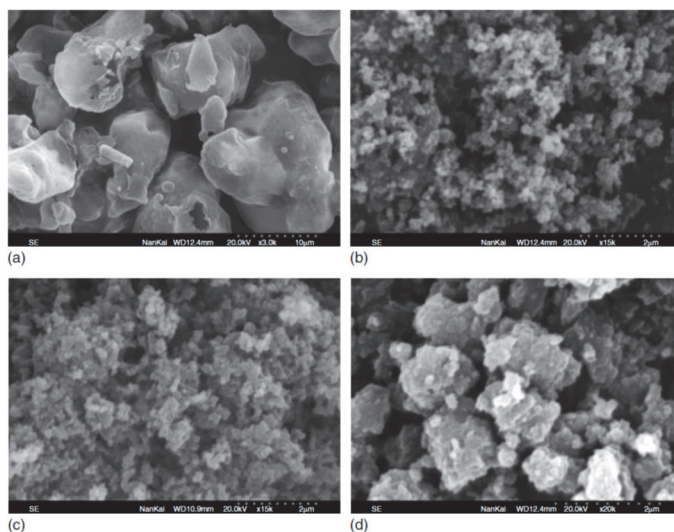
Według pracy [36] dodatnia elektroda jest kluczowa dla akumulatorów Li-S. Główne trudności dla pracy cyklicznej akumulatorów Li-S leżą w dużej mobilności związków siarki. Siarka zmienia swoją postać z fazy stałej do ciekłej, gdy akumulator jest częściowo rozładowany i wytrąca się w postaci $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ w stanie pełnego rozładowania. Fizyczna postać związków siarki ulega przekształceniu z jednej fazy stałej do innej fazy stałej, poprzez pośrednią fazę ciekłą, w procesie rozładowywania. Ten sam porządek przekształcania fazowego występuje podczas cyklu ładowania. Te przemiany fazowe stanowią poważną trudność, podczas wytwarzania dodatnich elektrod:

- 1) Dodatnia elektroda musi zachować swoją integralność strukturalną, gdy stałe postaci siarki zmieniają się w ciekłe. Najlepiej, gdy postaci siarki stają się ciekłe w elektrolicie, dodatnia elektroda potrzebuje porowatej struktury, oczywiście bez załamania się.
- 2) W przypadku, gdy ciekłe postaci przekształcają się z powrotem do stałych postaci siarki, oczekuje się, że ciała stałe równomiernie wypełnią przestrzeń w elektrodzie.
- 3) Stałe postaci siarki muszą utrzymywać ścisły kontakt elektryczny z węglem w elektrodzie.
- 4) Elektroda musi utrzymywać podwójnie ciągłą porowatą strukturę, aby zapewnić ścieżkę transportu litowo-jonowego. Podczas pracy cyklicznej, wysoce mobilne postaci wielosiarczki nie mogą zostać przywrócone do ich przewidywanych miejsc fizycznych. Dlatego też strukturalne uszkodzenia elektrody dodatniej podczas pracy akumulatora często powodują niesprawność akumulatorów Li-S. Aby osiągnąć dobrą zdolność do pracy cyklicznej akumulatorów Li-S i umożliwić ich dalszy rozwój, opracowano wiele materiałów na dodatnie elektrody, w tym kompozytów węgiel-siarka i polimer-siarka, siarczków organicznych, dodatków nieorganicznych, a równolegle także wiele nowych spoiw.

5.1. Kompozyty typu węgiel-siarka

W najwcześniejszej konfiguracji ogniwa, węgiel stosowany jako przewodnik elektroniczny był wymieszany z siarką, dając w wyniku prosty materiał kompozytowy węgiel-siarka [40, 72]. Różne materiały węglowe były wykorzystywane, w tym sadza Super P (SP) [45, 48, 63, 84, 92] i sadza acetylenowa (AB) [66, 93, 94].

Przegląd elektrochemicznych zastosowań materiałów węglowych przedstawiono, między innymi w [95]. Jednakże, powierzchnia styku między siarką i węglem była ograniczona z powodu niejednorodnego wymieszania [48, 64, 98] i zaobserwowano słabą zdolność do pracy cyklicznej z powodu pasywacyjnej warstwy Li_2S zgromadzonej na powierzchni matrycy węglowej [48, 63]. Powstawanie nieodwracalnych Li_2S jest przypisywane strukturalnemu uszkodzeniu ze względu na naprężenia powstające podczas procesu ładowania i rozładowywania [63]. Jednorodność wymieszania poprawia się przez obróbkę termiczną [96]. W skrócie, mieszanie sublimowanej siarki i sadzy acetylenowej AB miele się w celu uzyskania jednorodności i ogrzewa w temperaturze 149°C w reaktorze wypełnionym argonem. Stopiona siarka ma najniższą lepkość w tej temperaturze i rozprasza się w porach AB. Następnie temperaturę zwiększa się do 300°C , w której to temperaturze siarka jest odparowywana i umożliwione jest jej dyfundowanie do nanoporów. Sadza acetylenowa AB ma powierzchnię właściwą $65\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o średniej wielkości porów około $2,5\text{ nm}$. Całkowita powierzchnia zmniejsza się do $33,2\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ po wprowadzeniu siarki poprzez obróbkę termiczną, z towarzyszącym znaczącym zmniejszeniem małych porów. Fakty te wskazują, że siarka dyfunduje do nanoporów AB i bardzo dobrze się dysperguje, jak pokazano na rys. 4. Dla porównania, kiedy kompozyt sadzy acetylenowej AB i siarki jest przygotowywany poprzez mielenie kulowe, siarka pokrywa tylko powierzchnię AB. Powierzchnia materiału przygotowanego w ten sposób zmniejsza się od 65 do $8,9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Rys. 4. Obrazy SEM siarki (a), sadzy acetylenowej (AB) (b), kompozytu siarka-sadza acetylenowa AB wytwarzanego przez obróbkę cieplną (c) i kompozyt siarka-sadza acetylenowa AB wytwarzanego przez mielenie w młynie kulowym (d). Zaczerpnięto z pracy [99]

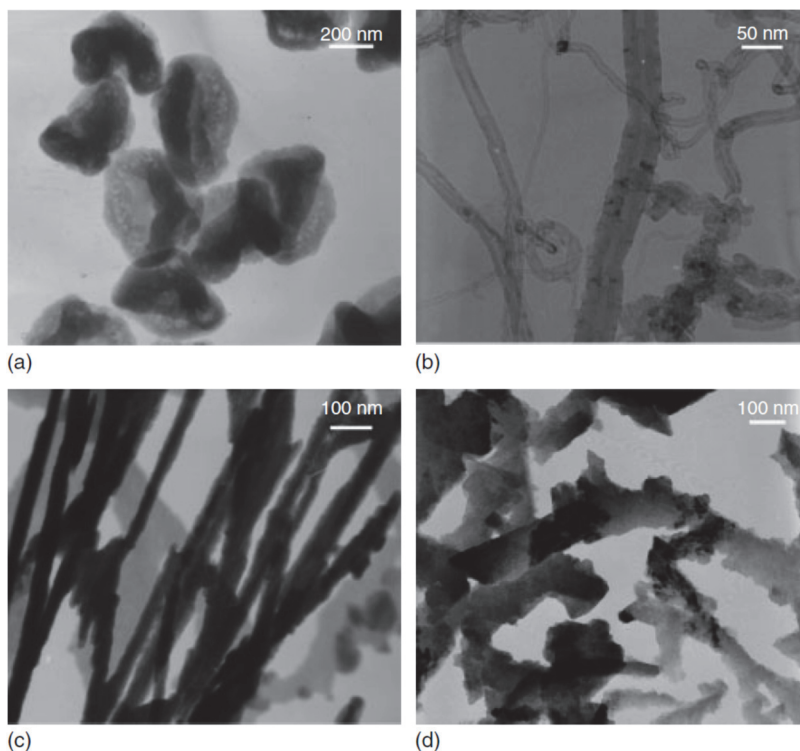
Kompozyt przygotowany przez obróbkę cieplną dostarcza dużej początkowej pojemności rozładowania 935 mAh g^{-1} , a ta jest utrzymywana na poziomie 500 mAh g^{-1} po 50 cyklach. Poprawa początkowej pojemności rozładowania i zdolności do pracy cyklicznej jest spowodowana uwięzieniem wielosiarczków w nanoporach sadzy acetylenowej AB [99].

Sadze, takie jak SP i AB mają stosunkowo małe pola powierzchni $60\text{-}70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, co ogranicza dyspersję siarki. Inne materiały węglowe o dużych polach powierzchni i małych rozmiarach porów, takie jak węgiel aktywowany (AC) [77, 98, 100], sadza Ketjen Black (KB) [64, 71] i pasta węglowa (CP) [71] są stosowane jako materiały matrycowe (przyjmujące) dla rozpraszania nanocząstek siarki. Wysoką początkową pojemność rozładowania 1180 mAhg^{-1} , z wykorzystaniem siarki w około 70%, uzyskuje się, gdy stosuje się AC jako dodatkowy środek przewodzący [100]. Pojemność po 60 cyklach wykazuje 60% początkowej pojemności rozładowania. Bliski styk siarki z silnie porowatym AC zapewnia materiałom kompozytowym dobrą przewodność elektryczną, nadając w ten sposób doskonałe właściwości elektrochemiczne materiałowi kompozytowemu. W porównaniu ze sposobem mielenia kulowego, wykorzystanie siarki poprawia się poprzez obróbkę cieplną mieszaniny siarki i AC [98]. Jednak gorsze wyniki otrzymuje się, gdy wzrasta zawartość siarki. Gdy KB zmiesza się z siarką, otrzymuje się ograniczoną poprawę żywotności. Niemniej jednak, żywotność znacznie poprawia się wraz z większą równomiernością rozkładu węgla wokół cząstek siarki, gdy suche składniki takie jak siarka, węgiel i spoiwa są mielone w młynie kulowym przed przygotowaniem zawiesiny [64].

Badania nad sadzami o różnych możliwościach adsorpcji udowodniły, że kluczowym parametrem (dla węgla) warunkującym osiągnięcie dobrych wyników są jego silne zdolności adsorpcyjne w stosunku do wielosiarczków. Duże pole powierzchni jest mniej ważne niż zdolność wchłaniania [101]. Dla poprawienia integralności struktury, dodaje się, oprócz AB, wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT) i nanowłókna węglowe (CNF) jako dodatkowe przewodniki elektroniczne do elektrody siarkowej. Dodanie MWCNT tworzy sieć 3-D, która jest bardziej skuteczna niż AB do przewodzenia elektronicznego, a przez to poprawia początkową pojemność rozładowania i utrzymywanie pojemności [102]. Jednak początkowa pojemność jest stosunkowo niska ze względu na niejednorodną dyspersję siarki. Dyspersję siarki poprawia jej osadzanie z fazy gazowej na MWCNT [103]. Początkowa pojemność rozładowania wynosi około 700 mAh g^{-1} , która jest znacznie wyższa niż ta obserwowana dla przypadku bez dodatku MWCNT.

MWCNT odgrywają ważne role w elektrodzie dodatniej: dostarczanie nanoreaktora do reakcji elektrochemicznej, uniemożliwienie rozpuszczania wielosiarczków i tolerowanie grubej warstwy pasywacyjnej Li_2S . Alternatywnie, nanokompozyt MWCNT-siarka otrzymuje się metodą wymiany rozpuszczalnika opartą na różnej

rozpuszczalności siarki w różnych rozpuszczalnikach [104]. Modyfikacja MWCNT poprawia interakcję MWCNT z rozpuszczalnikiem i dyspersję. Ponadto wprowadzone grupy hydroksylowe, karboksylowe i grupy karbonylowe działają jako punkty wzrostu, gdy siarka powtórnie osadza się w cyklu ładowania [104]. Tak przygotowane materiały zapewniają początkowe pojemności rozładowania 1380 i 1020 mAh g⁻¹ po 30 cyklach. CNF badano jako przewodniki elektroniczne i fizyczne spoiwa elektrod siarkowych [105]. Poprawę zdolności do pracy cyklicznej CNF i kompozytu siarki przypisuje się zmniejszonej aglomeracji siarki lub siarczku litu. Powłoka siarki na powierzchni różnych materiałów węglowych poprawia dyspersję siarki w materiałach kompozytowych. MWCNT-y powlekane S przygotowywane są przez zachowanie kapilarności między ciekłą siarką i MWCNT-ami. Posiadając niskie napięcie powierzchniowe 61 mN m⁻¹, ciekła siarka zwilża i wypełnia ścianki nanorurek węglowych przez kapilarność (patrz rys. 5) [106, 107].



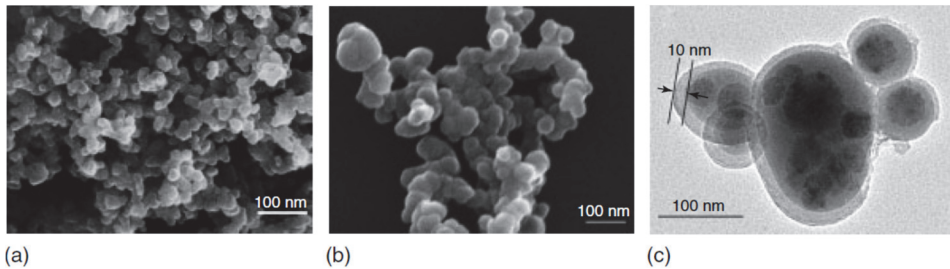
Rys. 5. Obrazy TEM (a) siarki elementarnej, (b) MWCNT-ów (c) MWCNT-ów powlekanych S (50% siarki), i (d) MWCNT-ów powlekanych S (80% siarki).
Zaczerpnięto z pracy [103]

MWCNT powlekane S wykazują odwracalną pojemność 670 mAh g⁻¹ po 60 cyklach. Zdolność do pracy cyklicznej jest znacznie lepsza w porównaniu z sadzą

powlekaną S i prostą mieszaniną S i MWCNT, tę pierwszą wykazującą lepszą zdolność do pracy cyklicznej niż ta ostatnia [103]. Alternatywnie, siarka może być osadzona na powierzchni węgla na drodze reakcji chemicznej roztworu siarczku i dwutlenku siarki, [108]:



Osadzanie siarki zaczyna się na powierzchni węgla, a następnie owija się wokół całej cząstki węgla, tworząc strukturę typu rdzeń-skorupa. Jednolita powłoka, o grubości kilku nanometrów, jest wytworzona na powierzchni cząstek węgla (patrz rys. 6). Ciągła matryca AC zapewnia transport elektronów, a jego powierzchnia oferuje miejsca reakcji. Początkowa pojemność rozładowania wynosi około 1232 mAh g^{-1} , a spada do 800 mAh g^{-1} po 50 cyklach, co jest pokazane na rysunku 6. Zdolność wytrzymywania wysokich prądów ulega poprawie ze względu na dobre przewodnictwo elektroniczne materiału kompozytowego.

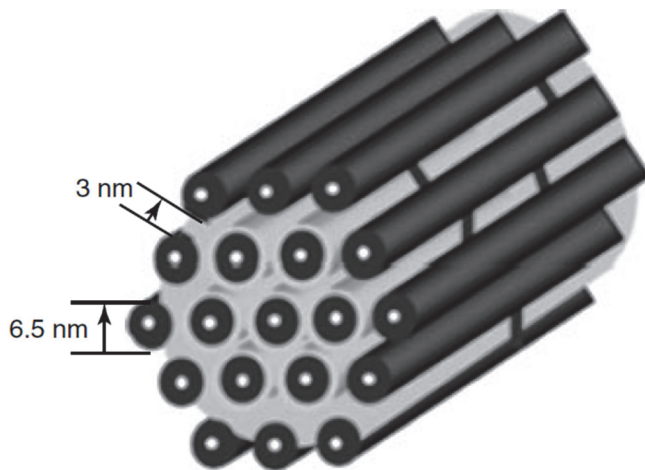


Rys. 6. Morfologia SEM dla super P (a), węgla powlekanego siarką (b), a obraz TEM węgla powlekanego siarką (c). Zaczepnięto z pracy [108]

Poprawę zdolności do pracy cyklicznej obserwuje się również w kompozycie siarka-węgiel wytworzonym metodą rozpylania [109]. Porowatość węgla odgrywa ważną rolę w wykorzystaniu materiałów czynnych i utrzymywaniu pojemności podczas cyklicznej pracy akumulatora. Ostatnie osiągnięcia w syntezie porowatych materiałów węglowych z dobrze zdefiniowanymi nanostrukturami otwierają możliwość kształtowania właściwości kompozytów siarka-węgiel. Mezoporowaty węgiel (MPC) o nieuporządkowanej strukturze porowatej zsyntetyzowano przy użyciu kopolimeryzacji krzemianu sodu i sacharozy, a następnie usuwaniu szablonu krzemianowego po karbonizacji związków organicznych [110].

Kompozyt siarka-mezoporowaty węgiel otrzymano przez powlekanie MPC siarką przez infiltrację w fazie gazowej [110]. W połączeniu z ciekłym jonowym elektrolitem, początkowa pojemność rozładowania i zdolność do pracy cyklicznej są lepsze w porównaniu z elektrodą siarkową przygotowaną przez mechaniczne zmieszanie sadzy i siarki. Poprawa jest przypisywana silnej adsorpcji wielosiarczku do MPC, zmniejszającej w ten sposób ich rozpuszczanie w ciekłych elektrolitach.

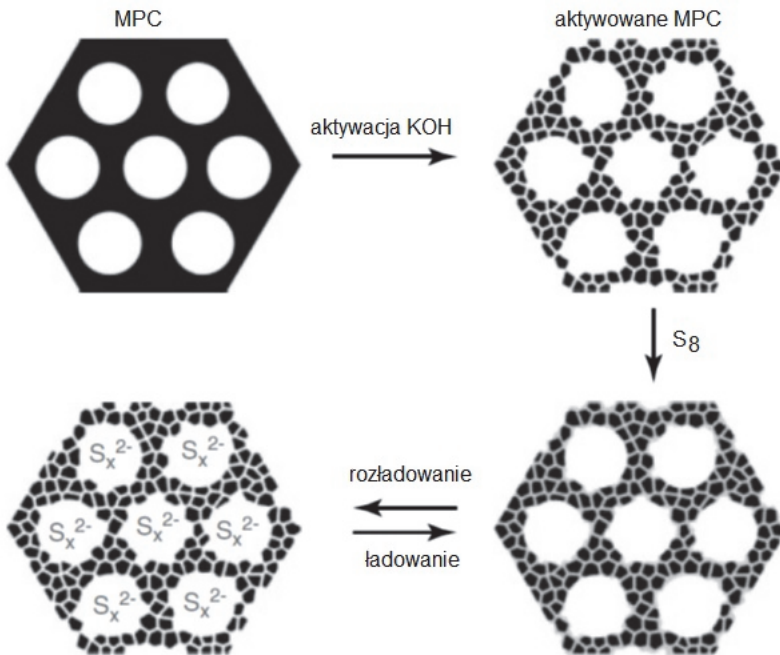
Wydajność materiału kompozytowego węgiel-siarka można dodatkowo poprawić przez zastosowanie wysoce uporządkowanego MPC jako materiału przyjmującego. CMK-3, uporządkowany materiał MPC, ma jednakową średnicę porów, dużą objętość porów, oraz wzajemnie połączoną porowatą strukturę o wysokiej przewodności elektronicznej. Podobna do układu krótkich prętów morfologia CMK-3 umożliwia dostęp do mezoporowatych kanałów. Kompozyt CMK-3 i siarki wytwarza się, stosując metodę stopu dyfuzyjnego. Przy ogrzewaniu w temperaturze 155°C stopiona siarka jest impregnowana do kanałów przez siły kapilarne. Nanowłókna siarki powstają wewnątrz porowatego węgla, tworząc ścisły styk z przewodzącymi ścianami węgla (patrz rys. 7). Ramowa struktura węgla zapewnia dobry styk elektryczny z siarką oraz umocowuje siarkę w swoich kanałach, które pomagają w zatrzymywaniu pośrednich wielosiarczków oraz ułatwiają pełną redukcję siarki do $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ (lub utlenianie do S_8). Zatrzymywanie różnych rodzajów wielosiarczków jest zwiększone przez polimerową modyfikację powierzchni węgla. Otrzymany chemiczny gradient zapobiega dyfuzji wielosiarczków do elektrolitu, a tym samym zjawisko transferu jest znacznie zahamowane. Początkowa pojemność wynosi około 1320 mAh g^{-1} a odwracalna pojemność 1100 mAh g^{-1} jest utrzymywana po 20 cyklach. Zdolność do pracy cyklicznej ulega poprawie ze względu na lepszą kontrolę morfologii, oprócz modyfikacji polimerowej [37].



Rys. 7. Schemat siarki (żółty) osadzonej we wzajemnie połączonej strukturze porów mezoporowatego węgla, CMK-3. Zaczerpnięto z pracy [37]

Wysoce porowaty węgiel (HPC) może zawierać 57% siarki, przy zachowaniu porowatej struktury. Po zakończeniu wprowadzania siarki do mikroporów HPC, jej powierzchnia zmniejszyła się od 1473 do $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ten kompozyt dostarcza

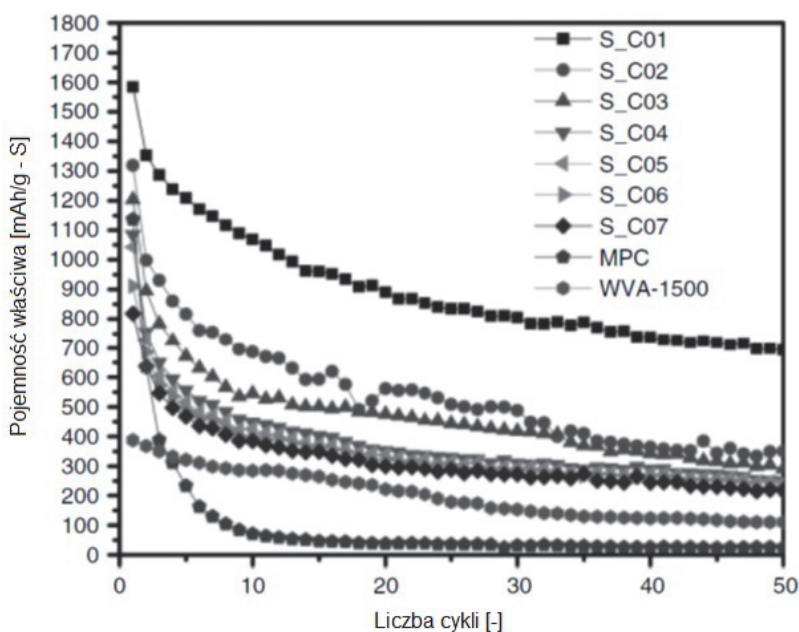
początkowej pojemności 1155 mAh g⁻¹ i odwracalnej pojemności 745 mAh g⁻¹ po 84 cyklach. Zdolność wytrzymywania maksymalnych prądów jest lepsza, chociaż jest to okupione przez niską pojemność. Ultradrobna porowata struktura opóźnia rozpuszczanie wielosiarczków w elektrolitach z powodu silnej adsorpcji wielosiarczków w mikroporowatym węglu [111]. Jednak zwiększenie zawartości siarki do 75% skutkuje rozpadem makroporowatej struktury, co prowadzi do niższej pojemności ładowania/rozładowania. Hierarchicznie zorganizowany kompozyt siarka-węgiel odnotowano jako elektrodę dodatnią dla akumulatora litowo-siarkowego [112]. MPC, który został przygotowany poprzez syntezę wspomaganą miękkim szablonem [113-116], aktywowano przy użyciu wodorotlenku potasu. Uzyskany aktywowany MPC ma bimodalną porowatą strukturę o dwóch rozkładach wielkości porów, o wymiarze 2 i 7,3 nm, jak pokazano na rys. 8.



Rys. 8. Ilustracja materiału kompozytowej katody S/C z wykorzystaniem dwumodalnego porowatego węgla jako wspornika. Zaczerpnięto z pracy [112]

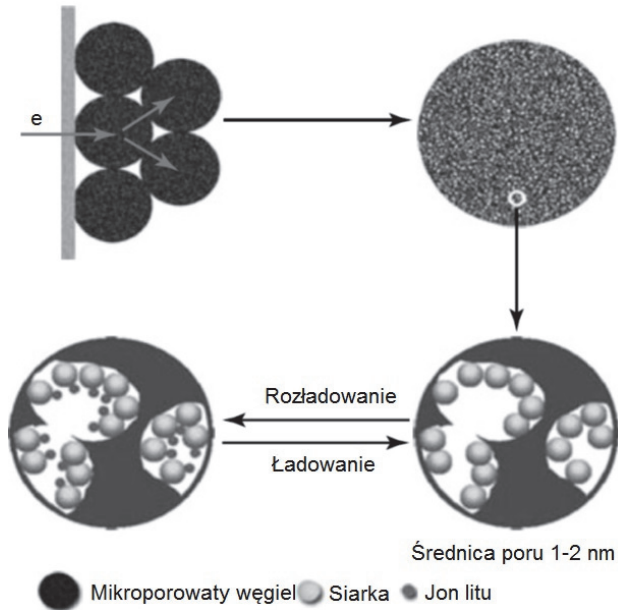
Mikropory istnieją jako wewnątrzścienna porowatość w mezoporach. Mikropory funkcjonują jako mikropojemniki dla siarki elementarnej, duże pole powierzchni zapewnia znaczny styk z izolującą siarką i wysoką przewodność elektryczną. Mezopory zatrzymują elektrolit, ułatwiają transport litowo-jonowy, a ograniczają wielosiarczki. Kompozyt MPC-S wytwarza się, stosując metodę ciekłej infiltracji.

Gdy zawartość siarki wynosi 11,7%, początkowa pojemność rozładowania wynosi 1585 mAh g⁻¹, co odpowiada 95% wykorzystania siarki w odniesieniu do jego teoretycznej pojemności 1675 mAh g⁻¹. Oryginalny MPC z 25,2% siarki dostarcza początkowej pojemności rozładowania 1136 mAh g⁻¹. Jednak WVA-1500 (który zawiera głównie mikropory) z 25,2% siarki wykazuje bardzo niską początkową pojemność 388 mAh g⁻¹. Dlatego mezopory odpowiadają za wysoką początkową pojemność, natomiast mikropory przyczyniają się do utrzymywania pojemności i dużej zdolności wytrzymywania maksymalnych prądów (patrz rys. 9). Aby zwiększyć stabilność długoterminową, kompozyt siarka-węglowe sfery jest przygotowywany przez umieszczanie siarki w mikroporach sfer węglowych przez obróbkę termiczną MPC [113].



Rys. 9. Pojemność właściwa rozładowania aktywnego kompozytu MPC/siarka. Zawartość siarki w próbkach zmieniała się od 12%wt dla S_C01, poprzez 24%wt dla S_C03, do 52%wt dla S_C07. Próbkę z mezoporowatego węgla (MPC) zsyntetyzowano metodą miękkiego szablonu. Po aktywacji KOH siarkę elementarną załadowano wprowadzono do aktywowanego mezoporowatego węgla {activated mezoporous carbon} (a-MPC) przez infiltrację w ciekłym roztworze CS₂ zawierającym 10% wagowych siarki. Próbkę WVA-1500 wykonano z aktywowanego mikroporowatego węgla WVA-1500 wytworzonego w Mead Westvaco Corp. Zaczerpnięto z pracy [112]

Uzyskane w wyniku syntezy kulki węglowe mają wąski rozkład wielkości mikroporów ok. 0.7 nm i dużą powierzchnię właściwą 844 m² g⁻¹ (rys. 10).

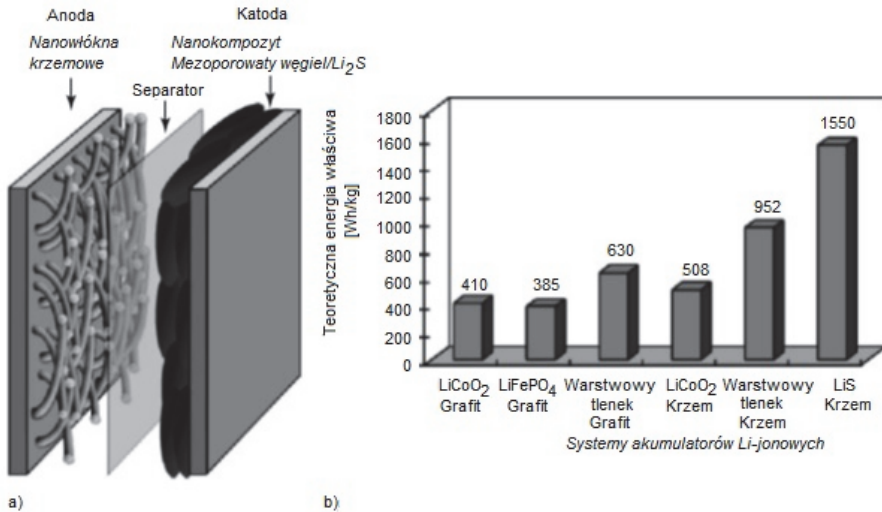


Rys. 10. Schemat ograniczonego procesu reakcji elektrochemicznej wewnątrz mikroporów kompozytowych cząstek sferycznych siarka-węgiel. Zaczerpnięto z pracy [110]

Mikropory sfer węglowych mogą pomieścić kilka pierścieniowych koron S_8 i/lub krótkie łańcuchy siarki elementarnej. Całkowity styk siarki i węgla jest znacznie poprawiony. Całkowita powierzchnia zmniejsza się do $6,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ po napełnieniu kulek węgla przez 42% wagowych siarki. Objętość mikroporów jest prawie całkowicie wypełniona siarką elementarną, co zapewnia wysokie rozproszenie siarki w mikroporach sfer węglowych. Wysoką początkową pojemność rozładowania 1333 mAh g^{-1} i odwracalną pojemność 1006 mAh g^{-1} uzyskuje się przy natężeniu prądu 40 mA g^{-1} . Co ciekawe, wysoka odwracalna pojemność 730 mAh g^{-1} jest utrzymywana przy wysokim prądzie 1200 mA g^{-1} . Wąski rozkład mikroporów (0,7 nm) raczej, a nie pole powierzchni i całkowita objętość porów jest ważna dla kontroli zdolności adsorpcji związków zawierających siarkę [114]. Oprócz dobrej przewodności elektrycznej, mikroporowate kulki węglowe ograniczają elementarną siarkę i następnie wielosiarczki podczas pracy cyklicznej, z powodu swej silnej adsorpcji, minimalizując zjawisko transferu, które powoduje utratę substancji czynnych i tworzenie się grubej warstwy izolacyjnej Li_2S na powierzchni kompozytowych elektrod [113]. Dlatego zdolność do pracy cyklicznej i zdolność wytrzymywania maksymalnych prądów są znacznie lepsze. Zastosowanie tlenków metali jako materiałów adsorpcyjnych ujawniono w ostatnim patencie [115]. Jednakże, materiały te nie są skuteczne w poprawianiu żywotności z powodu ich małej powierzchni i izolacyjnego charakteru. Nanowymiarowy $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}$ wykazał

Alternatywnie, kompozyt Li_2S -CMK-3 MPC przygotowano, rozpylając siarkę do mezoporów i następnie przekształcając uwięzioną siarkę w siarczek litu w reakcji z n-butylolitem [120].

W przypadku połączenia z anodą z nanodrutu krzemowego (rys. 12), początkowa pojemność rozładowania wynosi 573 mAh g^{-1} , stabilizując się po pięciu cyklach. Mały rozmiar porów z silnym efektem ograniczającym mają zasadnicze znaczenie dla osiągnięcia dobrej wydajności pracy cyklicznej.



Rys. 12. Schemat struktury ogniwa $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ baterii (a) i porównanie energii właściwej różnych systemów akumulatora Li-ion (b). Zaczerpnięto z pracy [120]

Jeszcze inny uporządkowany mezoporowaty węgiel zsyntetyzowano, używając krzemionki SBA-15 jako twardego szablonu oraz kwasu huminowy jako źródła węgla [122]. Otrzymany materiał węglowy odznaczał się heksagonalnym uporządkowaniem porów o średniej średnicy 7,6 nm i dużym właściwym polem powierzchni $670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tak zsyntetyzowany węgiel posłużył jako składnik siarkowej katody w ogniwie Li-S. Przy 20% zawartości w kompozytowej katodzie oraz bez żadnych pomocniczych dodatków przewodzących, materiał odznaczał się znacznie korzystniejszą pojemnością właściwą w stosunku do konwencjonalnej sadzy i handlowego węgla mezoporowatego CMK-3 (do 1200 mAhg^{-1}), jak również poprawioną stabilnością pracy cyklicznej i zdolności przenoszenia prądów znamionowych. Przypisano to korzystnej morfologii i porowatej strukturze węgla uzyskanej z huminowego kwasu.

Kolejny węgiel o dużym polu powierzchni otrzymano z biomasy [123]. Został on przygotowany przez chemiczne przetworzenie skórek owoców za pomocą węglanu potasowego. Węgiel ten był zbadany jako nowy składnik siarkowej

katody akumulatora Li-S. Zsyntetyzowany materiał odznaczał się hierarchiczną mikro-makroporową strukturą z układem połączonych mikrowłókien podobnym do gąbki. Kompozytowa katoda siarkowa wytwarzana z wykorzystaniem tego węgla wykazała bardzo dużą początkową pojemność właściwą rozładowania 886 mAh g^{-1} przy obciążeniu prądem $0,1 \text{ C}$, która pozostała bardzo stabilna w ciągu kolejnych 50 cykli ładowania/rozładowania (straty pojemności poniżej 1%). Doskonałą odwracalność i stabilność pracy cyklicznej tej kompozytowej katody przypisano unikalnemu połączeniu mikro- i makroporowości, jak również chemicznym oddziaływaniom powierzchniowym, pozwalającym na zachowanie pośrednich wielosiarczków wewnątrz struktury węglowej, bez nadmiernego rozpuszczania w obszarze elektrolitu.

Stosunkowo niedawno zauważono, że heteroatomowo domieszkowany CNT (jednowymiarowa alotropowa odmiana węgla) poprawia całkowitą przewodność elektrod i pokonuje ograniczenia związane z wielosiarczkami litu [124-127]. Udowodniono, że domieszkowanie azotem wykazuje znaczną chemisorpcję wielosiarczków litu ze względu na silną interakcję Li-N, która jest związana z własnością elektronów donorowych azotu [124]. Akumulatory litowo-siarkowe o dłuższej i stabilnej żywotności w warunkach pracy cyklicznej uzyskano dzięki użyciu CNT domieszkowanych azotem lub grafenu jako matryc [124-131]. Pomimo tego, relatywnie niska powierzchnia właściwa CNT ogranicza osadzanie siarki i wielosiarczków, co oznacza mniejsze wykorzystanie siarki i obniżoną gęstość energii [132-134]. CNT wykazują tendencję do agregacji dzięki silnym interakcjom Vander Waalsa, które zmniejszają ich właściwości fizyczne [135]. W niektórych przypadkach badawczych, azot używany do domieszkowania pochodził ze źródeł zewnętrznych, takich jak amoniak [136], mocznik [137], pirydyna [138] lub melamina [139]. Wang i in. [137] wykorzystali mocznik jako źródło azotu, do zsyntezowania arkuszy grafenu domieszkowanego azotem metodą hydrotermiczną, co pozwoliło uzyskać zwiększoną długotrwałą stabilność akumulatora (pozostało $578,5 \text{ mAh g}^{-1}$ pojemności przy obciążeniu prądem 1 C w obrębie 500 cykli).

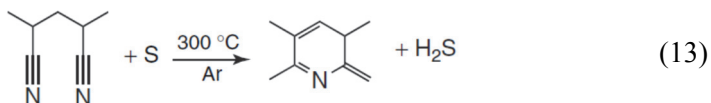
W pracy [140] przedstawiono trójwymiarowy hierarchiczny materiał węglowy (MCCNT), złożony z mezoporowatego węgla w rdzeniach sfer i powłok CNT bogatych w azot, uzyskany w procesach rozpylania w aerozolu, a następnie chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Dzięki swej dobrze określonej strukturze porowatej i korzystnej strukturze przewodzącej, MCCNT są wykorzystywane jako potencjalna matryca dla siarki w akumulatorach Li-S, wytwarzana za pomocą klasycznej metody stopowo-dyfuzyjnej. Podczas cyklicznego obciążania gęstością prądu $0,2 \text{ C}$ ($1 \text{ C} = 1675 \text{ mAh g}^{-1}$), akumulator osiągał początkową pojemność $1438,7 \text{ mAh g}^{-1}$. Nawet jeśli gęstość prądu wzrastała do 1 C , to po 300 cyklach, pojemność właściwa pozostawała na poziomie $534,6 \text{ mAh g}^{-1}$. Zwiększona wydajność elektrochemiczna mogła wynikać z hybrydowej struktury

MCCNT, w której porowaty rdzeń działa jako matryca utrzymująca siarkę i uwzględniająca zwiększanie objętości, a zewnętrzne CNT zapewniają doskonałe warunki przewodzenia elektronów i jonów. Ponadto, azot domieszkowany in situ na powierzchni CNT umożliwia skuteczne wychwytywanie wielosiarczków litu, co prowadzi do znacznej poprawy osiągniętych cyklicznej pracy akumulatora. Podczas badań opisanych w pracy [141] jako matrycę przewodzącą katody w akumulatorze litowo-siarkowym zastosowano nanocząstkowe kulki węglowe pochodzące z nowolaku. Wykorzystano samoemulgującą syntezę do otrzymania submikronowych kulek węglowych pochodzących z nowolaku i zawierających nanopory. Już po pirolizie kulki węglowe wykazały powierzchnię właściwą $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, która po fizycznej aktywacji wzrosła do $2080 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nieaktywowane i aktywowane kulki węglowe reprezentowały nanoporowaty węgiel o odpowiednio średniej i dużej powierzchni, co pozwoliło ocenić wpływ porowatości na właściwości elektrochemiczne katod akumulatorów Li-S. Hybrydy węglowo-siarkowe otrzymano za pomocą dwóch różnych sposobów wnikania siarki: wlewu stopionej siarki (wyżarzanie) i wytworzenia siarki in situ z tiosiarcznanu sodu. Dla aktywowanych kulek węglowych i zastosowania wlewu stopionej siarki uzyskano najlepszą wydajność ($\sim 880 \text{ mAh g}_S^{-1}$ przy niskim obciążeniu prądem, w 5. cyklu) i wysoką stabilność wydajności ($> 600 \text{ mAh g}_S^{-1}$ po 100 cyklach).

5.2. Kompozyty typu polimer-siarka

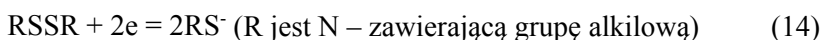
W celu zapobiegania zbrylaniu siarki, gromadzeniu nieodwracalnych Li_2S w katodzie, i rozpuszczaniu wielosiarczków w elektrolicie został opracowany molekularnie mieszany kompozyt polimer-siarka [142]. Kompozyt polimer-siarka był przygotowany przez interkalację siarki do przewodzących polimerów, takich jak poliakrylonitryl (PAN), zgodnie z równaniem 24,9 [45, 98, 121, 142, 143]. Początkowa pojemność rozładowania kompozytu wynosi 850 mAh g^{-1} w przeliczeniu na całkowitą masę, co oznacza, że prawie wszystkie atomy siarki były zredukowane do Li_2S . Odwracalna pojemność pozostaje powyżej 600 mAh g^{-1} po 50 cyklach i prawie żadnego samorozładowania nie obserwuje się w stanie pełnego naładowania po upływie jednego miesiąca na półce. Mieszanie na poziomie cząsteczkowym PAN i S hamuje rozpuszczanie wielosiarczków w elektrolitach [142]. Zdolność do pracy cyklicznej kompozytu PAN-S jest poprawiana przez ogrzewanie mieszaniny PAN i siarki w temperaturze 450°C [144]. Odwracalna pojemność 470 mAh g^{-1} jest dostarczana po 380 cyklach. Dalsze badania kompozytów PAN-S opisano w [65, 119, 145-147]. Prekursory PAN o wąskim zakresie masy cząsteczkowej i wysokiej strukturalnej czystości dały w wyniku materiały kompozytowe PAN-S posiadające najwyższą wydajność elektrochemiczną [148]. Kompozyt PAN-S wykazuje również dobrą pojemność rozładowania $632\text{-}854 \text{ mAh g}^{-1}$

między -20 a 60°C, przy czym większą pojemność w wyższej temperaturze [65]. Inne kompozyty polimer-siarka oparte o polipirol (PpY) [149-151], polipirol-konilinę (PPyA) [152], oraz politiofen [153] wykazały również poprawę wydajności pracy cyklicznej.



5.3. Siarczki organiczne

Siarczki organiczne badano jako materiały katodowe na bazie pary redoks wiązań S-S w dwusiarczku organicznych lub tiolanach [154, 155]:



Stosując RSSR jako katodę i polimer PEO jako elektrolit, gęstość energii 160 Wh kg⁻¹ jest uzyskiwana z 40-75% wykorzystaniem pojemności [156]. Jednakże działanie ogranicza się do podwyższonej temperatury 50-93°C. W temperaturze 20°C, gęstość energii 82 Wh kg⁻¹ otrzymano przy zastosowaniu ciekłego elektrolitu zawierającego dimetylosulfotlenek (DMSO) [157]. Gęstość energii wzrasta do 303 Wh kg⁻¹, gdy 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) jest wykorzystywany jako elektroda dodatnia w temperaturze 25°C [154]. Z powodu swej wysokiej stabilności pracy cyklicznej w szerokim zakresie temperatur, DMcT został szeroko zbadany, ale jego pojemność teoretyczna to tylko 362 mAh g⁻¹. Podobnie jak w przypadku katody z elementarnej siarki, izolacyjny elektryczny charakter DMcT i wysoka rozpuszczalność jego produktu rozładowania w ciekłym elektrolicie skutkuje słabą zdolnością do pracy cyklicznej. Przewodnictwo elektryczne jest polepszane przez zastosowanie przewodzącego polimerowego siarczku organicznego, poli(ditiodianiliny) jako materiału katody. Sprężone szkielety są zachowane podczas pracy cyklicznej i zapewniają wysoką przewodność elektryczną. Udział masy przewodzących szkieletów zmniejsza pojemność do 270 mAh g⁻¹. Połączenia interpolimerowych dwusiarczków między poszczególnymi łańcuchami polimerowymi nie mogą oferować wysokiej sprawności dołączania, a w konsekwencji przewodzące polimerowe siarczki organiczne wykazują niezadowalającą zdolność do pracy cyklicznej. Mimo wielkiego wysiłku badawczego w dziedzinie siarczku organicznych, ich zastosowanie jako elektrod dodatnich nie było szczególnie udane [158-168]. Ich niepraktyczność czyni je mniej atrakcyjnymi od siarki elementarnej.

5.4. Inne materiały elektrody dodatniej

Siarczki metali (M-S) zostały po raz pierwszy zastosowane, w celu zastąpienia siarki elementarnej, jako elektrody dodatnie dla wysokotemperaturowych (powyżej 400°C) akumulatorów litowo-siarkowych [163]. Wiele M-S-ów (M = Fe, Co, Ni, etc.) jest badanych jako elektrody dodatnie, ponieważ w pewnym stopniu umożliwiają rozwiązanie problemów korozji i zmienności związanych z wykorzystaniem elementarnej siarki w akumulatorach wysokotemperaturowych. Temperatura robocza jest ograniczana do 95-105°C, stosując kompozytowy elektrolit polimerowy dla zastąpienia stopionych soli elektrolitów i separatora w postaci tlenku magnezu [164, 165]. Rozpowszechnione przez komercjalizację akumulatorów litowo-jonowych siarczki metali przejściowych i siarczki litu/binarnych (dwuwartościowych) metali Li-M-S (M = Fe [172, 173], Co [174], Cu [85, 86], Ti [46] oraz Mo [175]) były intensywnie badane jako pozytywne elektrody dla akumulatorów litowo-siarkowych pracujących w temperaturze pokojowej. M służy jako materiał przewodzący dla zastąpienia konwencjonalnych materiałów węglowych. Struktury z nanodrudu Cu_2S bezpośrednio narastały na podłożu Cu i były używane jako dodatnia elektroda, która zapewnia wstępną pojemność 400 mAh g^{-1} i utrzymuje więcej niż 50% tej odwracalnej pojemności po 100 cyklach [176]. Dla porównania, Ni_3S_2 zapewnia wyższą początkową pojemność 430 mAh g^{-1} i zachowuje więcej niż 80% odwracalnej pojemności [177]. Wysoką początkową pojemność 1000 mAh g^{-1} otrzymuje się dla nanorurek Co_9S_8 , ale zachowywane jest tylko 37% tej pojemności [178], podczas gdy nanopłyty SnS_2 mogą dostarczyć bardzo stabilnej odwracalnej pojemności powyżej 500 mAh g^{-1} po 50 cyklach [179]. Inne materiały dodatnie, takie jak tlenek metalu przejściowego $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$ [115] i nieorganiczny polimer dwusiarczku fosfazenowego $[(\text{NPS}_2)_3]_n$ [180] są zgłaszane dla zmniejszenia oporu ogniwa i poprawy wysokoprądowej wydolności dla akumulatorów litowo-siarkowych.

W pracy [181] przedstawiono nowe nanokompozytowe materiały katodowe składające się z siarki (80% wagowych), osadzonego w domieszkowanym azotem trójwymiarowym tlenku grafenu (N-3D-rGO), przez sterowaną metodę impregnacji siarczanowej. Dodanie azotu zwiększa dziesięciokrotnie powierzchnię dla pryzmatycznego grafenu, a objętość porów siedmiokrotnie. Te cechy konstrukcyjne pozwalają katodzie utrzymywać więcej siarki. Adsorbuje ona także wielosiarczki i zapobiega ich oderwaniu od materiału matrycy, zapewniając tym samym stabilne wyniki pracy cyklicznej. Metoda nasycania roztworem siarki pozwala uzyskiwać równomierny rozkład nano-siarki w kontrolowany sposób. Uzyskany materiał zapewnia wysoką początkową pojemność rozładowania 1042 mAh g^{-1} i 916 mAh g^{-1} z dobrym utrzymywaniem pojemności na poziomie odpowiednio 94,8% i 81,9% w temperaturze 0,2°C i 0,5°C po 100 cyklach.

W pracy [182] przedstawiono sposób uzyskiwania wysokojakościowych nanomateriałów krystalicznych typu Li_2S o średniej wielkości cząstek około 55 nm i pokrytych Li_3PS_4 w celu utworzenia nanoskalowego lito-warstwowego kompozytu $\text{Li}_2\text{S} @ \text{Li}_3\text{PS}_4$. Następnie służył on do wytworzenia aerożelu nano- $\text{Li}_2\text{S} @ \text{Li}_3\text{PS}_4$ /grafen w prostym procesie powlekania przez infiltrację/odparowanie cieczy, stosowanego bezpośrednio jako kompozytowa katoda bez metalowego podłoża do akumulatora litowo-siarkowego. Kompozyt ten zapewniał wysoką pojemność rozładowania $934,4 \text{ mAh g}^{-1}$ w cyklu początkowym i utrzymuje pojemność $485,5 \text{ mAh g}^{-1}$ po 100 cyklach przy obciążeniu prądem 0,1 C. Ponadto, kompozyt wykazywał znacznie niższą barierę potencjalną ($\sim 2,40 \text{ V}$) i nadpotencjał w porównaniu do poprzednich doniesień, co wskazywało, że Li_2S potrzebuje tylko niewielkiej ilości energii do aktywowania. Doskonałe właściwości elektrochemiczne wynikały z małej wielkości cząstek Li_2S i obecności superjonowo przewodzącej warstwy powlekającej Li_3PS_4 , która mogła skracać ścieżki dyfuzji jonów Li i elektronów, poprawiać przewodność jonową, a także opóźniać w pewnym stopniu rozpuszczanie wielosiarczków w elektrolicie.

W pracy [183] przedstawiono ciekawą strategię, polegającą na wytworzeniu na powierzchni katody warstwy (PAL) adsorpcyjno-blokującej wielosiarczki powstające in situ, aby opanować transfer wielosiarczków i promować stabilność pracy cyklicznej w akumulatorach Li-S. PAL składa się z La_2S_3 , które są zdolne chemicznie adsorbować wielosiarczki przez silne oddziaływanie wiązań La-S i wiązań S-S i zbudować skuteczną barierę przed wydostawaniem się siarki. Ponadto La_2S_3 są w stanie zahamować krystalizację Li_2S i ułatwiać transfer jonów, co przyczynia się do zmniejszenia wewnętrznego oporu elektrycznego akumulatora. Dodatkowo, produkt uboczny LiNO_3 tworzy jednocześnie stabilną litą fazę pośrednią między anodą i elektrolitem dla dalszego hamowania transferu wielosiarczków. Dzięki tej metodzie akumulatory Li-S osiągały wysoką stabilność pracy cyklicznej, przy czym stopień zmniejszenia pojemności wynosił jedynie 0,055% od 10 cyklu.

W pracy [184] opisano kompozytową katodę siarka/poliakrylonitryl/zredukowany tlenek grafenu, syntetyzowany w procesie samoorganizacji. Przewodność elektryczna kompozytu uległa zwiększeniu od $\sim 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ do $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Kompozyt ten zapewnia wysoką pojemność $700 \text{ mAh (g}_s\text{)}^{-1}$ nawet przy obciążeniu prądem 2 C ($3,4 \text{ A g}^{-1}$). Wiązania C-S w kompozycie pozostały zachowane nawet po intensywnym obciążaniu cyklicznym.

W pracy [185] przedstawiono nową katodę do akumulatora Li-S, wykorzystującą proszkową siarkę osadzoną w podwójnej powłoce dwutlenku magnezu i tlenku grafenu ($\text{S}@ \text{MnO}_2 @ \text{GO}$) o poprawionej zdolności obciążania prądem i do pracy cyklicznej. Do utworzenia tej struktury wykorzystano reakcję z użyciem

KMnO₄ redukującego siarkę w celu wytworzenia in situ MnO₂, który pokrywa powierzchnię nadmiarowej siarki. Powstały MnO₂ o morfologii podobnej do plastra pszczelego zapewnia doskonałą przestrzeń do przechowywania wielosiarczaków. Zewnętrzna warstwa GO została wytworzona, aby zablokować otwarte pory MnO₂, minimalizując w ten sposób skłonność wielosiarczaków do rozpuszczania w elektrolitach. GO znacznie poprawił przewodność elektryczną katody siarkowej, a struktura S@MnO₂@GO wykazała doskonałą zdolność do obciążania prądem i dużą żywotność.

W pracy [186] przedstawiono nowy typ elastycznej porowatej warstwy z nanowłóknien węglowych modyfikowanych nanocząstkami grafenu i ultradrobnyimi polarnymi nanocząsteczkami TiO₂, jako matrycę do utrzymywania siarki w katodzie akumulatora Li-S. Doskonała struktura warstwy umożliwiała wysokowydajną dyspersję siarki w celu uzyskania dużej pojemności i dużą zdolność do rozdzielania wielosiarczaków litu, dającą w efekcie dużą żywotność. Taka katoda wykazała wysoką początkową właściwą pojemność rozładowania 1501 mAh g⁻¹ przy obciążeniu prądem 0,1 C oraz zdolność do przenoszenia wysokoprądowych obciążeń, uzyskując pojemność właściwą 668 mAh g⁻¹ przy obciążeniu prądem 5 C, jak również przedłużoną stabilność pracy cyklicznej.

W pracy [187] przedstawiono kowalencyjną drogę szczepienia wykorzystywaną do wytworzenia kompozytu jednorodnych pustych w środku nanokulek węgla (HCN) i kwasu trithiocyanurowego (TTCA) wulkanizowanego w porach HCN. Kompozyt taki wykazuje wysokie wykorzystanie wulkanizowanego TTCA przez HCN o dużej powierzchni 2330 m² g⁻¹ i dużej objętości porów oraz kowalencyjnych wiązaniach z siarką, skutecznie hamując rozpuszczanie wielosiarczaków. Pojemność pierwszego rozładowania kompozytu osiągnęła 1430 mAh g⁻¹ przy obciążeniu prądem 0,1 C i 1227 mAh g⁻¹ przy obciążeniu prądem 0,2 C.

6. SPOIWA

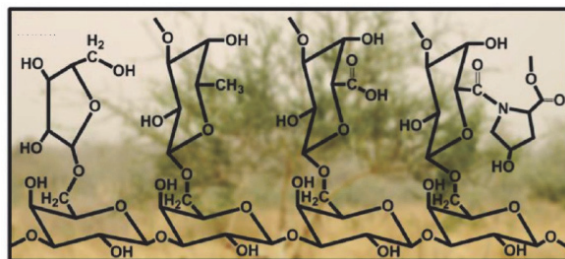
Spoiwo jest niezbędnym składnikiem, gdyż odgrywa ważną rolę w utrzymaniu integralności strukturalnej elektrod, a tym samym pojemności i zdolności do pracy cyklicznej akumulatorów litowo-siarkowych. Dobry środek wiążący powinien tworzyć dobrą i stabilną sieć między siarką i materiałami przewodzącymi, ułatwiającą transport elektroniczny i jonowy [188].

Kilka alternatywnych spoiw elektrody, takich jak tlenek polietylenu (PEO), żelatyna, poliwinylpirolidon (PVP), Na-alginian, guma arabska (GA), itd., badano jako alternatywy dla powszechnie stosowanego difluorku poliwinylidenu (PVDF) [189-194].

Idealne spoiwo jest potrzebne, aby stworzyć bardziej solidne struktury przewodzące i poprawić wytrzymałość i stabilność strukturalną całej elektrody siarkowej.

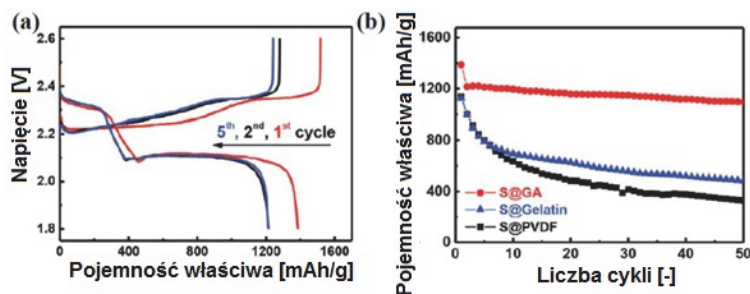
PEO pokazuje dobrą przewodność jonową wynikającą z jego koordynacji z jonami litu [78]. Stosując PEO jako spoiwo w katodzie, 80% pojemności teoretycznej jest dostarczane dla pierwszego rozładowania, zaś pojemność 100 mAh g⁻¹ jest utrzymywana w temperaturze 80°C. Morfologia i elektrochemiczne właściwości katody zależą od procedury przetwarzania i rodzaju lepiszcza: mechanicznie mieszana mieszanina PEO, węgla i siarki tworzy porowaty film PEO, który ma lepszą zdolność do pracy cyklicznej niż mieszanina zmielona w młyńcu kulowym, która tworzy gęstą i grubą warstwę PEO nad cząstkami siarki. W przeciwieństwie do tego, kiedy poli(butadien-co-styren) (PBS) służy jako lepiszcze mielona w młyńcu kulowym sucha mieszanina ma dobrą zdolność do pracy cyklicznej [64]. Na ogół, PEO wykazuje słabe właściwości adhezyjne [63, 70] i niską przewodność jonową w niskiej temperaturze [195], a elektrody wykonane z niego wykazują lepszą wydajność w podwyższonych temperaturach. Zastosowanie kompozytów politetrafluoroetylen (PTFE) – karboksymetylo celuloza (CMC) jako spoiwa poprawia pojemność i wykorzystanie siarki w porównaniu z poliwinylpirolidonom (PVP) i kompozytem PTFE-alkohol poliwinylowy (PVA) wykorzystywanych jako spoiwa [196], lecz nie odnotowano żadnej wydajności pracy cyklicznej. W innej pracy pojemność wzrasta, jak odnotowano, wraz z liczbą cykli do 10. cyklu, przy wykorzystaniu kompozytu PTFE-CMC jako spoiwa [66]. Według pracy [197] poprawiono pojemność rozładowania i wydajność pracy cyklicznej przy użyciu kombinacji PVP i polietylenoiminy (PEI) w porównaniu z jednoskładnikowym spoiwem PVP. Reakcja chemiczna między PVP i PEI zwiększa stabilność kompozytu PVP-PEI w elektrolicie, nadając dobrą wytrzymałość mechaniczną katodzie. Żelatyna jest niedawno opracowanym spoiwem dla elektrody siarkowej. Katody wykorzystujące żelatynę jako spoiwo mają lepszą początkową

pojemność i zdolność do pracy cyklicznej niż te wykorzystujące PEO jako spoiwo [93, 188, 198, 199]. Żelatyna wykazuje korzystne właściwości wysokiej stabilności w elektrolitach, skuteczną przyczepność i dyspersję materiałów elektrody dodatniej. W pracy [193] zaprezentowano spoiwo inspirowane Acacia senegal, GA, które jest nietoksyczne i zrównoważone dla akumulatorów litowo-siarkowych o wysokiej wydajności. Struktura GA została przedstawiona na rys. 13.



Rys. 13. Schematyczny obraz struktury chemicznej GA z tłem Acacia Senegal [193]

Rysunek 14a przedstawia profile rozładowania/ladowania ogniwa ze spoiwem GA przy C/5. Było oczywiste, że istnieją dwa typowe plateau podczas rozładowania, odpowiadające tworzeniu się rozpuszczalnych wielosiarczków o długim łańcuchu i nierozpuszczalnych krótkołańcuchowych $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$. Jak pokazano na rys. 14b, S@GA mogło dostarczać początkowej pojemności 1386 mAh g^{-1} , która była znacznie wyższa niż te dla S@żelatyna i S@PVDF. Duża pojemność 1090 mAh g^{-1} mogła być jeszcze osiągnięta po 50 cyklach dla S@GA, co wskazuje na doskonałą integralność elektrody ogniwa z GA. Z drugiej strony, pojemności ogniwa z żelatyną i PVDF zmniejszały się odpowiednio do 452 i 312 mAh g^{-1} .



Rys. 14. (a) Profile rozładowania/ladowania ogniwa ze spoiwem GA przy C/5, (b) wydajność pracy cyklicznej ogniwa z różnymi spoiwami [193]

Mimo, że te alternatywne spoiwa pozytywnie wpływają na akumulatory litowo-siarkowe, nadal istnieje wiele ograniczeń dla ich praktycznych zastosowań ze względu na niejasny sposób w jaki te spoiwa wchodzi w interakcje z katodą siarkową dla zwiększenia wydajności. Dlatego, trzeba przeprowadzić więcej badań dla zrozumienia tego mechanizmu.

7. ELEKTROLITY

Elektrolit jest również ważnym składnikiem akumulatorów Li-S, a wybór każdej części składowej elektrolitu, bezpośrednio wpływa na wydajność akumulatora [200-202].

Elektrolity zapewniają jonowy transport między katodą i anodą i odgrywają kluczową rolę w akumulatorach litowych. Dzięki swemu niskiemu potencjałowi operacyjnemu ($> 3,6$ V), akumulatory Li-S nie mają problemów z powodu rozkładu ciekłych elektrolitów, który obserwuje się w akumulatorach litowo-jonowych o wysokim potencjale. Niemniej jednak, akumulatory Li-S, w których są stosowane ciekłe elektrolity, doświadczają dramatycznego zaniku pojemności, ze względu na dużą rozpuszczalność wielosiarczków w ciekłych elektrolitach. Transfer wielosiarczków, korozja litu anody i nieodwracalne osadzania mniej rozpuszczalnych Li_2S_2 i Li_2S są związane z wysoką rozpuszczalnością wielosiarczków, co pociąga za sobą wysoką mobilność siarki w ogniwie elektrochemicznym. Wiele problemów w bateriach Li-S może być rozwiązane za pomocą stałych elektrolitów, takich jak elektrolity polimerowe żelowe i ceramiczne, chociaż stałe elektrolity w ogóle mają gorsze przewodnictwo jonowe i wolniejszą kinetykę.

7.1. Ciekłe elektrolity

Ciekłe elektrolity obejmują sole litu rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych. Powszechnie przyjmuje się, że skład elektrolitu ma duży wpływ na sprawność ładowania i rozładowania ujemnej elektrody litowej w akumulatorach litowo-jonowych [203]. W akumulatorach litowo-siarkowych, problemy są nie tylko związane z anodą litową, ale także z katodą siarkową [39]. Oprócz korozji i pasywacji anody litu przez rozpuszczalne rodzaje wielosiarczków, ciekły elektrolit musi spełniać następujące wymagania:

- (i) niskiej lepkości,
- (ii) wysokiej rozpuszczalności wielosiarczku,
- (iii) dobrych właściwości elektrochemicznych w reakcji redoks siarki.

Na przykład, siarka może być zredukowana wyłącznie do S^{2-}_4 w DMSO, co odpowiada 25% maksymalnego wykorzystania siarki. Maksymalne wykorzystanie siarki wynosi 50% w dimetyloacetamidzie (DMAC), gdyż siarkę można zredukować do S^{2-}_2 . Jednak, w THF około 100% wykorzystania siarki otrzymuje się w 50°C [68]. Charakter organicznych rozpuszczalników i soli litu w znacznym stopniu wpływa na elektrochemiczne procesy z udziałem związków siarki na

elektrodzie dodatniej [204, 205]. Decyzja o wyborze elektrolitu ma kluczowe znaczenie dla wykorzystania aktywnych materiałów i zdolności do pracy cyklicznej akumulatorów Li-S.

Jak podano w pracy [206], ciekły elektrolit jest najczęściej stosowany nie tylko w akumulatorach Li-S, ale również w większości innych ogniw elektrochemicznych, ze względu na niskie napięcia powierzchniowe i niskie lepkości. Właściwości te zapewniają dobrą zwilżalność elektrolitu, warunkującą dobry styk między elektrolitem i materiałami aktywnymi, przy niskiej oporności styku [207]. Jednocześnie ułatwiają one stosowanie elektrolitów z wysoką przewodnością jonową jako rezultatu ułatwienia dyfuzji jonów i wytworzenia homogenicznego roztworu. W nowoczesnych ogniwach Li-S, elektrolit musi podlegać szczególnym wymaganiom, ze względu na wysoką reaktywność chemiczną PS i metalicznego litu [208, 209]. Ponadto, rozważając słabe kinetyki elektrochemiczne siarki i siarczku litu, bardziej korzystne realizacje ścieżek elektronicznych i jonowych utrudniają optymalny wybór elektrolitu ogniwa Li-S [207].

7.1.1. Elektrolity oparte na eterze

Obecnie, elektrolit na bazie eteru jest najczęściej stosowanym elektrolitem w akumulatorach Li-S, zazwyczaj składającym się z 1 M amidku bis-trifluorometanosulfonimidu (LiTFSI) w binarnym eterowym rozpuszczalniku 1,2-dimetoksyetanu (DME) i 1,3-dioksołanu (DOL) z dodatkiem niewielkiej ilości LiNO₃ [62, 208-210]. Rozpuszczalniki eterowe są wybierane z uwagi na ich ogólną stabilność w obecności PS [211-213] i wysokie przewodzenie jonów oraz lepszy styk elektrolit/elektroda wynikający z niskiej lepkości i doskonałej zwilżalności [209].

7.1.2. Rozpuszczalniki

Różne elektrolity zostały dotąd zbadane, w tym jednoskładnikowe, dwuskładnikowe, a nawet trójskładnikowe rozpuszczalniki z odpowiednimi solami litu. Jednoskładnikowe rozpuszczalniki obejmują THF [214-216], DME [217], 1,3-dioksołan (DOL) [66], tri(glikol etylenu) dimetylowy eter (triglyme) [218], tetra (glikol etylenu) dimetylowy eter (TEGDME) [66, 218, 219], i glikol polietylenu dimetylowy eter (PEGDME) [218]. Zwykle jednoskładnikowy rozpuszczalnik nie spełnia wszystkich trzech warunków elektrolitu [66].

Duża lepkość stężonego roztworu wielosiarczków w THF prowadzi do złego wykorzystania siarki. Niewielka część toluenu w THF znacznie zmniejsza lepkość roztworu wielosiarczkowego w THF, poprawiając w ten sposób wykorzystanie siarki powyżej 95% [39], ale przyrost pojemności jest okupiony niską maksymalną wydajnością, ze względu na niską przewodność roztworu THF-toluen. Dodanie DOL do THF polepsza przewodność, ale wykorzystanie siarki wynosi tylko 50%

ze względu na niepełne rozładowanie siarki; produkt rozładowania jest ograniczony do Li_2S_2 w elektrolicie bogatym w DOL [220].

Spśród wielu typów rozpuszczalników eterowych, eter łańcuchowy taki jak DME, etery dimetylowe glikolu polietylenowego (PEGDME) i tetraetylenowy eter dimetylowy glikolu etylenowego (TEGDME) są najczęściej stosowane jako pojedynczy rozpuszczalnik w akumulatorach Li-S, z powodu swej dobrej zdolności rozpuszczania PS [221-224]. W tabeli 2 przedstawiono wykaz rozpuszczalników stosowanych w obecnych ogniwach Li-S oraz ich właściwości. Na przykład, w pracy [25] opisano badania pojedynczego DME, pojedynczego DOL i binarnego rozpuszczalnika DME + DOL jako elektrolitu do akumulatora Li-S. DOL miał stosunkowo mniejszą rozpuszczalność wielosiarczku, lecz zapewniał bardziej stabilny styk stałego elektrolitu (SEI) na powierzchni metalicznego litu. DME, z drugiej strony, jest bardziej reaktywny z litem, lecz zapewnia lepszą rozpuszczalność wielosiarczku dla poprawy kinetyk reakcji katody. Te dwa rozpuszczalniki elektrolitowe wykazują pewne działanie synergistyczne dla poprawy właściwej pojemności i żywotności ogniw litowych.

Dwuskładnikowa mieszanina DOL i DME wykazuje doskonałą zdolność do pracy cyklicznej [225]. Polimeryzacja DOL częściowo chroni anodę litową.

Podczas badań przedstawionych w pracy [226], stosowano różne składy elektrolitu DME: DOL = 4: 1, 2: 1, 1: 1, 1: 2 i 1: 4 jako rozpuszczalnik oraz LiClO_4 jak sól litu. Dla optymalnego składu DME: DOL = 2:1 (v/v), ogniwo wykazywało najwyższą wstępną pojemność 1200 mAh g^{-1} i najlepszą utrzymywaną podczas pracy cyklicznej pojemność 750 mAh g^{-1} po 20 cyklach. Zastosowana następnie analiza EIS wskazała, że wysoka zawartość DME w elektrolicie podniosła oporność styku ze względu na tworzenie się nieprzepuszczalnej warstwy na powierzchni siarkowej katody, zaś wzrost DOL może złagodzić to zjawisko. Podobne badania opisano w pracach [227, 228].

Eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego, o strukturze glyme i niskiej stałej dielektrycznej ($\epsilon_r = 7,9$) jest innym powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem do akumulatorów Li-S. Podczas badań opisanych w pracy [231] wykorzystano binarny rozpuszczalnik składający się z TEGDME i DOL w różnym stosunku objętościowym, jak również pojedyncze TEGDME lub DOL jako rozpuszczalnik dla ogniw Li-S. Najlepsze wyniki uzyskano, gdy użyto rozpuszczalnika o składzie TEGDME/DOL = 25/75 (v/v). Zdolność solwatacji elektrolitu uznano za kluczowy czynnik do uzyskiwania wysokiej wydajności elektrochemicznej. Te ogniwa wykazywały lepsze wyniki z TEGDME w połączeniu z DOL w stosunku objętościowym 1: 1, jak podano w pracy [224].

Tabela 2. Lista rozpuszczalników stosowanych w obecnych ogniwach Li-S i ich właściwości

Rozpuszczalnik		Mw	Tb (°C)	Tm (°C)	m (cP)	ϵ
DME	1,2-Dimetoksyetan {1,2-Dimethoxyethane}	90,12	85	-69	0,46	7,3
TEGDME	Eter glikolu tetracylenowego {Tetraethyleneglycol-dimethylether}	222,28	275	-30	4,05	7,9
DOL	1,3-Dioksolan {1,3-Dioxolane}	74,08	78	-95	0,6	7,1
EEE	Eter 2-etoksyetylowy {2-Ethoxyethylether}	162,63	188	-44.3	1,4	–
PEGDME	Eter polietylenoglikolidimetylu {Polyethyleneglycol-dimethylether}	~250	>250	-23	7,0	–
Triglyme	Eter glikolu trietylowego {Triethyleneglycol-dimethylether}	178,23	216	-45	1,95	–
DEGDME	Eter etylu dietylenowego {Diethyleneglycol-dimethylether}	134,18	162	-68	0,99	7,3
THF	Tetrahydrofuran {Tetrahydrofuran}	72,1	166	-108,4	0,48	7,6

Mw – masa cząsteczkowa; Tb – normalny punkt wrzenia, Tm – normalny punkt topnienia, m – lepkość w 25°C, ϵ – stała dielektryczna.

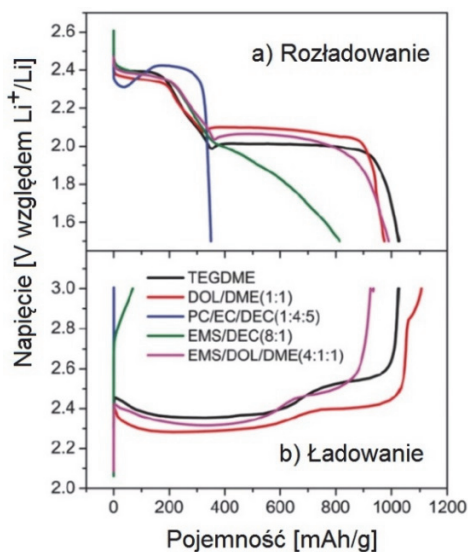
Źródło: zaczerpnięto z prac [224, 229-231].

Badanie trójskładnikowego systemu diglym (DGM)-DOL-DME pokazuje, że pojemność wzrasta wraz ze spadkiem zawartości DOL, a średni potencjał jest wyższy przy niższej zawartości DME [232]. Ogniwa litowo-siarkowe dostarczają początkowej pojemności rozładowania 1303 mAh g⁻¹, przy wykorzystaniu elektrolitu opartego na TEGDME w temperaturze pokojowej [66]. Jednak pojemność zmniejsza się znacznie w niższej temperaturze z powodu wzrostu lepkości TEGDME, gdy temperatura jego jest w pobliżu punktu zamarzania (-27°C). DOL ma niższą temperaturę zamarzania w temperaturze -45°C, tak, że jego wydajność w niskich temperaturach jest oczywiście lepsza od tej dla TEGDME. Połączenie TEGDME i DOL oferuje doskonałe zdolności [66, 233, 234], ale w pełni naładowany akumulator jest trudny do osiągnięcia, ze względu na wysoką stałą transferu siarczków w elektrolitach o niskiej lepkości [48, 116, 218]. Aby poprawić zdolność odnawialnego ładowania akumulatorów Li-S zjawisko transferu wielosiarczków można zahamować przez dodanie adsorbentu do elektrody dodatniej lub przy użyciu elektrolitu opartego na PEGDEG, który wykazuje wysoką lepkość, tak zmniejszając rozpuszczalność wielosiarczków w elektrolicie [116, 218]. Dodatki, takie jak octan metylu (MA), toluen i gamma butyrolakton (GBL) badano pod kątem ich wpływu na pojemność i zdolność do pracy cyklicznej [66, 235].

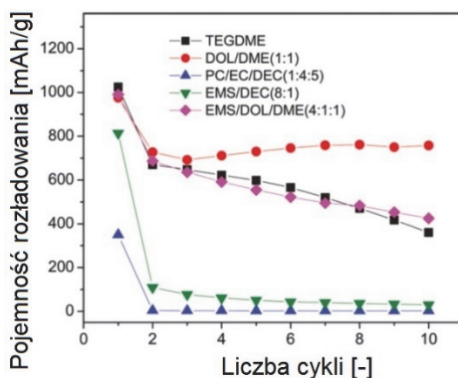
Tylko toluen poprawia zarówno początkową pojemność, jak i zdolność do pracy cyklicznej ze względu na jego zdolność do tworzenia stabilnego wzajemnego styku elektroda/elektrolit [219, 235]. Sole imidazoliowe wprowadza się do mieszanych elektrolitów DME-DOL, jak podano, w celu poprawy zdolności do pracy cyklicznej przez zwiększenie reakcji elektrochemicznej wielosiarczków i poprawę stabilności ujemnej elektrody litowej [217]. Dodanie heksafluorofosforanu tetrabutylloamoniowego (TBAPF₆) do elektrolitu wykazuje porównywalny wpływ [197].

Wydaje się, że odpowiednie rozpuszczalniki dla elektrolitów ogniwi Li-S są ograniczone jedynie do liniowych i cyklicznych eterów, takich jak eter dimetylowy (DME) i 1,3-dioksolan (DOL).

W pracy [236] przedstawiono badania wpływu rozpuszczalników z 1 M trifluorometanosulfonianem litu (LiCF₃SO₃) na wydajność akumulatorów Li-S. Jak przedstawiono na rys. 15a, obserwowano dwa różne plateau napięcia na poziomie około 2,4 do 2,1 V, odpowiednio, dla elektrolitów tetra(glikolu etylenowego)dimetylo(TEGDME) i DOL/DME. Niewielka różnica okna napięcia dla obu plateau między tymi dwoma systemami prawdopodobnie została przypisana różnicy w ich lepkościach [237]. Tylko jedno plateau obserwowano przy 2,4 V dla elektrolitu z obecnością węglanu propylenu (PC)/węglanu etylenu (EC)/węglanu dietylu (DEC), co miało miejsce dlatego, że węglany mogą reagować z wielosiarczkami przez możliwy atak nukleofilowy na eterowe lub karbonyłowe atomy węgla na cząsteczkach węglanu [238].



Rys. 15. Profile (a) rozładowania i (b) ładowania w pierwszym cyklu dla ogniwa Li-S w 1M LiCF₃SO₃ z różnymi rozpuszczalnikami wg stosunków objętościowych [236]



Rys. 16. Wydajność pracy cyklicznej dla ogniw Li-S o różnych rozpuszczalnikach [236]

Pierwsze profile ładowania dla ogniw Li-S z różnymi elektrolitami są pokazane na rys. 15b. Pojemności ładowania były wyższe niż 1000 mAh g^{-1} dla TEGDME i DOL/DME. W przeciwieństwie do tego, nie było prawie żadnych pojemności dla elektrolitu PC/EC/DEC. Ogniwo z rozpuszczalnikami elektrolitu DOL/DME wykazało najlepsze wydajności elektrochemiczne, jak pokazano na rys. 16.

Stwierdza się, że liniowy DME zapewnia wyższą rozpuszczalność wielosiarczku i szybszą kinetykę reakcji wielosiarczku, podczas gdy cykliczny DOL tworzy bardziej stabilną granicę faz stałego elektrolitu (SEI) na powierzchni anody Li, zapewniając niższą rozpuszczalność wielosiarczku i wolniejszą kinetykę reakcji. Choć rozpuszczanie wielosiarczku powoduje pasożytnicze reakcje przenoszenia typu redoks, rozpuszczalniki o wysokiej rozpuszczalności wielosiarczku i niskiej lepkości są znacznie korzystniejsze dla wydajności cyklicznej ogniw Li-S.

7.1.3. Sole litowe

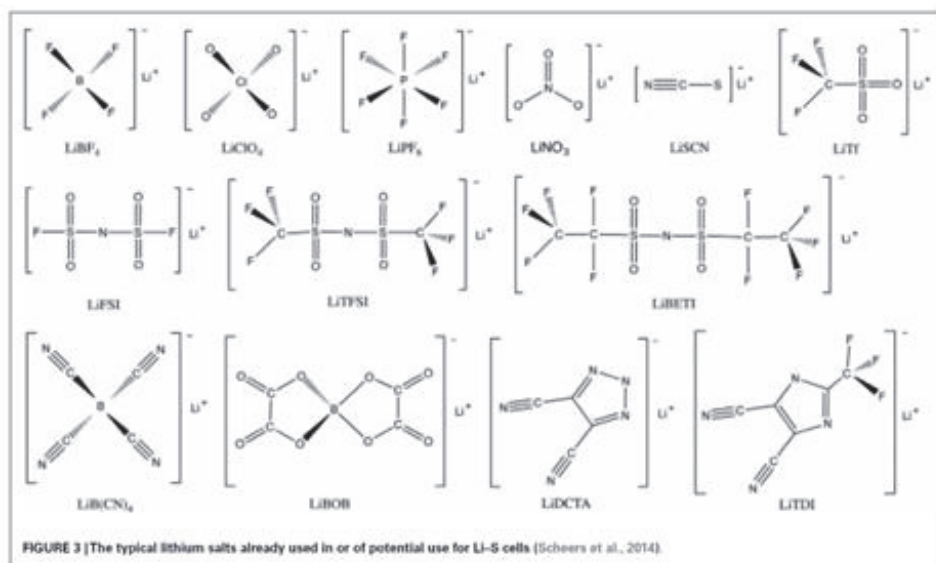
Według pracy [239], wybór soli litu w elektrolitach odgrywa ważną rolę. Jest ona wybierana na podstawie zgodności chemicznej z wielosiarczki. Konwencjonalne sole litowe, takie jak heksafluorofosforan litu (LiPF_6) i tetrafluoroboran litu (LiBF_4) nie nadają się na elektrolit ogniwa Li-S z powodu następujących reakcji:



Nadchloran litu (LiClO_4) również nie jest dobrym wyborem ze względu na jego właściwości oksydacyjne, choć żadne problemy bezpieczeństwa nie zostały jeszcze zgłoszone. Dotychczas, bis(trifluorometanosulfonian) sulfonamid litu (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) jest głównie stosowany jako sól litowa ogniw Li-S,

ponieważ zapewnia wyższą przewodność jonową i mniejszą korozję na aluminiowym (Al) podłożu [240, 241].

Sole litowe wymagają wysokiej stabilności chemicznej i elektrochemicznej, znacznej rozpuszczalności i wysokiego stopnia dysocjacji w określonym rozpuszczalniku, aby zapewnić dobrą przewodność jonową. Rys. 17 przedstawia typowe sole litowe już stosowane lub potencjalnie stosowalne w ogniwach Li-S. Spośród nich, najczęściej stosowanymi solami litu w systemie Li-S są LiTFSI i LiTf [207, 242, 243], ze względu na dużą stabilność termiczną, dobrą zgodność z rozpuszczalnikami eterowymi i wysoką zdolność dysocjacji. LiTFSI, a szczególnie LiTf ulegają problemom związanym z korozją Al począwszy od $\sim 2,8$ V [244] i nie były zalecane do stosowania w większości akumulatorów litowo-jonowych. Jednak, niższe napięcie ogniwa i łagodniejsze warunki dla stabilności anodowej akumulatorów Li-S uwalnia LiTFSI i LiTf od tego problemu, jak również przedłużyły zainteresowanie niektórymi innymi solami o pośredniej stabilności anodowej, takimi jak bis(flurosulfonyl)imid (Li[N(SO₂F)₂], LiFSI) [245] i wodorek 4,5-dicyjano-2-trifluorometylimidazolidu (LiTDI) [246, 247]. Jedną z alternatyw jest również nadchloran litu (LiClO₄) [196]. Badania nad LiClO₄ opisano także w [210], dla którego wydajność jest zwykle niższa w porównaniu do LiTFSI lub LiTf, przypuszczalnie z powodu niezdolności do wytworzenia stabilnej SEI na litowej anodzie [248].



Rys. 17. Typowe sole litowe już stosowane lub potencjalnie stosowalne w ogniwach Li-S [207]

Jeśli chodzi o LiPF_6 , powszechnie stosowaną sól w akumulatorach litowo-jonowych, jest ona rzadko wykorzystywana do systemu eterowego, ze względu na wytwarzanie kwasów Lewisa, które rozkładają rozpuszczalnik [249]. Do tej pory wykonano niewiele badań dotyczących wpływu soli litu na charakterystyki ogniw Li-S.

7.1.4. Elektrolity oparte na cieczach jonowych

Ostatnio ciekłe elektrolity jonowe zostały wykorzystane do poprawy pojemności początkowej rozładowania i zdolności do pracy cyklicznej (z powodu zmniejszonego rozpuszczania wielosiarczków) w porównaniu z elektrolitami na bazie rozpuszczalników organicznych, takich jak PEGDME lub DMC [94, 110]. Zdolność do pracy cyklicznej poprawia się, gdy rozpuszczalnik organiczny jest łączony z ciekłymi elektrolitami jonowymi [250, 251].

Ciecze jonowe (IL) były uważane za obiecujące elektrolity do akumulatora Li-S ze względu na stabilność termiczną i chemiczną, przy bardzo dobrej przewodności jonowej [252]. Właściwości te zapewniają akumulatorom Li-S o wiele większe bezpieczeństwo w zakresie unikania wycieków i gazowania, duże okno stabilności elektrochemicznej i wysokie moce rozpuszczalników. Ze względu na brak dobrze rozpuszczalnych eterów, rozpuszczanie PS i efekt transferu mogą być skutecznie tłumione, aby utrzymać obniżone straty aktywnego materiału i wysoką sprawność kulombowską. Jednakże głównymi wadami IL dla akumulatora Li-S są wyższe lepkości niż cieczy organicznych i wyższy koszt w porównaniu z innymi konwencjonalnymi rozpuszczalnikami organicznymi. Pierwsze doniesienie o wykorzystaniu czystych IL jako matrycowego elektrolitu dla ogniw Li-S zawarto w [253]. Nowy, pracujący w temperaturze pokojowej ILN-metylo-N-butylo-pipery-bis (trifluorometanosulfonylo) imid (PP14-RTIL), wsparty przez 1M LiTFSI, został wykorzystany jako elektrolit do akumulatora Li-S. To ogniwo wykazywało początkową pojemność rozładowania $1,055 \text{ mAhg}^{-1}$ z jednym plateau rozładowania przy $\sim 1,9 \text{ V}$, i ponad 750 mAh g^{-1} po 10. cyklach.

W pracy [254] przedstawiono badania układu Li-S z elektrolitem $0,64 \text{ M}$ LiTFSI IL opartym na czterowartościowych kationach amoniaku N, N-dietylo-N-metylo-N- (2-metoksyetylo) amonu (DEME) i TFSI w porównaniu z $0,98 \text{ M}$ LiTFSI rozpuszczonym w elektrolicie TEGDME. Rozpuszczanie PS było istotnie hamowane ze względu na słabą zdolność do tworzenia donorów przez aniony [TFSI]. W tym elektrolicie IL, elektrochemiczna redukcja siarki miała miejsce głównie na powierzchni elektrody poprzez proces w fazie stałej, co skutkowało lepszym zanikaniem pojemności ogniw Li-S podczas pracy cyklicznej. Jak podano w pracy [255] dodatkowo przeprowadzono szeroko zakrojone prace, skupiając się na ważnych rolach anionów IL w elektrolitach. Wyniki wskazują, że niejonowa siarka posiadała niską rozpuszczalność we wszystkich ocenianych elektrolitach,

natomiast anion BF_4^- i anion $[\text{FS}]^-$ reaguje w sposób nieodwracalny z PS na powierzchni elektrody. IL oparte na anionach $[\text{TFSI}]^-$ i o niskiej lepkości utrzymywały znaczną stabilność chemiczną i elektrochemiczną z PS w trakcie pracy cyklicznej, co umożliwiła najlepszą wydajność ogniwa o podtrzymywanej pojemności $> 650 \text{ mAh g}^{-1}$ i wysokiej sprawności kulombowskiej $> 98\%$ w ciągu 50 cykli. W pracy [256] porównano zachowanie kompozytowej katody S/mezoporowaty węgiel w ogniwach Li-S zanurzonej w elektrolicie opartym na 1 M 1-etylo-3-methylimidazoliumbis (trifluorometanosulfonyl) imid (EMIM TFSI)/LiTFSI z przypadkiem elektrolitu opartego na 1M LiTFSI/PEGDME. Elektrolity IL wykazywały zarówno lepszą zdolność do pracy cyklicznej, jak i pojemność rozładowania, z powodu stwierdzonej mniejszej rozpuszczalności PS w elektrolicie opartym na IL. Ostatnio, jak podano w pracy [257] zastosowano tak zwane „quasi-IL” $[\text{LiG}_4][\text{NTf}_2]$ ($\text{G}_4 = \text{tetraethylenegly-coldimethylether}$, TEGDME), kompleksowe elektrolity stopionych soli aglyme-Li, gdzie kation $[\text{LiG}_4]^+$ jest równomolowym kompleksem G_4 i Li^+ . Odpowiadające ogniwa z siarką, wspartą na 3D uporządkowanym makroporowatym węglu jako materiałem katody wykazały dobrą odwracalność, dużą pojemność oraz wysoką sprawność kulombowską. W pracy [258] raportowano o rozszerzonej selekcji $[\text{P1A3}][\text{TFSI}]$ ($\text{P1A3Dn-metylo-N-Allylpyrrolidinium}$) dla IL, stosując anodę Si/C zamiast metalicznego litu. Ogniwa Li-S dawały nominalne napięcie 1,5 V i dostarczały wysokiej początkowej pojemności rozładowania $1,457 \text{ mAhg}^{-1}$ przy C/10 i utrzymywanej 670 mAhg^{-1} po 50 cyklach. Chociaż zdolność do pracy cyklicznej ogniwa Li-S została poprawiona, co uzyskano przez wykorzystanie elektrolitu IL, ale doprowadziło to także do niskiej wydolności wytrzymywania prądów nominalnych i niskiego napięcia pracy [259]. W celu złagodzenia powyższych problemów, elektrolit z mieszaniny IL-organicznych była alternatywą dla klasycznych IL. Wczesne prace nad mieszaniną IL-organicznych zostały opisane w [260], wprowadzając różne ilości soli imidazoliowych EMIMBETI i BMIMPF₆ do 0.5 M LiTFSI lub 0,5 M LiPF₆ do DOL:DME (1: 4 v/v). Najlepszą wydajność ogniwa uzyskano, gdy został wykorzystany 10% dodatek IL. Przeprowadzono rozszerzone prace z wykorzystaniem wielu innych IL jako dodatków w tym samym elektrolicie opartym na DOL: DME (1:4 v/v) [230]. Ogniwa Li-S zawierające EMI i BMI wykazały znacznie większą pojemność i zdolność do pracy cyklicznej w porównaniu do zwykłych ogniwa Li-S opartych na LiTFSI, ze względu na mniejszy opór przenoszenia ładunku na elektrodach, podczas gdy DMPI wykazały słabą wydajność ogniwa prawdopodobnie ze względu na jego nieodwracalną reakcję z PS w celu utworzenia powłoki nieprzewodzącej na powierzchni katody.

Podsumowując, elektrolit z mieszaniny IL-organicznych łączy zalety wysokiej przewodności nieorganicznego rozpuszczalnika z niską rozpuszczalnością PS w IL. Obecność rozpuszczalnika organicznego była również zaplanowana do

zmniejszenia lepkości elektrolitu, lepszej zwilżalności oraz wyższej przewodności dla lepszych kinetyk elektrochemicznych aktywnej siarki. Na podstawie tych korzystnych właściwości, mieszanina IL-organicznych jest uważana za obiecujący elektrolit do akumulatorów Li-S [262-264].

7.1.5. Elektrolity na bazie węglanu

Elektrolit na bazie węglanu, zwykle składający się z 1 M LiPF₆ rozpuszczonego w binarnym rozpuszczalniku węglanu etylenu (EC) i węglanu dietylu (DEC), w stosunku objętościowym 1:1, jest najpowszechniej stosowany w akumulatorach litowo-jonowych. Jednakże sugerowano, że jest nieodpowiedni dla akumulatorów Li-S, z powodu reakcji chemicznej między nukleofilowymi anionami siarczko-wymi i węglanami z wytworzeniem metylowanego tioalanu i tioeteru podczas rozładowania [208]. Podobne wyniki zostały również potwierdzone w pracach [224, 265].

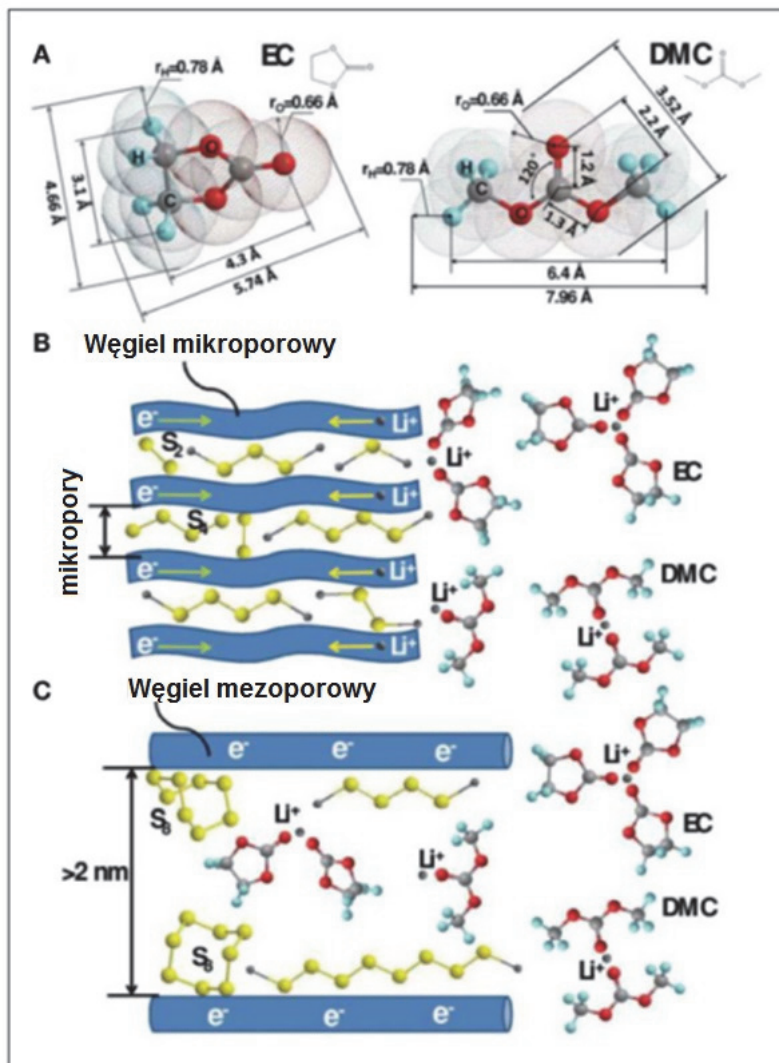
Węglanowe rozpuszczalniki są ogólnie uważane za nieadekwatne elektrolity do akumulatorów Li-S, ale najnowsze badania kompozytowych elektrod PAN-S [121, 122, 143] lub AC-S [98] wykazały niezwykle wysoką odwracalną pojemność w mieszaninach: węglan etylenu- węglan dimetylu (WE-DMC) [84, 121, 122, 266] lub węglan propyleno-węglan etylenu-węglan dietylu (PC-EC-DEC) [98, 143], zawierających 1MLiPF₆. Zaobserwowano spadzisty profil rozładowania zamiast płaskiego plateau w tych systemach [99]. Nie jest pewne czy węglanowe rozpuszczalniki reagują z zawierającymi siarkę produktami rozładowania. Doskonała zdolność do pracy cyklicznej oraz maksymalna wydajność mogą wynikać z reakcji styku wielosiarczoków lub siarczoków z węglanami, tworząc ochronną warstwę na powierzchni katody [99, 113, 267].

Podczas badań opisanych w pracy [268] zastosowano 1 M LiPF₆ w PC/EC/DEC (1:4:5 v/v/v) jako elektrolit do kompozytowej katody siarka/sfery węglowe. Odpowiadające ogniwo Li-S wykazało tylko jedno niższe plateau napięcia rozładowania dla około 1,8 V zamiast dwóch plateau napięcia na poziomie 2,3 i 2,1 V w konwencjonalnym elektrolicie na bazie eteru. Przypisywano tę potencjalną histerezę kapsułkowaniu siarki w wąskich mikroporach osnowy węglowej. Kompozyt zawierający 42% wagowych siarki przedstawił długą żywotność 500 cykli przy wysokiej utrzymywanej pojemności ponad 80%, z powodu ograniczonej reakcji elektrochemicznej wewnątrz mikroporów.

W pracy [269] wykazano zgodność wobec węglanowego elektrolitu w przypadku użycia metastabilnych małych cząsteczek siarki S²⁻⁴. S²⁻⁴ zsyntetyzowano w zamkniętej przestrzeni matrycy przewodzącego mikroporowatego węgla (MPC), dla uniknięcia generowania niekorzystnych długołańcuchowych PS, które są bardzo reaktywne wobec węglanów. Te ograniczone niewielkie S²⁻⁴ wykazały

pojedyncze plateau rozładowania przy ~ 1.9 V, przy wysokiej właściwej pojemności 1670 mAh g^{-1} i imponującej stabilności pracy cyklicznej przy $1,149 \text{ mAh g}^{-1}$ po 200 cyklach. W pracy [270] badano mechanizm litowania/delitowania katody z S^{2-}_4 , porównując elektrochemiczne wydajności elektrod S^{2-}_4 i $\text{S}^{2-}_4/\text{S}_8$ w elektrolicie eterowym lub węglanowym.

Rysunek 18 przedstawia teoretycznie obliczone wymiary cząsteczek EC i DMC, a także procesy litowania siarki w różnych strukturach porów.



Rys. 18. Teoretycznie obliczone wymiary cząsteczek EC i DMC (A), a także procesy litowania siarki w różnych strukturach porów (B, C) [270]

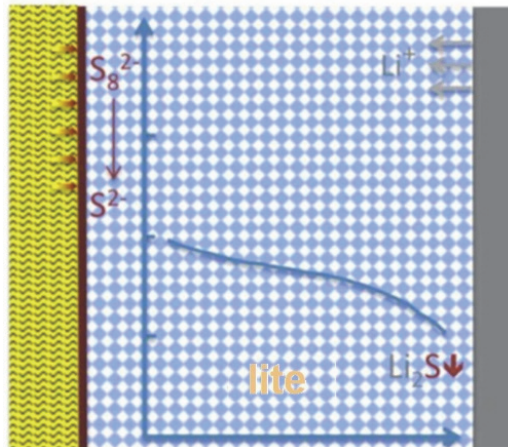
Jeśli mikropory węgla są na tyle małe, aby zapobiec przenikaniu cząsteczek rozpuszczalnika, litowanie/delitowanie siarki S^{2-}_4 następuje przez proces przebiegający na styku ciało stałe-ciało stałe, co jest niespójne z pojedynczym plateau w profilu potencjału rozładowania. W takim stanie, chemicznie odwracalne reakcje między wielosiarczkami są skutecznie unikane, ze względu na przestrzenne przeszkody, co zapewnia wysoką zdolność dostosowywania się ograniczonej S^{2-}_4 do elektrolitów. Odpowiadające ogniwa mogą wykazywać doskonałą zdolność wytrzymywania maksymalnych prądów i stabilność pracy cyklicznej. Podobne wyniki uzyskano, wykorzystując kompozyt S/porowaty węgiel jako katodę w węglanowym elektrolicie, również podczas badań opisanych w pracach [271-273], uzyskując dobre wyniki elektrochemiczne. Jednakże jednym z oczywistych problemów, związanych z tą strategią, jest niska zawartość siarki ze względu na małą objętość porów, charakteryzującą mikropory.

7.2. Stałe elektrolity

Według pracy [36] niska rozpuszczalność lub nierozpuszczalność wielosiarczków doprowadziły do rozważenia stosowania stałych elektrolitów w akumulatorach Li-S, z obietnicą eliminacji transferu wielosiarczków, łagodzenia migracji siarki i ochrony anody z metalicznego litu.

Według pracy [274] stałe elektrolity mogą skutecznie poprawiać wydajność akumulatorów Li-S. Rysunek 19 pokazuje typowy profil rozładowania akumulatorów Li-S o wszystkich litych składnikach.

- Brak transferu wielosiarczków ✓
- Duży opór elektryczny ✗



Rys. 19. Typowy profil rozładowania ogniwa Li-S ze wszystkimi litymi składnikami [274]

W porównaniu do typowych dwóch plateau dla ciekłego elektrolitu organicznego, akumulatory Li-S o wszystkich litych składnikach wykazują pojedyncze plateau przy stosunkowo niskim potencjale około 1,9 V, co jest spowodowane jednofazową redukcją od S_8 do Li_2S w układzie ciało stałe-ciało stałe, przy pogorszonych kinetyce reakcji i polaryzacji.

Według pracy [36] stałe elektrolity, podczas przewodzenia jonów litowych, funkcjonują również jako separatory w ogniwie elektrochemicznym, elektronicznie oddzielając elektrody ujemne i dodatnie. Zgodnie ze swą naturą, stałe elektrolity stosowane w ogniwach Li-S są klasyfikowane jako elektrolity polimerowe, elektrolity żelowe i elektrolity szklane/ceramiczne.

7.2.1. Stałe elektrolity polimerowe

Stały elektrolit polimerowy jest definiowany jako membrana, posiadająca zdolność transportu jonów porównywalną z dysocjacją soli litu w typowych ciekłych elektrolitach [275]. Elektrolit polimerowy, po raz pierwszy prezentowany w pracy [276], miał korzystne właściwości, z uwagi na brak wewnętrznych zwarców, wycieku elektrolitu, niepalność, jak również nadawał się do zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych [277].

Stały elektrolit polimerowy (SPE) zazwyczaj składa się z soli litu rozpuszczonych w matrycy polimerowej o wysokiej masie cząsteczkowej, które funkcjonują jako stałe rozpuszczalniki [278]. Przez zastosowanie SPE do układu ogniw Li-S o wszystkich litych składnikach, SPE może skutecznie tłumić rozpuszczanie i dyfuzję PS, jak również zjawisko transferu, co znacznie zwiększa zdolność do pracy cyklicznej ogniw Li-S [279].

Wiele polimerów, w tym poli(tlenek etylenu) (PEO), PPO, PAN, PMMA, PVC, poli(fluorek winylidenu) (PVDF) i poli(fluorek winylidenu)-heksafluoropropylen (PVDF-HFP) przyjęto jako stałą matrycę z powodu wysokiej mocy solwatacji i znacznej zdolności do transportu jonów. Wśród nich SPE oparty na PEO jest prawdopodobnie najlepszym kandydatem, z uwagi na jego wielką moc solwatacji, zdolność kompleksowania oraz mechanizm transportu jonów, bezpośrednio związane z alkalicznymi solami litu [280].

Różne sole litu (np. $LiClO_4$, $LiTFSI$, $LiBF_4$, $LiPF_6$ a) wykorzystano w połączeniu z PEO, a ich wpływ na jonowe przewodnictwo elektrolitu przedstawiono w tabeli 3 [281]. Także według pracy [36], elektrolity polimerowe są solami litowymi w PEO. Lokalna koordynacja kationów litowych przez jednostki tlenu etylenu (EO) w PEO nadaje wysoką przewodność jonową polimeru PEO. Podczas pracy w $80^\circ C$, akumulatory Li-S dostarczają więcej niż 80% pojemności teoretycznej siarki przy żywotności 400 cykli i gęstości energetycznej $200 Wh kg^{-1}$

[282]. Akumulatory Li-S z elektrolitami polimerowymi mogą być optymalizowane bądź dla dużej pojemności rozładowania lub dobrej zdolności do pracy cyklicznej [44, 45], ale jest to trudne dla obu razem.

Table 3. Przewodność litowo-jonowa dla PEO-Li_xCPE

Elektrolity	Przewodność (S cm ⁻¹)	Temperatura (°C)
PEO-LiBF ₄	1.12x10 ⁻⁴	90
PEO-LiPF ₆	2.69x10 ⁻⁴	90
PEO-LiCF ₃ SO ₃	8.38x10 ⁻⁵	90
PEO-LiCF ₃ SO ₃ -10wt% TinO _{2n-1}	1.80x10 ⁻⁴	90
PEO-LiCF ₃ SO ₃ Li ₂ S-10wt%ZrO ₂	10 ⁻⁴ ~10 ⁻³	70
PEO-Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N-10wt%SiO ₂	5x10 ⁻⁴	70
PEO-LiPF ₆ -10wt%TiO ₂	2x10 ⁻⁵	25
PEO-LiClO ₄ -10wt% Al ₂ O ₃	2.5x10 ⁻⁵	25

Źródło: zaczerpnięto z pracy [281].

Połączenie PEO-LiClO₄ opisano w pracy [283] jako elektrolit do ogniwa Li-S. Niska przewodność jonowa elektrolitu PEO-LIX w temperaturze pokojowej (10⁻⁷-10⁻⁶ S cm⁻¹) dyskwalifikowała jego zastosowanie w ogniwie Li-S. W odniesieniu do tego problemu ostatnio obiecującą strategią jest stosowanie nieorganicznego wypełniacza ceramicznego, takiego jak SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, i LiAlO₂ w polimerowej matrycy gospodarza, w celu zwiększenia przewodności jonowej SPE [284-292].

Także w pracach [76] i [78] stwierdzono, że przewodność jonowa i stabilność na granicy faz elektrolitów polimerowych poprawiają się przez dodanie wypełniaczy ceramicznych poprzez wysokoenergetyczne mielenie kulowe. Dodanie Al₂O₃ poprawia początkową pojemność, co przypisano stabilizacji Li₂S przez Al₂O₃. Jednak zanik pojemności pogarsza się przez obecność wypełniacza aluminiowego [81]. Podobne wyniki uzyskuje się, stosując wypełniacze TiO₂ i LiAlO₂ [78, 79]. W ostatnim czasie zdolność do pracy cyklicznej akumulatorów Li-S z elektrolitem polimerowym została poprawiona za pomocą membrany PEO₂₀LiCF₃SO₃-ZrO₂ wypełnionej 1MLiPF₆ i nasyconym roztworem Li₂S w EC-DMC. Doskonałe właściwości wykazano w temperaturze 25°C i 60°C [83, 84, 266]. Składniki tego kompozytowego elektrolitu odgrywają skoordynowane role w osiągnięciu korzystnych właściwości: ZrO₂ poprawia właściwości mechaniczne i zatrzymywanie cieczy w kompozytowym elektrolicie, natomiast Li₂S hamuje rozpuszczanie wielosiarczków. Warto zauważyć, że wysokie nad napięcie jest obserwowane w elektrolitach polimerowych. W konsekwencji, akumulatory Li-S oparte na elektrolitach polimerowych mają niską wydajność energetyczną. Reaktywność litu z polimerem, wypełniaczem lub dodatkami, w podwyższonej temperaturze i niska przewodność jonowa w temperaturze pokojowej kwestionuje wykorzystanie elektrolitów polimerowych w akumulatorach Li-S.

Nanowypełniacz jest korzystny w celu obniżenia krystaliczności polimerowego rozpuszczalnika, a w efekcie wzrostu przewodności jonowej, z powodu fazy amorficznej. Dodatkowo, grupy powierzchniowe wypełniacza oddziałują z atomami tlenu w PEO, a sieciujące łańcuchy polimerowe opóźniają reorganizację strukturalną oraz zwiększają mobilność jonów Li [293]. Istotna praca została przedstawiona w [294], z wykorzystaniem ZrO_2 jako dodatku do elektrolitu w akumulatorach Li-S. Poprzez użycie wagowo 10% ZrO_2 otrzymano znaczne polepszenie przewodnictwa jonowego, liczby przenoszenia Li^+ i stabilności styku elektroda/elektrolit, jak również powstawanie drobno rozproszonej warstwy na powierzchni litu [295, 296]. Odpowiadające temu ogniwa Li-S utrzymywały pojemności do 900 mAhg^{-1} i trwały wysoką sprawność kulombowską do 100% przez 50 cykli. Podczas badań opisanych w pracy [297] wykorzystano PEO 18LiTFSI-10% wagowych SiO_2 jako elektrolit z mezoporowatą sferą węglową z jednolitymi kanałami (OMC) podtrzymującymi siarkę jako katodę. Ogniwa Li-S wykazywały doskonałą wydolność pracy cyklicznej z odwracalną pojemnością do 800 m Ah g^{-1} po 25 cyklach. Chociaż SPE były z powodzeniem optymalizowane przez dodatki nieorganiczne, wydajność nominalna pozostaje niska (zwykle nie większa niż C/20), ponadto stosunkowo wysoka temperatura jest konieczna do odpowiedniego przewodnictwa jonowego.

7.2.2. Polimerowe elektrolity żelowe

Żelowy elektrolit polimerowy GPE, w którym ciekły składnik jest szczelnie uwięziony w matrycy polimerowej, został opracowany jako kompromisowe podejście wobec niskiej przewodności jonowej SPE [298]. Objętość membrany z reguły składa się z połączonych mikroporów w celu zapewnienia odpowiedniej wielkości absorpcji ciekłego elektrolitu. Przewodność jonowa jest w znacznym stopniu uzależniona od właściwości ciekłego elektrolitu lub w przeciwnym wypadku przenoszenie Li^+ następuje głównie w membranie polimerowej, przy niewystarczającej absorpcji cieczy [299].

Według pracy [36], elektrolity żelowe mają lepszą przewodność jonową elektrolity polimerowe. Wiele typów błon polimerowych, takich jak te na bazie PEO, PVDF, PVDF-HFP, opracowano i scharakteryzowano do ogniw Li-S [300-305].

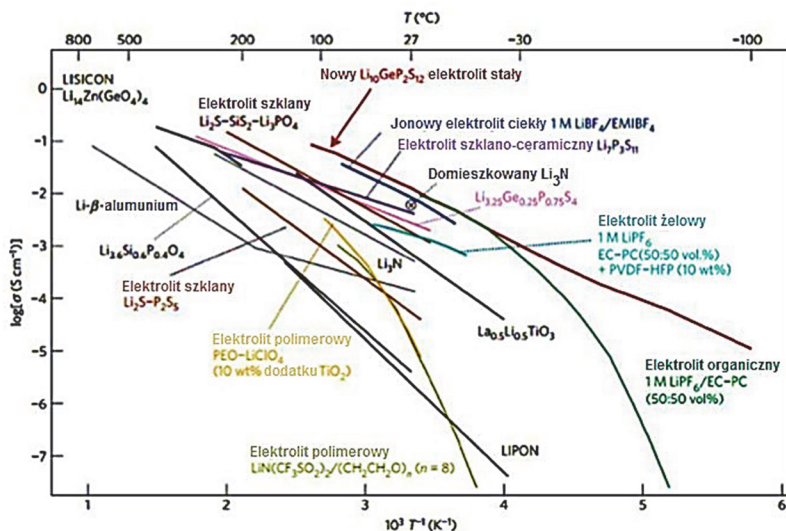
Wang i in. [302] badali żelowy elektrolit poli(fluorek winylidenu-heksafluoropropylen) (PVDF-HFP) z plastyfikatorami, takimi jak EC-DMC, i PC-EC-DEC dla akumulatorów Li-S, w temperaturze pokojowej. Przewodność jonowa, znacznie poprawiła się do około $1,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, która jest znacznie wyższa od tej dla elektrolitu polimerowego na bazie PEO. Wysoką pojemność rozładowania i wykorzystanie siarki otrzymuje się z elektrodami kompozytowymi PAN-S [122, 143]

i C-S [96, 121]. Jednak znacznie mniejsze wykorzystanie siarki otrzymuje się, gdy PVDF [306] lub PVDF-HFP [214] są łączone z TEGDME jako plastyfikatorem. Gdy TEGDME łączy się z KE jako plastyfikatorem to dla mikroporowatych elektrolitów żelowych PVDF-HFP lepsze wyniki obserwuje się w akumulatorach litowo-siarkowych [80].

Podczas badań opisanych w pracy [303] zastosowano matrycę polimerową na bazie PVDF w połączeniu z elektrolitem LiTf/tetraglymeas dla ogniw Li-S. Zaobserwowano dwa plateau przy pierwszym rozładowaniu posiadającym wysoką pojemność do 1268 mAhg^{-1} . Jednak górne plateau zaniknęło przy drugim rozładowaniu z zanikającą pojemnością 1.028 mAh g^{-1} , wskazując utrudniające działanie GPE w rozpuszczaniu długołańcuchowych PS. W pracy [304] odnotowano budowę metalicznego systemu bezlitowego wykorzystującego anodę Sn/C i katodę $\text{Li}_2\text{S/C}$. Membranę z polimeru typu żelowego, utworzoną przez wychwytywanie $\text{LiPF}_6/\text{ECCDMC}$ w matrycy polimeru PEO/ LiCF_3SO_3 , wykorzystano jako elektrolit z rozproszonym wypełniaczem z cyrkonu ceramicznego jako dodatkiem do poprawienia właściwości mechanicznych. Badania impedancji wskazywały na niską oporność i wysoką przewodność blisko $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Otrzymane ogniwo polimerowe wykazało wysoką początkową pojemność, ponad 1200 mAh g^{-1} , i dobre zachowanie pojemności przy obciążeniu C/20 podczas pracy cyklicznej. GPE funkcjonowały jako bariera zapobiegająca rozpuszczaniu PS, a anoda Sn/C miała na celu wyeliminowanie ryzyka korozji anody dla ciekłego elektrolitu. Przez połączenie SPE i ciekłego elektrolitu, otrzymano wyższą przewodność jonową oraz lepsze kinetyki reakcji przez zastosowanie GPE kosztem ponownego pojawienia się rozpuszczania PS i efektu transferu. Jednak muszą być prowadzone bardziej dogłębne i systematyczne badania, jak obecność GPE i skład GPE wpływają na charakterystykę solwatacji PS, jak również na zmiany w strukturze porów i kryształiczności polimeru w celu poprawy transportu Li^+ .

7.2.3. Elektrolity bezpolimerowe

Z uwagi na niską wydajność ogniwa ze stałymi elektrolitami na bazie polimeru, elektrolity bezpolimerowe są obiecującą strategią dla ogniw Li-S o wszystkich litych składnikach, biorąc pod uwagę ich zalety związane z wysoką stabilnością termiczną i chemiczną anody Li w atmosferze otoczenia [307-310]. Dużą ilość nieorganicznych elektrolitów półprzewodnikowych badano dla ogniw Li-S, jak również akumulatorów litowo-jonowych, w tym fosforanów typu LiSICON, perowskitu typu $\text{La}_{(2/3)x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLT), Li_3N i Li_4SiO_4 [311-315]. Listę elektrolitów bezpolimerowych, w porównaniu z innymi elektrolitami, a w tym elektrolitami polimerowymi, cieczami jonowymi i elektrolitami żelowymi przedstawiono na rys. 20.



Rys. 20. Ewolucja termiczna przewodności jonowej fazy $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ w zestawieniu z przewodnościami jonowymi stałymi elektrolitów litowych, elektrolitów polimerowych, cieczy jonowych i elektrolitów żelowych [316]

Rodzina związków siarczkowych, które tworzą stały amorficzny elektrolit o dużej przewodności Li^+ jest jednym z poważniejszych nieorganicznych elektrolitów w stanie stałym. Przeprowadzono szereg znaczących prac nad szklanym elektrolitem $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [86, 317-320]. Używając mechanicznie mielone szkło 80 $\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ (% mol) wykazano jego wyjątkowo wysoką przewodność do $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej, z uwagi na tworzenie się Li_7PS_6 [321], opisanego jako „superionic” i krystalograficznych analogów tio-LISICON [322]. Ceramiczny elektrolit $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ był z powodzeniem stosowany w układzie Li-S. Odpowiadające temu ogniwo z katodą S/CuS zachowywało pojemność ponad 650 mAh g^{-1} przez 20 cykli [311]. Dalszy rozwój otrzymano, stosując elektrodę kompozytową siarka-węgiel i elektrolit ze szkła ceramicznego $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. Doskonała wydajność ogniwa była utrzymana przy odwracalnej pojemności ponad 850 mAh g^{-1} dla 200 cykli ładowania/rozładowania poniżej $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ w temperaturze pokojowej, a nawet blisko 500 mAh g^{-1} przy 20 mA g^{-1} , gdy temperatura podnosi się do 80°C [314]. Ostatnio, pokrewny związek $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ wykazał najwyższe przewodnictwo jonów około $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej z dobrym potencjałem do stosowania w układzie Li-S, ale za to pozostaje do przewyciężenia stosunkowo ograniczona odwracalność metalicznego litu [316]. Zmontowano także ogniwa wykorzystujące stop Li-In jako elektrodę ujemną i $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ jako stały elektrolit [323]. Materiał katody przygotowano przez obróbkę mechaniczno-chemiczną mieszaniny $\text{Li}_{1.5}\text{PS}_{3.3}$, siarki i przewodzącego

węgla. Otrzymana katoda pokazała odwracalną pojemność 1600 mAh g^{-1} (na bazie siarki), po 100 cyklach przy obciążeniu 1C w temperaturze 25°C , wykazując wysoką gęstość mocy powyżej 11000 W kg^{-1} przy 50% SOC. Ostatnio, grupa Liang w Oak Ridge National Laboratory zgłosiła nanoporowaty $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ o wysokiej przewodności do $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej, uzyskanej w wyniku reakcji w stanie ciekłym [324]. Odwracalne osadzanie litu i doskonała odporność przeciw dendrytom litu zidentyfikowano przez CV i ogniwa pracujące cyklicznie w temperaturze 25°C . W kolejnym rozwoju tego materiału, nanometryczne cząsteczki Li_2S powleczone $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ otrzymano jako substancję czynną dla katody [325]. Dla tiofosforanu służącego również jako elektrolit, metalicznego litu jako anody, zmontowane ogniwa dostarczały znacznej pojemności $1,216 \text{ mAhg}^{-1}$ (na bazie siarki) przy pierwszym rozładowaniu, ale doznawały jednocześnie obniżenia pojemności o około 30% podczas 100 cykli w temperaturze 60°C . Należy zauważyć, że zastosowana mała powierzchnia węgla może skutkować brakiem rozległego oddziaływania między siarką/siarczkiem i funkcjonalnym podłożem. Inne zastosowanie tego materiału występuje w formie dodatku P_2S_5 do konwencjonalnego ciekłego elektrolitu, przez utworzenie $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ na powierzchniach elektrolitu, zapewniając dobry transport jonów, ochronę anody od PS i podwyższoną rozpuszczalność dla siarczków. W pracy [326] odnotowano zastosowanie nowej klasy bogatych w siarkę wielosiarczkowych fosforanów litu jako katody dla akumulatora Li-S. Związki te wykazywały wysoką przewodność jonów Li $10^{-4}\text{-}10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej. Doskonałe właściwości wykazano, gdy materiał katody połączono ze stałym elektrolitem Li_3PS_4 , do uzyskania odwracalnej pojemności ponad $1,200 \text{ mAh g}^{-1}$ przy $\text{C}/10$ w ciągu 300 cykli w temperaturze 60°C .

Szkła ceramiczne $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ i $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ wykazują wysoką przewodność jonową $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej i są obiecującymi elektrolitami we wszystkich akumulatorach Li-S o wszystkich litych składnikach. Przewodność jest poprawiana przez krystalizację $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (% mol) przez mechaniczne mielecie i osiąga $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [85, 86, 91]. Duża pojemność 650 mAh g^{-1} w oparciu o masę CuS jest zachowywana po 20 cyklach, gdy CuS stosuje się jako elektrodę dodatnią, a metaliczny ind jako kolektor prądowy do osadzania litu [327]. Początkową pojemność 490 mAh g^{-1} osiąga się w oparciu o masę $\text{Li}_2\text{S-Cu}$. Pojemność 350 mAh g^{-1} jest zachowywana po 20 cyklach [86]. Szkło $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2$ wykazuje przewodność litowo-jonową $1,8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej [88, 89]. Wysoką pojemność 1080 mAh g^{-1} uzyskuje się przy użyciu szklanego elektrolitu $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2$ [89]. Niektóre nowe przewodniki litowo-jonowe zostały ostatnio opracowane, są to tio-LI-SICON ($\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$) oraz $3\text{Li}_4\text{SiS}_4 \cdot 0,5\text{La}_2\text{S}_3$ [328, 329]. Odwracalną pojemność 900 mAh g^{-1} uzyskuje się, gdy tio-LI-SICON jest używany jako stały elektrolit [87]. Doskonałą zdolność do pracy cyklicznej uzyskano przy ekstremalnie niskich prądach. Akumulatory Li-S o wszystkich litych składnikach posiadają potencjał rozładowania

1,4-1,5 V, który jest znacznie niższy niż w przypadku akumulatorów Li-S opartych na cieczowych lub polimerowych elektrolitach. Wysoki opór na granicy faz w akumulatorach Li-S o wszystkich litych składnikach wymaga dalszej poprawy, aby umożliwić praktyczne wykorzystanie tych akumulatorów.

7.3. Dodatki Elektrolitowe

Ponieważ rozpuszczalniki i sole litowe akumulatorów Li-S są stałe, to skoncentrowano się jedynie na dodatkach elektrolitów, które mogą wpływać na objętościowe właściwości elektrolitu takie jak przewodność jonowa, lepkość, zwilżalność, itd. [330-336]. Wykazano, że różne dodatki chronią elektrodę Li, tworząc ochronną warstwę powierzchniową oraz tłumiąc efekt przenoszenia. Większość elektrolitów akumulatorów Li-S zawiera małe ilości dodatków w celu ochrony anody litowej i zwiększenia rozpuszczalności i trwałości PS. Kilka dodatków omówiono poniżej.

7.3.1. Azotany litu

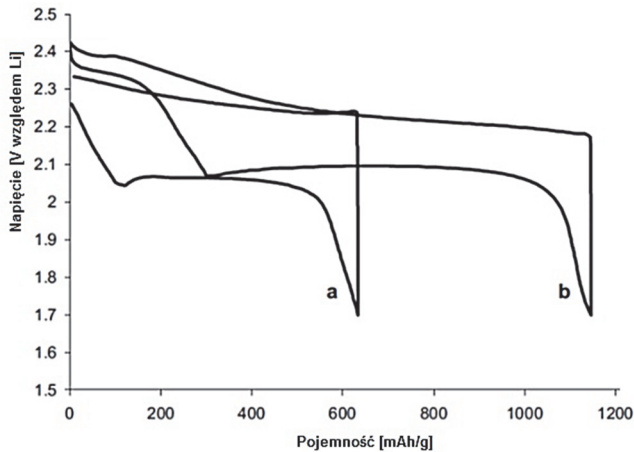
LiNO_3 stał się najczęściej używanym dodatkiem w akumulatorze Li-S od pierwszego zastosowania w 2008 roku. Funkcje LiNO_3 w systemie Li-S opisano szczegółowo w pracy [337]. Wyniki wykazały, że zastosowanie LiNO_3 prowadzi do mniejszej impedancji folii Li, a produkty jego redukcji Li_xNO_y przyczyniają się do tworzenia odpowiedniej powłoki powierzchniowej, chroniącej Li przed dalszą reakcją z PS. Jednak badanie LiNO_3 , opisane w [338] wskazało, że korzystnej pasywacji anody towarzyszy mniej pożądany efekt w katodzie.

Podczas pierwszego rozładowania, stwierdzono, że LiNO_3 było nieodwracalnie zmniejszone na powierzchni węgla, a produkty redukcji negatywnie wpływają na odwracalność redoks aktywnej siarki, z ujemnym wpływem na pojemność i wydajność cykliczną akumulatora Li-S. Zalecano nie rozładowywać ogniwa poniżej 1,6 V, aby uniknąć problemu redukcji LiNO_3 [25].

Jednym z najczęściej stosowanych dodatków w elektrolitach Li-S jest azotan litu (LiNO_3), który jest zdolny do tworzenia stabilnej warstwy pasywacyjnej SEI na powierzchni elektrod Li [339]. Film ochronny skutecznie poprawia stabilność anody Li i ponadto tłumi efekt przenoszenia wielosiarczków i samorozładowania ogniwi Li-S, zwiększając pojemność, jak również kulombowską sprawność ogniwi [340].

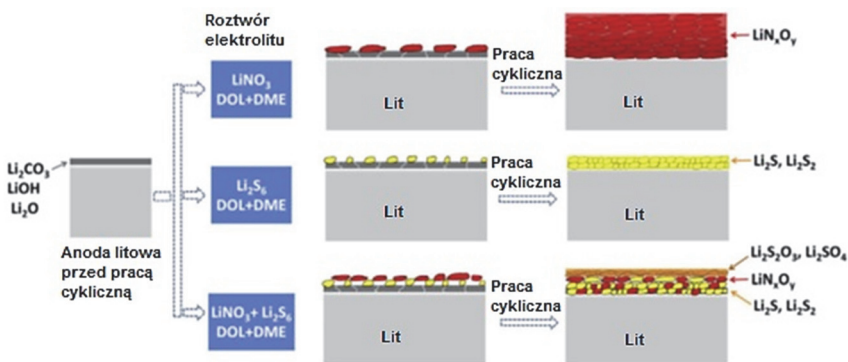
Aurbach i in. podali, że dodatkowy LiNO_3 w elektrolicie może poprawiać pojemność rozładowania, która wzrosła z ~ 650 do ~ 1150 mAh g^{-1} , jak to pokazano na rys. 21 [341]. Było oczywiste, że górne plateau rozładowania zostało znacznie

skrócone w przypadku braku LiNO_3 , co zostało przypisane utracie wielosiarczków o długim łańcuchu, zmniejszających wykorzystanie materiałów aktywnych.



Rys. 21. Typowe profile rozładowania/ladowania ogniw Li-S (a) bez i (b) z dodatkiem LiNO_3 [341]

Mechanizm działania SEI indukowanego przez LiNO_3 dla zapobiegania efektowi przenoszenia w akumulatorach Li-S podlegał dalszym badaniom opisanym w pracy [339]. W oparciu o charakterystyki uzyskane z mikroskopu skaningowego (SEM) i spektroskopii fotoelektronowej (XPS), uważa się, że zarówno LiNO_3 , jak i wielosiarczki odgrywają ważną rolę w tworzeniu trwałych warstw SEI na elektrodzie Li (pokazane na rys. 22). Film SEI jest wytwarzany i narasta podczas pracy cyklicznej w elektrolicie z LiNO_3 jako dodatkiem, który jest używany ze względu na silnie utleniający charakter LiNO_3 .



Rys. 22. Ilustracja zachowania się powierzchniowego filmu na litowej anodzie pracującej cyklicznie z różnymi dodatkami [339]

7.3.2. Wielosiarczki

Wielosiarczki były również wykorzystywane jako dodatki do elektrolitu Li-S z powodu ich udziału w tworzeniu SEI anody [342, 343]. Pojęcie ciekłego akumulatora Li-S lub katody reprezentuje skrajne podejście tej strategii, podczas gdy większość związanych z nim prac wciąż skupia się na PS jako dodatkach do ogniw Li-S wraz z mezoporowatymi katodami S/C [51, 342, 344, 345]. W pracy [343] opisano badania nad formowaniem trwałego litego dwuwarstwowego styku na powierzchni metalicznego litu podczas pracy cyklicznej ogniw symetrycznego Li/Li oraz Li/S z 0,2 M Li_2S_6 jako ko-sól w elektrolicie 0,8 M LiTFSI DOL: DME (1: 1 v/v). Górna warstwa składała się z produktów rozkładu LiTFSI dzięki wstępnemu stykowi z litową anodą. Wewnętrzna warstwa składała się z produktów redukcji w wyniku reakcji chemicznej między metalicznym litem i PS w elektrolicie. W pracy [343] sugerowano, że wewnętrzna warstwa skutecznie zapobiega ciągłemu rozkładowi LiTFSI, a górna warstwa nie może skutecznie hamować transferu PS.

Wielosiarczki o długim łańcuchu są stosowane jako dodatek w elektrolicie w celu wyeliminowania tworzenia się nierozpuszczalnych Li_2S_2 i Li_2S wewnątrz matrycy węglowej oraz wytworzenia warstwy ochronnej SEI na elektrodzie Li. Jak pokazano na rys. 22, dla elektrolitu z dodatkiem wielosiarczków, stabilny film SEI jest również wytwarzany podczas pracy cyklicznej, który składa się głównie z litego Li_2S_2 i Li_2S . Wykorzystywano również dwa dodatki razem, LiNO_3 i wielosiarczki litowe, w celu zbadania powstawania filmu SEI w ogniwach Li-S [339]. Otrzymane wyniki wskazują, że film SEI posiada dwie subwarstwy. Najpierw, zredukowane produkty LiNO_3 i wielosiarczków są osadzone na elektrodzie Li, co prowadzi do zwartej warstwy dolnej składającej się z Li_2S_2 , Li_2S i LiN_xO_y .

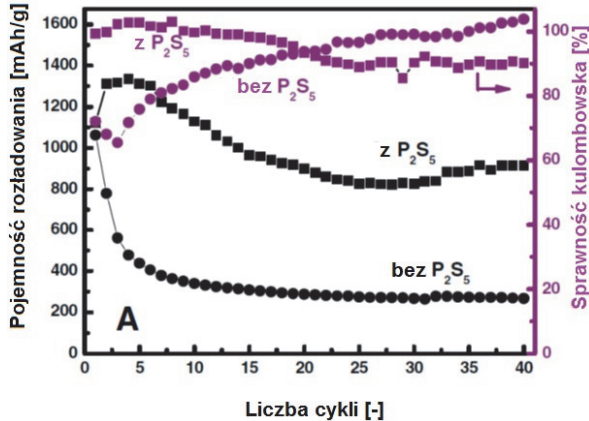
Kolejna warstwa pochodzi z reakcji między LiNO_3 i wielosiarczkami litu, tworząc stabilne związki $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i LiSO_4 (pokazane na rys. 22). Ta górna warstwa jest w stanie zablokować bezpośredni styk między wielosiarczkami w roztworze elektrolitu i tworzy redukujące na elektrodzie Li podczas cyklicznej pracy.

7.3.3. Pięciosiarzek fosforu

Inny dodatek, pięciosiarzek fosforu (P_2S_5) opisano w [346]. Funkcja P_2S_5 została wprowadzona z dwóch powodów:

- 1– P_2S_5 sprzyja rozpuszczaniu Li_2S i zmniejsza straty pojemności powodowane przez wytrącanie Li_2S ,
- 2– P_2S_5 bierze udział w tworzeniu warstwy pasywacyjnej na powierzchni litu i dlatego eliminuje zjawisko transferu wielosiarczków.

Testowe ogniwo Li-S wykazało wysoką odwracalną pojemność 900-1350 mAh g⁻¹ i wysoką sprawność kulombowską $\geq 90\%$ dla 40 stabilnych cykli przy C/10. Stwierdzono, że pięciosiarczek fosforu (P₂S₅) może być stosowany jako nowy dodatek do elektrolitu organicznego dla akumulatorów Li-S, dla których wykazano, że P₂S₅ może reagować z elektrodą Li, tworząc gęstą warstwę pasywyjną między elektrodą Li i elektrolitem [346]. Ta warstwa pasywyjna może pomóc w zapobieganiu dostępowi wielosiarczków i reakcji ich z elektrodą Li.



Rys. 23. Wydajność cyklicznej pracy akumulatorów Li-S z i bez P₂S₅ [346]

Jak pokazano na rys. 23 pojemność ~ 900 mAh g⁻¹ można osiągnąć po 40 cyklach przy dodatku P₂S₅. W przeciwieństwie do tego, pojemność ogniwa bez dodatku P₂S₅ wynosiła mniej niż 300 mAh g⁻¹. Ta słaba wydajność pracy cyklicznej występowała prawdopodobnie ze względu na bezpośrednią redukcję wielosiarczków na powierzchni elektrody Li i tworzenie się filmu SEI składającego się głównie z Li₂S, który jest słabym przewodnikiem jonów litu.

8. MATERIAŁY UJEMNEJ ELEKTRODY (ANODY)

Anoda jest ważną częścią systemu akumulatora Li-S, ponieważ długotrwała stabilność cyklu akumulatorów Li-S zależy od stabilności anody. Metaliczny lit jest szeroko stosowany jako materiał anody do akumulatorów Li-S ze względu na swój niski potencjał i dużą pojemność, co skutkuje większą gęstością energii. Niemniej jednak, metaliczny lit jest niestabilny w elektrolitach organicznych, co może stwarzać problemy związane z bezpieczeństwem akumulatorów.

Wysoka reaktywność litu anody i dendrytyczny wzrost osadów litowych utrudnia praktyczne zastosowanie akumulatorów Li-S. W ciągu kilku dekad rozwoju baterii litowych, badania nad anodami z metalicznego litu osiągnęły bardzo ograniczony sukces. W systemie Li-S problemy różnią się od tych obserwowanych w akumulatorach litowych z zastosowaniem tlenków metali przejściowych lub fosforanów jako katody. Wysoka mobilność siarki w ogniwie elektrochemicznym zmienia zachowanie metalicznego litu.

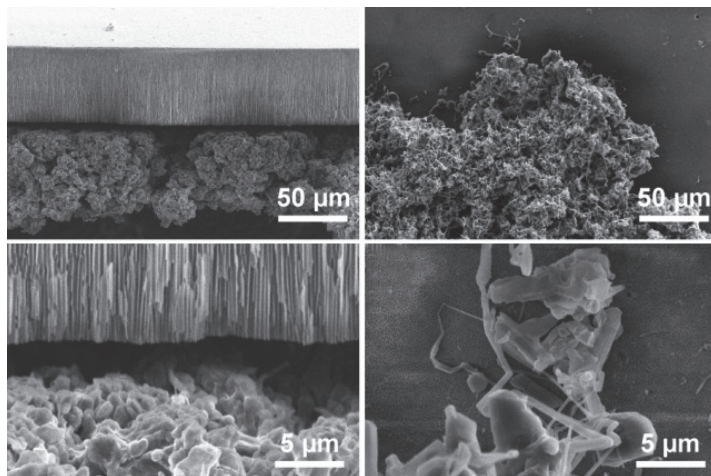
Według pracy [347] elektrody z metalicznego litu, mają potencjał do znacznego zwiększenia gęstości energii. Ale wadą litu w tej postaci jest tworzenie jego dendrytów na powierzchni metalu, które mogą pogarszać wydajność, a nawet doprowadzać do zwarcia.

8.1. Mechanizmy powstawania dendrytów litowych

Mechanizm powstawania dendrytów litowych nie jest jeszcze w pełni rozpoznany. Ostatnio przeprowadzono bardzo szczegółową analizę powstawania dendrytów dla akumulatorów litowo-jonowych.

W pracy [348] podano, że występują dwa rodzaje osadów, które składają się z włókien litowych (rys. 24). Klastrowe „omszałe” osady, które powstają przy niskich szybkościach, rosną od korzeni i mogą być stosunkowo łatwe do opanowania. Rzadsze i szybciej powstające występy „dendrytyczne”, które rosną tylko na ich końcach, są trudniejsze do opanowania i są odpowiedzialne za większość problemów. Wzrost powstających od korzeni omszałych struktur może zostać zablokowany przez dodanie warstwy separatora wykonanego z nanoporowatego materiału ceramicznego. Wzrost powstających na końcach dendrytycznych struktur nie może być łatwo zablokowany, ale na szczęście, normalne prądy robocze dla praktycznych baterii są znacznie niższe niż prąd związany z osadami powstającymi na końcach, więc nie będą powstawać, o ile nastąpi degradacja elektrolitu.

Teoretycznie, zastępowanie anod węglowych przez te oparte na metalicznym litie może spowodować zmniejszenie masy i objętości akumulatorów litowo-jonowych o połowę. Ale wspomniane dendryty są wciąż słabo poznane. Te małe włókna mogą przechodzić wprost przez separator i powodować wybuch lub pożar.



Rys. 24. Z prawej strony, obrazy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiają dwa typy osadów litu, masywny, omszony typ (na górze), który rośnie od swej podstawy, oraz typ dendrytyczny igło-podobny (na dole), który rośnie od końcówek. Z lewej strony, obrazy SEM wskazują na efekt blokowania warstwy z materiału ceramicznego, która ogranicza wzrost osadów omszałych [348]

Większość wcześniejszych badań nad stosowaniem anod z metalicznego litu została przeprowadzona przy niskich poziomach prądu lub niskich mocach baterii, a przez to nie został rzetelnie zaobserwowany drugi typ mechanizmu wzrostu. Przeprowadzone testy przy wyższych poziomach prądu, wyraźnie ujawniły dwa różne rodzaje wzrostu. Nowe odkrycia dostarczyły lepszego zrozumienia podstawowych zasad naukowych i pokazały ograniczenia dotyczące prędkości oraz pojemności, które są osiągalne.

Podobne mechanizmy powstawania dendrytów mogą występować także w przypadku ogniw litowo-siarkowych z anodami z litego litu.

8.2. Anoda litowa

Metaliczny lit ma dużą pojemność teoretyczną $\sim 3800 \text{ mAh g}^{-1}$, największą ze wszystkich materiałów anodowych dla akumulatorów litowych. Jednak lit podlega degradacji podczas pracy cyklicznej, tworząc dendryty, które negatywnie wpływają na wydajność pracy cyklicznej i stwarzają problemy bezpieczeństwa dla odnawialnych akumulatorów [349-352].

Powstawanie dendrytów i niska efektywność litowej pracy cyklicznej występują ze względu na niestabilność filmu SEI na jego powierzchni, który nie może hamować zmian kształtu i objętości elektrody litu podczas procesu ładowania/rozładowania, a w konsekwencji powstawania dendrytów litu. Pośrednie wielosiarczki w akumulatorach Li-S mogą być rozpuszczane w elektrolicie organicznym, co powoduje poważne uboczne reakcje na powierzchni litu, utrudniając tworzenie trwałego filmu SEI. Niektóre podejścia były stosowane w celu rozwiązania tego problemu, łącznie z wykorzystaniem dodatku (np. LiNO_3 , wielosiarczki, P_2S_5) w elektrolitach.

Istotną cechą anod z metalicznego litu w akumulatorach Li-S jest ich wolność od dendrytycznego wzrostu podczas osadzania litu. Przypisane zjawisku transferu wielosiarczków, rozpuszczalne postaci wielosiarczków korodują anodę litową. Dendryty nie mogą przetrwać reakcji z wielosiarczkami. Jednakże, w wyniku korozji metalicznego litu anody, nierozpuszczalne Li_2S_2 i/lub Li_2S osiadają na powierzchni anody, pasywując litową elektrodę. Warstwa pasywacyjna stopniowo narasta podczas cyklicznej pracy akumulatora, co prowadzi do dwóch negatywnych skutków dla akumulatorów Li-S:

- (i) szybkiego spadku pojemności ze względu na zużycie siarki dla wytworzenia warstwy pasywacyjnej,
- (ii) wysoki opór ogniwa spowodowany przez elektronicznie i jonowo izolacyjny charakter Li_2S [63].

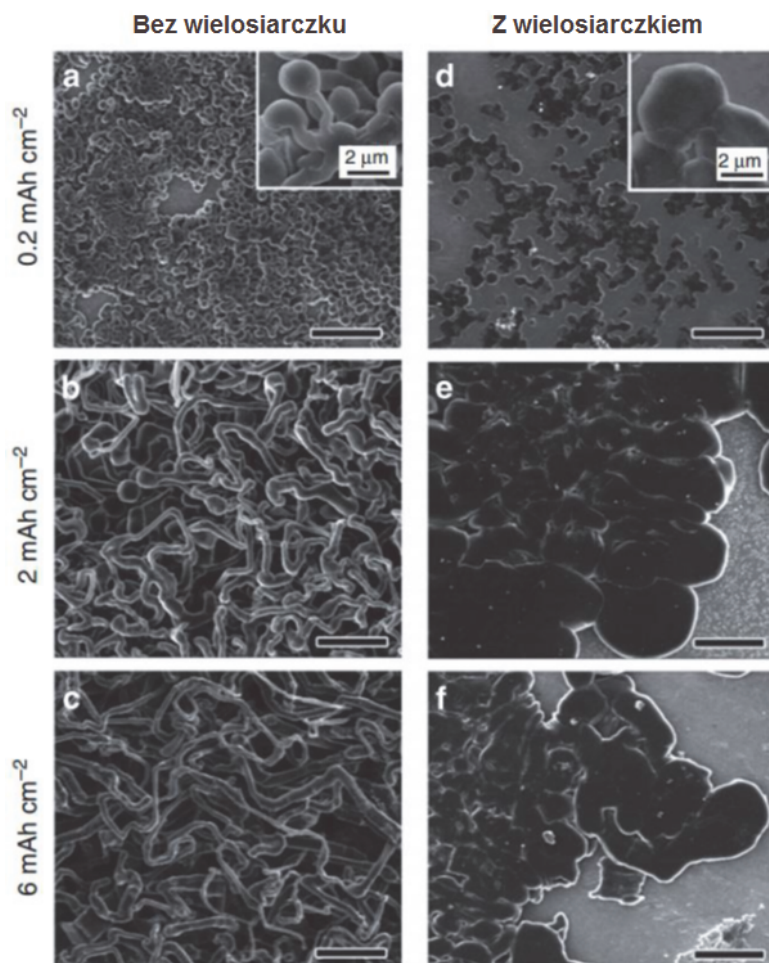
Aby rozwiązać problemy korozji anody, zostały opracowane chronione anody z metalicznego litu.

8.2.1. Chronione anody z metalicznego litu

Stabilna cienka warstwa ochronna jest wstępnie tworzona na powierzchni litu drogą polimeryzacji plazmowej, który łagodzi korozję anody [353]. W temperaturze pokojowej, warstwa ochronna posiada niską przewodność jonową $3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, ale można ją poprawić na drodze polimeryzacji poprzez utwardzanie UV [354]. Warstwa ochronna zmniejsza pasożytniczą reakcję chemiczną wielosiarczku z litową anodą, poprawiając w ten sposób zdolność do pracy cyklicznej akumulatorów Li-S. Warstwa ochronna Li_2CO_3 indukowana jest na powierzchni przez wystawienie elektrody na dwutlenek węgla, a to polepsza zachowanie ładowanie-rozładowywanie [355, 356]. Reakcja pomiędzy litem i DOL tworzy warstwę ochronną na powierzchni litu, co wydłuża żywotność anody litowej [225]. Alternatywnie, warstwa stopu LiAl na powierzchni litu skutecznie poprawia żywotność danego akumulatora Li-S [357], a ostatnie odkrycie wskazuje, że LiNO_3 i dodatki organicznych azotanów w ciekłych elektrolitach również przedłużają ich żywotność [358]. Dodatki te efektywnie modyfikują SEI na elektrodzie litowej [359].

Zjawisko transferu jest znacznie zmniejszone, zwiększając w ten sposób wykorzystanie siarki i zmniejszenie samorozładowania.

Ostatnio poinformowano, że grubsza i mniej ostra morfologia (pokazane na rys. 25a-c) włókien litu osadzała się w elektrolicie z LiNO_3 w porównaniu z brakiem LiNO_3 , chociaż sam LiNO_3 nie jest wystarczający, aby zapobiec wzrostowi dendrytów [360]. Dla porównania, niższą gęstość rodzących się cząstek litu wytworzono, gdy Li_2S_8 i LiNO_3 dodano razem do elektrolitu, jak pokazano na rys. 25d-e. Żadnych długich włókien lub dendrytów nie można było znaleźć nawet przy dużej wydajności osadzania 6 mAh cm^{-2} (rys. 25f).



Rys. 25. Obrazy ze elektronowego mikroskopu skaningowego dla metalicznego litu osadzanego na czystej stali nierdzewnej dla elektrolitu z dodatkiem wyłącznie LiNO_3 (a-c) oraz z dodatkiem LiNO_3 i Li_2S_8 (d-f) przy różnych pojemnościach osadu [360]

8.3. Anoda grafitowa

Anoda grafitowa została opracowana w ostatnim czasie jako jeden z alternatywnych materiałów anody w akumulatorach Li-S. W pracy [361] przedstawiono badania nad anodą grafitową, gdy katoda siarkowa była wstępnie litowana elektrochemicznie. Po 60 cyklach uzyskano utrzymanie 70% początkowej pojemności. Chociaż występuje szkoda w postaci udziału wagowego grafitu, materiału o stosunkowo niskiej pojemności, korzystanie z grafitu jako anody umożliwiło ogólne zapoznanie się z kilku dobrze rozwiniętymi akumulatorami litowo-jonowymi, które miały wiele sukcesów w osiągnięciu doskonałej zdolności do pracy cyklicznej.

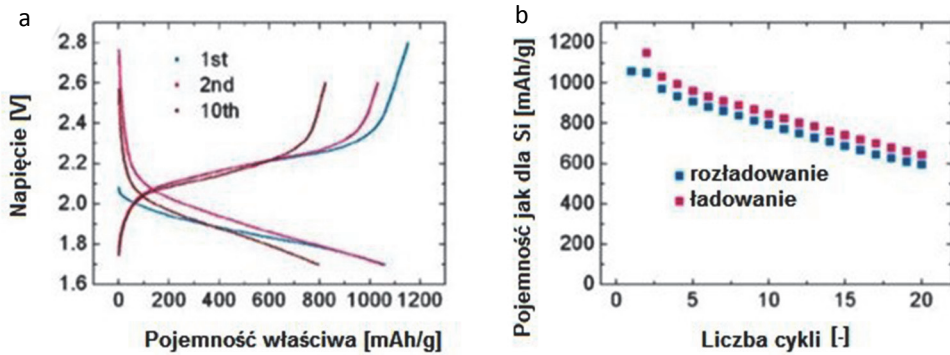
8.4. Anoda krzemowa

Krzem jest obiecującą alternatywą dla litu jako anoda dla akumulatorów Li-S ze względu na wysoką pojemność teoretyczną $\sim 3580 \text{ mAh g}^{-1}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Jak wiadomo, praktyczne stosowanie anod opartych na Si jest ograniczone przez poważny zanik pojemności, co jest przypisywane mechanicznemu uszkodzeniu aktywnego materiału o dużej zmianie objętości $>300\%$ podczas cyklicznej pracy [362-366]. Ten ważny problem został rozwiązany przez zastosowanie nanowymiarowego Si jako anody, która może nie tylko kontrolować zmianę objętości, ale także skrócić długość dyfuzji jonów Li [367].

Intrygująco wysoka teoretyczna pojemność krzemu przyciąga wiele uwagi badawczej w odniesieniu do akumulatorów litowo-jonowych [368, 369]. Jak podano w pracy [120] rozciągnięto zastosowanie anody krzemowej na akumulatory Li-S przez użycie wstępnie litowanej siarkowej elektrody dodatniej. Zarówno katodę (S), jak i anodę (Si) należy wstępnie litować podczas wykonywania pełnego akumulatora. Cui i in. [369] przedstawili anodę z nanodrutu krzemowego wstępnie litowanego przez prosty mechanizm samoczynnego rozładowania i skonstruowali pełny akumulator, używając wstępnie litowanego nanodrutu krzemowego i siarki odpowiednio jako anody i katody. Niestety, anoda oparta na nanodrucie krzemowym nie łagodzi szybkiego zaniku pojemności akumulatora Li-S. Znacznie większy sukces został osiągnięty przy zastosowaniu nanokompozytu Sn-C jako elektrody ujemnej [83, 84]. Doskonałe zdolności do pracy cyklicznej uzyskuje się w podwyższonych temperaturach, przy użyciu elektrolitu polimerowego.

Rysunek 26a przedstawia profile napięcia w pierwszym, drugim i dziesiątym cyklu dla ogniwa siarka/wstępnie litowany nanodrut krzemowy. Utrzymanie pojemności wynoszące około 80%, można było osiągnąć po 10 cyklach (rys. 26b), a poważny zanik pojemności zaobserwowano w ciągu pierwszych 20 cykli. Jednak wykazano, że pełen akumulator może być wykonany po zastosowaniu wstępnie

litowanych materiałów anodowych oraz bezlitowej katody siarkowej, co eliminuje problemy bezpieczeństwa związane z metalicznym litem.



Rys. 26. a – Przebiegi napięcia dla pierwszego, drugiego i dziesiątego cyklu pełnego ogniwa, b – wydajność pracy cyklicznej pełnego ogniwa [367]

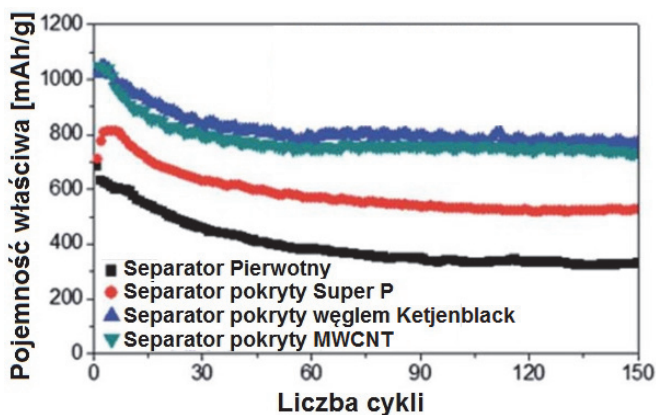
Według pracy [370] kolumnowe anody krzemowe w akumulatorach litowo-jonowych osiągają pojemność powierzchniową do $7,5 \text{ mAh cm}^{-2}$. Deformacja anod zachodząca w trakcie litowania może utrudniać ich aplikację. Efektów deformacji można uniknąć przez strukturyzację anody za pomocą obróbki impulsami lasera. Litowane anody krzemowe zwiększają gęstość objętościową komórek Li/S.

9. SEPARATORY

W porównaniu do intensywnych badań nad konstrukcją materiału elektrody, tylko kilku naukowców pracuje nad separatorami akumulatorów Li-S, które są uważane za kluczowy element w systemie akumulatora [371-373].

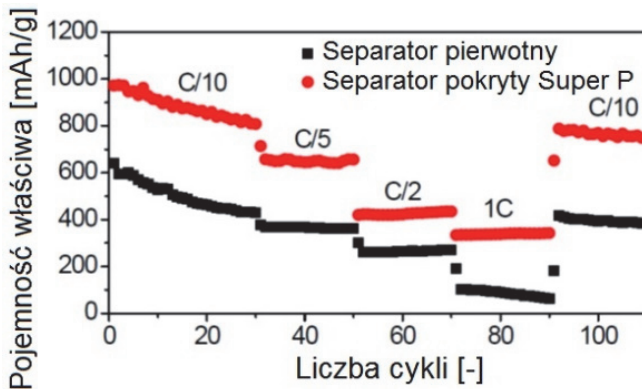
Główną funkcją separatorów w akumulatorach jest przewodzenie jonów i blokowanie elektronów do zrealizowania odwracalnego ładowania/rozładowania i zapobieganie bezpośredniemu stykowi między elektrodami: katodą i anodą. Oczekuje się, że idealny separator do akumulatorów Li-S nie tylko posiada dobrą przewodność jonową, ale hamuje migrację wielosiarczków podczas cyklicznej pracy [374-376].

Yao i in. [371] przedstawili powłokę przewodzącą na separatorze, która zapobiegnie gromadzeniu się nieaktywnych, pochodzących z siarki, cząsteczek w katodzie. Wydolność cykliczna ogniwa z pierwotnym separatorem (polipropylen, PP) i pokryciem z różnych materiałów na separatorze są pokazane na rys. 27. Początkową pojemność 1100 mAh g^{-1} można osiągnąć dla ogniwa z sadzą Ketjenblack i separatorem powleczonym wielościennymi nanorurkami węglowymi. W przeciwieństwie do tego, uzyskano tylko $\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$ dla ogniwa z separatorem powlekanym Super P. Było to prawdopodobnie z powodu wyższej przewodności Ketjenblack i wielościennych nanorurek węglowych w stosunku do super P. Trzeba zauważyć, że znaczną poprawę pojemności osiągnięto dla ogniwa z separatorem pokrytym super-P w porównaniu z separatorem pierwotnym.



Rys. 27. Wydajność cykliczna ogniwa z pierwotnym separatorem i powłokami z różnych materiałów na separatorze przy C/5 dla zawartości siarki 60% wagowych [371]

Choć mikroporowate membrany poliolefinowe są obecnie najczęściej używanymi separatorami do akumulatorów litowych, ich niska porowatość i słaba zwilżalność płynnym elektrolitem zwiększają oporność ogniwa, co skutkuje słabą kinetyką i niską pojemnością akumulatora. Słaba pojemność ogniwa z pierwotnym polipropylenem jest pokazana na rys. 28. Nawet dla ogniwa z separatorem pokrytym Super P, pojemność $\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$ może być uzyskana jedynie przy gęstości prądu 1 C. Było to prawdopodobnie spowodowane niską porowatością i słabą zwilżalnością ciekłym elektrolitem mikroporowatej membrany poliolefinowej, co skutkuje słabą kinetykę baterii.



Rys. 28. Pojemność ogniwa z pierwotnym separatorem i separatorem powlekanym super P [371]

Dlatego też, w celu osiągnięcia lepszej pojemności dla akumulatorów litowo-siarkowych, właściwy separator powinien nie tylko mieć bardzo porowatą strukturę i doskonałą zwilżalność elektrolitem, ale również móc wychwytywać cząsteczki pochodzące z siarki podczas cyklicznej pracy, zwiększając wykorzystanie aktywnego materiału.

Według pracy [347], separatory, które mogą blokować rozwój omszonych osadów, są wykonane z anodowego tlenku glinu o grubości 60 mikrometrów i mają dobrze dopasowane, proste nanopory na całej swej grubości. To wyjaśnia, dlaczego czasami występuje lepsza wydajność przy wykorzystaniu separatorów ceramicznych. Wyniki badań wskazują, że elastyczne kompozytowe separatory ceramiczne, takie jak te wytworzone przez powlekanie cząsteczkami ceramicznymi konwencjonalnych separatorów poliolefinowych należy stosować w celu zablokowania omszonego litu powstającego od korzeni.

10. AKUMULATORY TERMICZNE

Jak podano w pracy [377], grupa ta obejmuje akumulatory i baterie wykorzystujące anody oparte na Li lub Na. Z wyjątkiem akumulatorów litowo-metalopolimerowych, akumulatory termiczne posiadają elektrolit ze stopionej soli i dobrze pracują powyżej temperatury otoczenia (patrz tabela 4).

Tabela 4. Charakterystyka ogniw termicznych dla zastosowań stacjonarnych i samochodowych [377]

System	Zakres napięcia (V)	Temperatura pracy (°C)	Cykl życia (cykle)	Energia jednostkowa (Wh/kg)	Gęstość energii (Wh/L)	Moc jednostkowa (W/kg)
Li-Al/FeS ^a	1,7-1,0	375-500	1000	130	220	240
Li-Al/FeS ₂ ^a	2,0-1,5	375-450	1000	180	350	400
Na/S ^b	2,0-1,8	300-350	6000	155 ¹	300 ¹	250 ²
				175 ²	350 ²	
Na/NiCl ₂ ^c	2,1-1,7	250-300	2500	115	190	260
Li-Metal-Polymer ^d	3,0-2,0	40-60 ¹	800	140 ¹	174 ¹	260
		60-80 ²		120 ²	160 ²	

a – według [346, 347]; b – według [348]; c – według [347]; d – według [349, 350].

1 – Aplikacje stacjonarne. 2 – Transport.

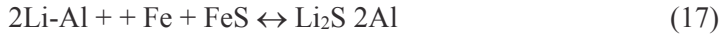
Źródło: według [351].

Jak podano w pracy [384], już dość dawno zwrócono uwagę na rozwój długotrwałych akumulatorów ze stopionym elektrolitem przeznaczonych do wysokich gęstości prądu i wysokich mocy właściwych z dostatecznie wysokimi właściwymi energiami. Przeprowadzono dużą liczbę badań na ten temat. Główny problem dotyczył materiałów, gdyż elementy konstrukcyjne w tych akumulatorach są atakowane przez agresywne czynniki (silne utleniacze i wysokotemperaturowe topienia). Poważne trudności związane są również z cyklicznymi obciążeniami termicznymi – zmianami temperatury akumulatora od temperatury otoczenia do temperatury pracy i odwrotnie.

10.1. Akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza

Jak podano w pracy [377] akumulatory te zawierają anodę ze stopu litu i katodę z siarczku żelaza, zanurzone w elektrolicie LiCl-LiBr-KBr. Stosując gęstą katodę FeS₂ w tym elektrolicie, uzyskano ponad 1000 cykli. Wytwarzanie dwubiegunowych ogniw lub stosów o ubogim elektrolicie jest możliwe przez zastosowanie

uszczelniający ceramicznych z soli tlenowca. Materiały te wytwarzają silne wiązanie między różnymi metalami i materiałami ceramicznymi. Zwykle używany jest separator wykonany z prasowanego proszku MgO. Reakcje elektrochemiczne dla FeS i FeS₂ (tylko w górnym plateau) można opisać jako



Zatrzymywanie rozładowania na końcu górnego plateau zwiększa odwracalność FeS₂ i wydłuża jej żywotność [385]. FeS₂ ma większą aktywność siarki niż FeS, stąd wyższe napięcie, ale ma problemy z korozją. Pierwszy materiał jest również lepszym przewodnikiem elektronicznym, co umożliwia stosowanie grubszych elektrod. Konfiguracja dwubiegunowego ogniwa, gdzie elektrody ujemna i dodatnia stykają się plecami przez płytę przewodzącą, jest korzystniejsza niż jednobiegunowego. Elektrody mają dużą powierzchnię, a konstrukcja ogniwa jest zwarta; ponadto, dzięki zastosowaniu uboższego elektrolitu i separatora z MgO uzyskuje się wyższą moc wyjściową. Jednostkowe wartości energii i mocy dla ogniw (nie akumulatorów) przedstawiono w tabeli 4. Jeśli chodzi o energię, zarówno ogniwa spełniają w perspektywie średnioterminowej cel USABC (80-100 Wh/kg), a ogniwo Li/FeS₂ osiąga cel długoterminowy (200 Wh/kg). Jednakże, powyższe cele odnoszą się do w pełni opracowanych akumulatorów. Jednostkowa moc ogniwa Li/FeS₂ jest bardzo interesująca. Rzeczywiście, średnio- i długoterminowe wartości ustawione przez USABC wynoszą 150-200 i 400 W/kg, odpowiednio. Inne pozytywne cechy tego systemu to: dobra zdolność wytrzymywania cyklicznych obciążeń (ponad 1000 cykli), tolerancja na przeładowanie i nadmierne rozładowania oraz cykle zamrażania i rozmrażania, a także odporności na nadużywanie. System Li-Al/FeS_x wykazuje większe bezpieczeństwo niż ten sól/siarka, natomiast w odniesieniu do systemu chlorek sodu/nikiel posiada wyższą jednostkową moc (ale mniejsze bezpieczeństwo). Jak w przypadku każdego innego akumulatora cieplnego, energia zużywana jest do utrzymania ogniw w cieple w okresach oczekiwania; ponadto dwubiegunowa konstrukcja może stwarzać problemy produkcyjne i wysokie koszty. System ten pozostaje realnym kandydatem do stacjonarnego magazynowania energii, podczas gdy badania jego zastosowań trakcyjnych zostały przerwane. Na koniec, należy zauważyć, że elektrolity w postaci stopionych soli są wypierane przez elektrolity polimerowe.

10.1.1 Anody

Jak podano w pracy [384], większość proponowanych typów akumulatorów wykorzystywała anody litowe. W takich akumulatorach elektrolit musi zawierać sól litu, zaś procesy elektrodowe na anodzie litowej składały się z prostego transferu jonów litu z sieci krystalicznej metalu, do roztopionego materiału i odwrotnie.

W temperaturze roboczej akumulatora (400-600°C) czysty lit jest cieczą. Odnotowano dwa główne rodzaje konstrukcji elektrod litowych: ciekły lit w porowatej matrycy i stały stop litu z innym metalem.

Elektroda zawierająca lit, mogła być wykonana z porowatych płyt ze stali nierdzewnej, z filcopodobnej stali nierdzewnej, niklu lub podobnego materiału, posiadający dużą porowatość (do 90%), o małej średnicy porów oraz wymaganej elastyczności.

Polaryzacja elektrody litowej jest nieistotna zarówno podczas ładowania jak i rozładowania; dla elektrod litowych zostały uzyskane rekordowe gęstości prądu, do 40 A/cm². Jedną z głównych wad ciekłego litu jest jego zauważalna rozpuszczalność w stopionej soli, oraz jego zdolność do wyrzucania potasu ze stopu:



Ciśnienie par potasu jest znacznie wyższe niż par litu, a ponadto potas może tworzyć niepożądaną fazę gazową. Lit rozpuszczany w elektrolicie, przemieszcza się w kierunku katody, gdy jest zużywany w nieproduktywnej reakcji chemicznej. Dla międzyelektrodowej odległości równej 1 mm, powiązane samorozładowanie jest odpowiednikiem gęstości prądu upływu równej 1-10 mA cm⁻². Ponadto, rozpuszczony lit powoduje rozpad separatorów ceramicznych. Rozpuszczalność litu znacznie się zwiększa ze wzrostem temperatury. Stopy litu mogą zastąpić lit w celu zmniejszenia aktywności i rozpuszczalności w elektrolicie. Elektrody ze stopów litowych, które są ciekłe w temperaturze roboczej (stopy cynku, cyny, etc.) mają taką samą konstrukcję jak czyste elektrody litowe. Stałe stopy litu (z krzemem lub aluminium) stosuje się w postaci porowatych płyt prasowanych na przewodzących prąd siatkach. Zastąpienie czystego litu przez stopy skutkuje zmniejszeniem napięcia prądu otwarcia (OCV) oraz napięcia roboczego o 0,2-0,3 V, ale jest to uzasadnione znacznym zmniejszeniem samorozładowania i dłuższym okresem użytkowania.

Jak podano w pracy [377], akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza zawierają anodę ze stopu litu, który jest wielofazowy ($\alpha + \beta$) Li-Al i Li₅Al₅Fe₂.

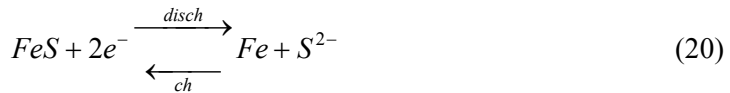
10.1.2. Katody

Jak podano w pracy [384], pierwsze prototypy akumulatorów ze stopionym elektrolitem wykorzystywały katody z chlorem wprowadzanym na drodze dyfuzji gazowej, podobne do elektrod ogniów paliwowych. Nawet wczesne prototypy akumulatorów miały gęstości prądu rozładowania wynoszące do 4 A/cm² bez znacznej polaryzacji. Elektroda chlorowa wytwarzana jest z porowatego grafitu, węglików boru i krzemu, albo podobnych materiałów. Trudność związana z rozwojem tych elektrod polegała na wybraniu techniki przechowywania cząsteczkowego chloru.

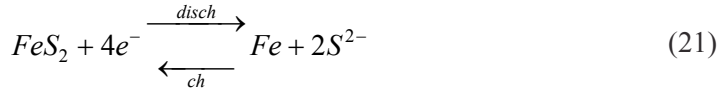
Pierwotnie sugerowano zastosowanie węgla aktywnego do adsorpcji chloru. Węgiel, z bardziej rozwiniętą powierzchnią mógł zapewnić zdolność adsorpcji chloru do 0,3-0,5 Ah/cm³. Kolejną propozycją było przechowywanie chloru w naczyniach pod zwiększonym ciśnieniem. Jednak żadna z tych propozycji nie została wprowadzona w życie.

Później pojawiła się propozycja wykorzystania siarki, a następnie tlenowców, głównie siarczków jako aktywnych materiałów dla katody. Siarka jest ciekła w temperaturze pracy akumulatora. Katoda siarkowa była wytwarzana z mieszanki siarki i dwutlenku węgla, albo w postaci pudełka niobowego z wypełniaczem niobowym upakowanym z siarką. Duża lotność siarki (w 507°C ciśnienie pary siarki wynosi 2 atm.) i jej rozpuszczalność w stopionym elektrolicie prowadziła do samorozładowania. Największy sukces uzyskano dla siarczków żelaza, FeS i FeS₂. Oba te siarczki mają wysoką pojemność Ah i są tanie i nietoksyczne. Proces wytwarzania elektrod jest prosty [386].

Procesy rozładowania i ładowania w elektrodach siarczkowych można opisać w następujący sposób:



i



Reakcja z FeS₂ obejmuje tworzenie pośredniego FeS, dlatego krzywa ładowanie-rozładowanie akumulatora z elektrodami FeS₂ składa się z dwóch łagodnie opadających części o tej samej, w przybliżeniu, długości odpowiadającej napięciom rozładowania 2,05 i 1,65 V. Teoretyczne zużycie jednostkowe FeS₂ jest nieco mniejsze niż FeS (11,2 g/Ah i 1,64 g/Ah), ale FeS₂ ma wyższą aktywność korozyjną, co może prowadzić do krótszego okresu użytkowania.

Elektrody siarczkowe są wytwarzane z mieszanki FeS lub FeS₂ z dodatkami (siarczki litu, miedzi i kobaltu) umieszczanymi w porowatej klatce molibdenu, wolframu, grafitu, i tak dalej, a elektrolit dodawany jest do katody. Na przykład, katoda może mieć następujący skład: 60% FeS + 2,2% Li₂S + 29,3% LiCl + KCl eutektyczny + 7% węgla + 1,5% proszku żelaza (w procentach masowych). Żelazo dodaje się, aby zapobiec tworzeniu się elementarnej siarki w przypadku przeładowania: reaguje ono z Li₂S, powodując tworzenie się FeS₂.

Przy użyciu katod siarczkowych występowały raczej wysokie gęstości prądu (do 0,4 A/cm²). Jak podano w pracy [377] akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza zawierają katodę z siarczku żelaza. Zarówno FeS, jak i FeS₂ mogą być stosowane jako materiał tej katody.

Według pracy [385], w akumulatorach typu Li-Al/siarczek żelaza, katody są wytwarzane przez sprasowanie mieszaniny FeS_x i elektrolitu na kolektorze prądowym lub upakowywanie materiału w matrycy o strukturze plastra miodu. Może być zawarty grafit, a czasami są również dodawane CoS_2 i NiS_2 .

10.1.3. Elektrolit

Jak podano w pracy [384], maksymalne pojemności właściwe akumulatorów litowo-chlorowego i litowo-siarczkowego mogą być uzyskane dla elektrolitów zawierających czysty LiCl lub Li_2S , które są produktami reakcji wytwarzających prąd. Jednak ich temperatury topnienia są zbyt wysokie (613°C i 950°C , odpowiednio), dlatego mieszaniny LiCl + KC i LiCl + KCl + Li_2S o niższych temperaturach topnienia są zwykle używane jako elektrolity w celu uzyskania temperatury roboczej nie wyższej niż 400°C (temperatura topnienia eutektyku LiCl + KCl wynosi 352°C). Obecność obojętnych dodatków w elektrolicie skutkuje pewnym spadkiem pojemności właściwej akumulatora. Ponadto skład elektrolitu zmienia się w czasie eksploatacji, ponieważ zawartość LiCl lub Li_2S wzrasta z rozładowaniem, a zmniejsza się z ładowaniem, a zarazem zmienia się odpowiednio temperatura topnienia elektrolitu. Większość typów akumulatorów wykorzystuje unieruchomione albo matrycowe elektrolity. Drobny proszek azotku boru, glinianu litu i tak dalej, są stosowane jako środki unieruchamiające, a matryce są wytwarzane z materiałów ceramicznych, takich jak azotek boru, stabilizowany tlenek cyrkonu, i tak dalej.

Jak podano w pracy [377] akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza zawierają elektrolit, który jest mieszaniną LiCl-LiBr-KBr (bogatą w LiCl), o niskiej impedancji.

10.1.4. Prototypy

Jak podano w pracy [384], wielkoskalowe projekty badawczo-rozwojowe dotyczące akumulatorów litowo- FeS i Li- FeS_2 trwają w Argonne National Laboratory oraz kilku innych organizacjach amerykańskich. Opracowano dwa typy akumulatorów, jeden dla pojazdów elektrycznych i zastosowań wojskowych, a drugi dla wyrównywania obciążenia w elektrowniach. W akumulatorach pierwszego typu zastosowano katody FeS_2 , zapewniające wyższą wydajność (znamionowa energia właściwa wynosiła 150 Wh kg^{-1}), ale krótszy czas użytkowania i żywotność (planowany czas użytkowania wynosił 1000 cykli, a żywotność 3 lata) i konieczność korzystania z droższych materiałów. Akumulatory drugiego typu wykorzystywały katody FeS . Energia właściwa wynosiła połowę tej dla akumulatorów FeS_2 , ale ich koszt był niższy o prawie 50%, a planowane czas użytkowania i żywotność wynosiły do 3000 cykli i 10 lat, odpowiednio. Akumulatory drugiego typu były przeznaczone do niższych prądów ładowania i rozładowania i miały

wyższą sprawność. Gdy akumulatory nie działały mogły być chłodzone do temperatury pokojowej, to znaczy, że elektrolit mógł być zamrażany. Akumulatory mogły być następnie ogrzewane do temperatury pracy, bez utraty pojemności lub obniżenia parametrów. To znacznie upraszczało długotrwałe przechowywanie akumulatorów. Jeden z prototypów akumulatorów dla pojazdów elektrycznych miał objętość 320 litrów i masę 820 kg. Katoda była wykonana z FeS z dodatkiem CoS₂. Kilka warstw aktywnego materiału na przemian z grafityzowanym materiałem umieszczono w koszu z siatki molibdenu przyspawanej do centralnego molibdenowego kolektora prądowego. Katoda była owinięta przez dwuwarstwowy separator. Wewnętrzna warstwa składała się z materiału ZrO₂, a zewnętrzna warstwa z tkaniny BN. Anoda składała się ze stopu litu z krzemem w porowatej matrycy niklowej. Pojemnik i pokrywa były wykonane ze stali nierdzewnej, połączonej elektrycznie z anodą. Prototyp obciążano prądem do 50 A, a moc właściwa wynosiła do 53 W/kg [387]. Większy akumulator przeznaczony do łodzi podwodnej miał zamknięty pojemnik z sześcioma katodami i sześcioma anodami. Anody były wytworzone ze stopu litowo-aluminiowego. Separatory, wykonane z tkaniny BN, były umieszczane między elektrodami. Akumulator miał następujące wymiary: średnicę 30,5 cm; wysokość 21,1 cm; masę 43 kg; znamionowe napięcie rozładowania 1.45 V; a właściwą pojemność około 150 Wh kg⁻¹. Akumulator został zaprojektowany dla znormalizowanego poboru prądu $j_d = 0,08$.

10.2. Akumulatory typu Li-CoS₂

W porównaniu z FeS₂, CoS₂ ma wyższą stabilność termiczną i przewodność elektroniczną, dlatego jest uważany za substytut FeS₂ w akumulatorach termicznych o długiej żywotności [388-391]. CoS₂ musi być jednak zsyntetyzowany w laboratorium, a wysoki koszt i zanieczyszczenie ograniczają powszechne zastosowanie CoS₂.

10.3. Akumulatory typu Li-NiS₂

Według pracy [392] NiS₂ z uwagi na niską cenę stanowi atrakcyjną alternatywę dla FeS₂ i CoS₂, ponieważ stabilność termiczna i wydajność rozładowania dla NiS₂ są pośrednie między stabilnością termiczną FeS₂ i CoS₂ [393, 394].

NiS₂ uznano za potencjalnie aktywne materiały dla akumulatorów litowych [395-398]. Osadzanie litu w NiS₂ uzyskuje się głównie dzięki odwracalnej reakcji konwersji między jonami litu i NiS₂, $\text{NiS}_2 + 4\text{Li} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{Li}_2\text{S}$. Teoretyczna pojemność NiS₂ wynosi około 870 mAh g⁻¹ [399]. Praktyczna pojemność akumulatora NiS₂ jest znacznie niższa od teoretycznej wartości. Niewielka dyfuzja jonów litu w katodzie NiS₂, mała powierzchnia masywnych elektrod [400] są głównymi

przyczynami słabej wydajności rozładowania. Większość badań wskazywała, że niska pojemność właściwa może być skutkiem ewolucji fazy pośredniej (NiS , Ni_3S_2 , itp.) o niskiej przewodności, która może ograniczyć elektroniczną transmisję z zewnętrznego obszaru do wewnątrz [401-403]. Toteż, przyspieszenie szybkości rozwoju fazy pośredniej lub poprawa przewodnictwa są skutecznymi sposobami poprawienia wydajności rozładowywania baterii [404, 405]. W ostatniej dekadzie nanostrukturalne materiały, które mogą oferować wysoki stosunek powierzchni do objętości [406] i krótkie długości ścieżek elektron/ Li^+ [407], są uważane za doskonałe materiały katodowe akumulatorów litowych [408-412]. Zaletą nanostrukturalnych materiałów katodowych jest nie tylko zwiększona powierzchnia właściwa i krótka odległość transmisji Li-jon, ale także przyspieszona ewolucja fazy pośredniej [413, 414].

Według pracy [415] nanostrukturyzowane proszki NiS_2 zsyntetyzowano za pomocą prostego i dość taniego procesu mechanochemicznej aktywacji/spiekania przy użyciu proszków karbonylowego niklu i sublimowanej siarki jako prekursorów. Akumulatory termiczne Li- NiS_2 były testowane pod dużym natężeniem prądu ($0,1-0,5 \text{ A cm}^{-2}$). W celu poprawy wydajności rozładowania akumulatorów termicznych Li- NiS_2 jako materiału katody użyto nanoproszku NiS_2 o średniej wielkości $85 \pm 5 \text{ nm}$. Pomiary elektrochemiczne wykazały, że pojemność właściwa katody z nanoproszku NiS_2 jest wyższa niż wykonanej z mikroproszku NiS_2 . Katoda z nanoproszku NiS_2 wykazała wysoką pojemność właściwą 794 i 654 mAh g^{-1} dla gęstości prądu odpowiednio 0,1 i 0,5 A cm^{-2} przy napięciu odciążenia 0,5 V. Wyniki te pokazują, że szybka ewolucja fazy przejściowej z nanokrystalizacji może zwiększyć efektywność wykorzystania NiS_2 i poprawić wydajność rozładowania akumulatorów termicznych Li- NiS_2 .

10.4 Akumulatory siarkowo-sodowe

Jak podano w pracy [416] przykładowy akumulator Na-S był opracowany przez Tokyo Electric Power Company (TEPCO) i NGK Insulators, Ltd. w 1983 roku [417]. Badania różnych prototypów wykazały, że technologia akumulatorów Na-S jest atrakcyjna do stosowania w stosunkowo dużych systemach magazynowania energii ze względu na ich wybitne gęstości energii, sprawności, brak konieczności konserwacji i długą żywotność do 15 lat [417-420]. Obecnie rozwój akumulatorów Na-S jest ukierunkowany na wielofunkcyjne systemy magazynowania energii, wykonujące szereg funkcji zarządzania energią oraz na niestandardowe urządzenia zasilające poprawiające jakość dostarczonej energii. Wydajność akumulatora Na-S jest głównym czynnikiem przy określaniu jego przydatności do różnych zastosowań. Cechy i zalety akumulatorów Na-S omówiono w pracach [417, 418, 421, 422].

Jak podano w pracy [384], rozwój wysokotemperaturowych akumulatorów siarkowo-sodowych wykorzystujących stały poliglinian sodu jako elektrolit został po raz pierwszy opisany w 1966 roku przez Ford Company w Stanach Zjednoczonych. Wtedy takie akumulatory były uważane za urządzenia o podstawowym znaczeniu do pojazdów elektrycznych. Obecnie są one przewidywane tylko do nieznanymi jeszcze możliwych przyszłych zastosowań.

Głównymi zaletami tych akumulatorów są wysoka moc właściwa i energia, dobra odwracalność, brak reakcji ubocznych, hermetyczne uszczelnienie oraz tania i swobodna dostępność głównych reagentów: siarki i metalicznego sodu. Wadą akumulatorów jest wysoka temperatura robocza, w zakresie od 300-350°C. W przeciwieństwie do innych rodzajów akumulatorów, te angażują stały elektrolit i ciekłe reagenty nie tylko poprzez naprężenia mechaniczne, ale także niejednorodności struktury elektrolitu i obecność wad. Trwałość elektrolitów jest w znacznym stopniu poprawiona dzięki starannej regulacji procesu wytwarzania i kontroli mikrostruktury elektrolitu. Ważnym czynnikiem w tym zakresie jest jednorodność rozmiarów cząsteczek pierwotnego elektrolitu; ich optymalny rozmiar wynosi 2-4 μm .

Jak podano w pracy [377], wysokotemperaturowe akumulatory wykorzystujące sól jako elektrodę ujemną, siarkę jako dodatnią, a β „- Al_2O_3 jako stały elektrolit przewodzący jony Na^+ , są obecnie wykorzystywane do zastosowań magazynowania energii. Gęstość energii układu Na/S jest bardzo wysoka (patrz tabela 4) i zdecydowanie przewyższa tę charakteryzującą układy wodne (roztworowe) (ołowiowo-kwasowe i niklowo-kadmowe) dotychczas używane do magazynowania energii. Innymi odrębnymi zaletami akumulatorów Na/S są: dobra gęstość mocy, długi cykl życia, niezależnie od temperatury zewnętrznej i umiarkowany koszt. Temperatura eksploatacyjna systemu wynosi między 300 i 350°C. W tym zakresie temperatur, zarówno Na, jak i S są ciekłe, a stały elektrolit ma wysoką przewodność jonów Na^+ , w ten sposób zapewnia dobrą kinetykę. Podczas wyładowania, jony Na^+ migrują od Na do S i tworzą wielosiarczki, powstawanie Na_2S_3 przy 1,78 V jest traktowane jako ograniczenie rozładowania. Przy wartości C/3, średnie napięcie wynosi 1,9 V. Podczas ładowania reakcje prowadzące do Na_2S_3 są odwracane, a w końcowym etapie występuje znaczny wzrost rezystancji ze względu na charakter izolacyjnej siarki. Zatem, ładowanie musi zostać zatrzymane przed całkowitym odzyskiem Na, a kolejne rozładowania zapewniają 85-90% pojemności teoretycznej [380]. Ten układ ma wysoką zdolność do cyklicznych obciążeń (do 5000-6000 cykli). Zachodzi to przede wszystkim ze względu na stan ciekły reagentów i produktów, mechanizm starzenia oparty na morfologicznych zmianach elektrod tutaj nie działa.

10.4.1. Konstrukcja akumulatora Na-S i jego katody

Jak podano w pracy [384], akumulatory siarkowo-sodowe mają głównie cylindryczną konstrukcję z elektrolitem w kształcie rury o długości 20-50 cm, średnicy 1,5-3,5 cm, a grubości ścianki około 1 mm. Jeden reagent znajduje się wewnątrz rury, a drugi na zewnątrz. Stopione siarka i wielosiarczki znajdują się zwykle wewnątrz rury. Stopiony sód znajduje się w szczelinie pomiędzy elektrolitem i ścianką zbiornika akumulatora. Zasób sodu jest przechowywany w pojemniku w górnej i dolnej części akumulatora.

Ponieważ zarówno siarka, jak i wielosiarczki tracą przewodność elektronową, bardzo luźny filcowy materiał grafitowy jest wykorzystywany jako prądowy kolektor katody: jego masa to tylko 3-10% mas reagentów. Grafit filcowy ma również inną funkcję; w trakcie ładowania (na etapie 14,2V) tworzy się siarka na powierzchni elektrolitu. Ponieważ siarka traci przewodność jonową (w przeciwieństwie do wielosiarczków), może to blokować topienie się wielosiarczku, co utrudnia dalsze ładowanie. Filcowy grafit ma dobrą zwilżalność przez stopioną siarkę, ale nie przez stopiony wielosiarczek. Gdy zawierająca duże pory warstwa filcowa występuje w pobliżu elektrolitu, a zawierająca drobne pory warstwa jest dalej od niego, siły włosowate dążą do odciągania roztopionej siarki od powierzchni elektrolitu, zmniejszając w ten sposób blokujący efekt siarki. Układ ten przyczynia się do znacznego zwiększenia zdolności ładowania elektrody siarkowej (na etapie 14,2V) w taki sposób, że współczynnik wykorzystania siarki wzrasta do 80-90%. Jak podano w pracy [317], elektroda siarkowa ma powierzchnię impregnowaną warstwą węgla albo grafitu filcowego. Włókna węglowe zapewniają dobre przewodnictwo elektroniczne, gdyż siarka jest izolatorem zarówno dla elektronów, jak i jonów. Na szczęście, wielosiarczki Na są dobrymi przewodnikami jonowymi.

10.4.2. Anoda akumulatora Na-S

Jak podano w pracy [377], istotnym wstępnym wymaganiem dla elektrody Na jest wysoka czystość, gdyż inne metale i związki Na nie są akceptowane. Zanieczyszczenia, koncentrują się na styku z elektrolitem, co zmniejsza czynną powierzchnię elektrody lub nawet powoduje jej uszkodzenie [380].

10.4.3. Elektrolit akumulatora Na-S

W akumulatorach siarkowo-sodowych, według pracy [384], elektrolitem jest bezporowy materiał ceramiczny ukształtowany jako cienki dysk (dla płaskich akumulatorów) lub rurka z jednym zamkniętym końcem (podobna do probówki) stosowana w akumulatorach cylindrycznych.

Proces produkcji elektrolitu składa się z następujących etapów:

- (i) wstępne obliczenia i szlifowanie materiałów wyjściowych (tlenku glinu, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i węgla sodu);
- (ii) dokładne wymieszanie składników ze spoiwem,
- (iii) zagęszczanie izostatyczne proszku pod ciśnieniem około 400 MPa;
- (iv) spiekanie w temperaturze od około 1600°C.

Spiekanie jest najważniejszym etapem, gdyż Na_2O jest substancją lotną elektrolitu spiekanego w tyglach platynowych. Na ogół, proces technologiczny jest raczej skomplikowany, zaś jego skuteczność, jak dotąd, nie jest wyższa niż 50–60%.

Jak podano w pracy [377] elektrolit $\beta_{,,}\text{-Al}_2\text{O}_3$, ma nieznaczną przewodność elektroniczną i jest nieprzepuszczalny dla stopionego sodu i S. Wyidealizowanym składem dla $\beta_{,,}\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,33\text{Al}_2\text{O}_3$. Czysty $\beta_{,,}\text{-Al}_2\text{O}_3$ nie jest łatwy do wytworzenia, a więc musi być stabilizowany Mg lub jonami Li, które zastępują jony Al. Przewodność jonowa tego elektrolitu wynosi $\sim 0,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 350°C dla postaci polikrystalicznej. Jednak $\beta_{,,}\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest raczej wrażliwy na działanie wilgoci, co sprzyja pogarszaniu jego właściwości mechanicznych. Dlatego trochę $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (wyidealizowany wzór, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) jest zawarte w mieszaninie, pomimo swojej mniejszej przewodności, gdyż jest mniej higroskopijne. Przewodność $\sim 0,2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ jest uznawana za akceptowalną dla praktycznych zastosowań elektrolitów [385]. Produkcja akumulatorów Na/S do zastosowań stacjonarnych jest szczególnie aktywna w Japonii. Bardzo duże systemy magazynowania energii mogą być budowane z modułów Na/S: ich pojemność może wynosić nawet 57 MWh. Mogą żyć w niniejszym zastosowaniu przez okres do 15 lat wytrzymując tysiące cykli.

10.4.4. Konfiguracja akumulatora Na-S

Jak podano w pracy [416], akumulatory Na-S stosuje się zwykle w postaci modułowej, w której ogniwa są zgromadzone i umieszczone w obudowie termicznej. Doświadczalny moduł z ogniwami był wyposażony w grzejnik elektryczny, którego zadaniem było podniesienie i utrzymanie temperatury ogniwa do wartości odpowiadającej ich optymalnej pracy, czyli prawie 300°C. Ogniwa wewnątrz doświadczalnego modułu były pozycjonowane przez napełnianie i zestalanie z suchym piaskiem, co miało na celu zapobieganie ewentualnym pożarom. W tabeli 5 przedstawiono dane dla prototypowego modułowego akumulatora Na-S [416].

Tabela 5. Dane techniczne modułowego akumulatora Na-S

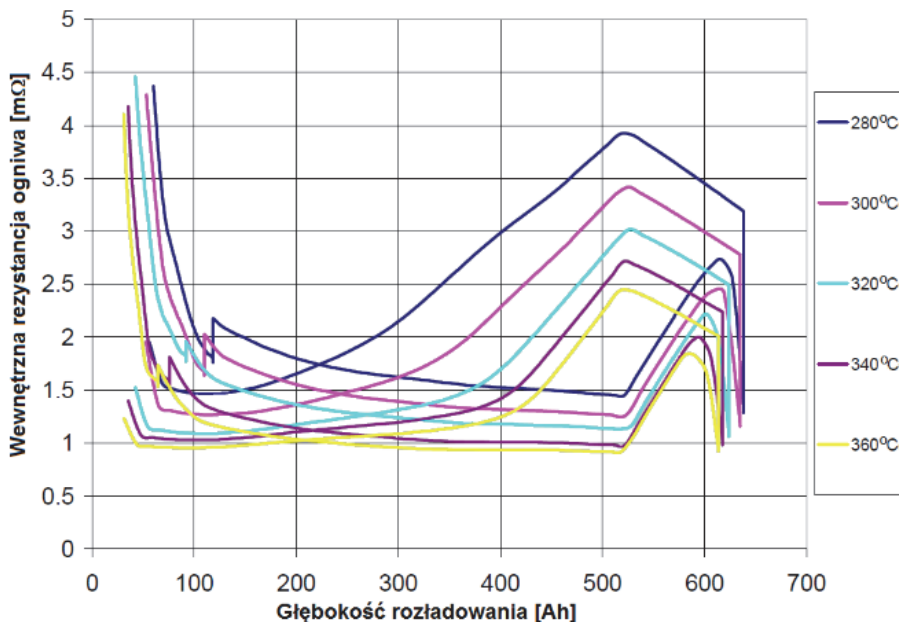
Moc wyjściowa	52,1 kW
Napięcie	58 V / 116 V
Prąd	726 A/ 363 A
Pojemność	375 kWh
Sprawność	>83%
Wymiary	2,17 m x 1,69 m x 0,64 m
Masa	3500 kg
Gęstość energii	160 kWh/ms
Liczba ogniw	320

Źródło: praca [420].

10.4.5. Czynniki wpływające na pracę akumulatora Na-S

Na pracę akumulatora Na-S wpływa szereg czynników, a w szczególności: elektryczny opór wewnętrzny, eksploatacja, temperatura, siła elektromotoryczna i głębokość rozładowania [416].

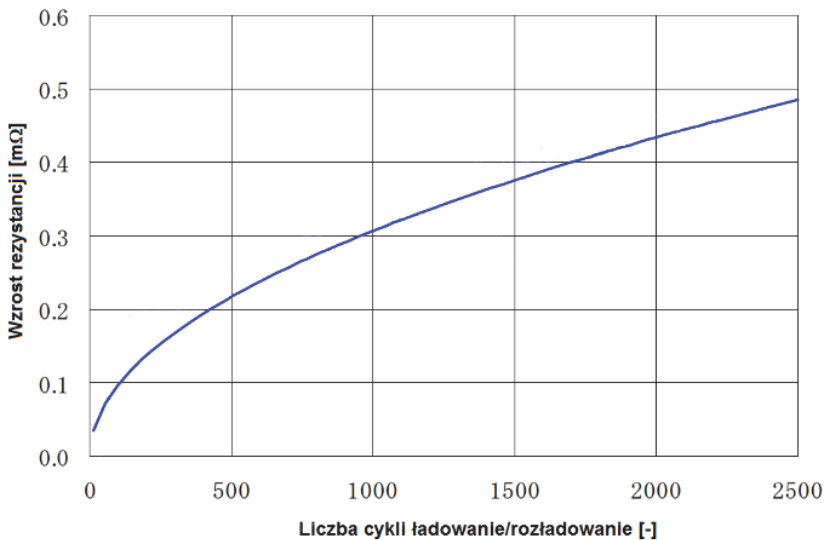
Rezystancja wewnętrzna akumulatora Na-S składa się z rezystancji elektrycznej związanej z rezystancjami elektrolitu, płyt i płynu, a także rezystancji związanej z efektem polaryzacji. Rezystancja wewnętrzna zmienia się podczas operacji ładowania i rozładowania w zależności od głębokości rozładowania i temperatury, jak pokazano na rys. 29.



Rys. 29. Głębokość rozładowania w funkcji rezystancji oporności wewnętrznej ogniwa, dla różnych wartości temperatury [416]

Jedna grupa krzywych odpowiada procesowi ładowania, a druga grupie procesowi rozładowania dla pięciu różnych wartości temperatury ogniwi. Wspomniane krzywe obrazują, jak rezystancja wewnętrzna zależy od głębokości rozładowania i różnych wartości temperatury ogniwi. Wewnętrzna rezystancja zmniejsza się, gdy temperatura wzrasta od 280°C do 360°C. Przy zakończeniu operacji ładowania i rozładowania występuje efekt polaryzacji, zwiększający rezystancję wewnętrzną. Tych zakresów głębokości rozładowania trzeba unikać podczas pracy akumulatora Na-S z powodu nadmiernego wzrostu jego rezystancji wewnętrznej.

Rezystancja wewnętrzna zmienia się także podczas długotrwałej pracy cyklicznej, a zależy od liczby cykli ładowania/rozładowania akumulatora. Jak pokazano na rys. 30, wewnętrzna rezystancja wzrasta wraz ze wzrostem liczby cykli ładowania i rozładowania. Czynnikiem ten jest istotny, ponieważ określa pozostałą dostępną szczytową moc i napięcie wyjściowe akumulatora Na-S.



Rys. 30. Wzrost rezystancji ogniwa w funkcji liczby cykli ładowanie/rozładowanie [416]

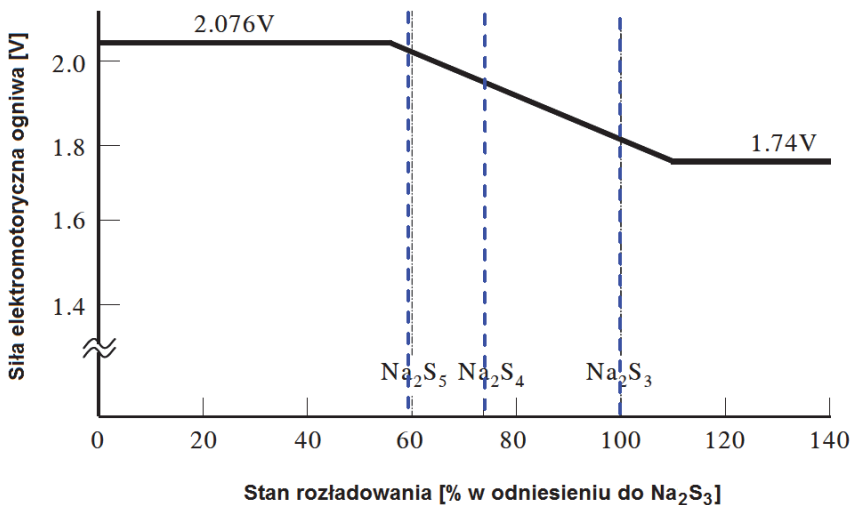
Następnym czynnikiem jest temperatura pracy akumulatora Na-S, która wynosi najczęściej od około 300-360°C. Temperatura ta waha się w różny sposób, między stanem ładowania, oczekiwania i rozładowania. Podczas stanu rozładowywania, w akumulatorze Na-S jest wytwarzane ciepło wywołane oporem elektrycznym oraz ciepło entropii, co prowadzi do gromadzenia ciepła w akumulatorze i podniesienia jego temperatury. Podczas stanu ładowania, ilość energii cieplnej wywołanej oporem elektrycznym jest prawie równa absorpcji ciepła entropii. Tak więc, temperatura akumulatora jest stopniowo obniżana. Ciepło przechowywane w akumulatorze rozpraszane jest tylko podczas stanu oczekiwania. W wyniku

tę, temperatura akumulatora opada stopniowo. Gdy temperatura przekracza dolną granicę (300°C), grzejnik, zainstalowany wewnątrz modułowego akumulatora jest włączany w celu podniesienia temperatury i utrzymania jej w nominalnym zakresie. Rezystancja akumulatora Na-S zależy od temperatury, a im wyższa temperatura modułu, tym mniejsza jest jego rezystancja wewnętrzna.

Wpływ temperatury na rezystancję wewnętrzną jest bardzo ważny, gdyż określa granicę szczytowej mocy akumulatora. W niektórych zastosowaniach, akumulatory Na-S są poddawane szczytowym mocom równym 4-5 krotności mocy znamionowej [417, 418, 421]. Szczytowa moc wyjściowa przy większym prądzie generuje więcej ciepła Joule'a poprzez rezystancję wewnętrzną.

Na przykład, trwające przez 30 sekund obciążenie modułowego akumulatora 50 kW odpowiadające jego 5-krotnej mocy znamionowej powoduje wzrost temperatury o około 3°C [421]. Podczas takich obciążeń mocami szczytowymi, temperatura powinna być utrzymywana w zakresie odpowiadającym normalnemu stanowi pracy, w celu uniknięcia osiągnięcia niedopuszczalnie wysokiej temperatury i tworzenia się niepożądanych różnic temperatury w akumulatorze.

Kolejnym czynnikiem jest siła elektromotoryczna (EMF) akumulatora Na-S, zależna głównie od głębokości rozładowania. W wyniku reakcji elektrochemicznej komponentów, siła elektromotoryczna EMF akumulatora Na-S jest stosunkowo stała, ale liniowo spada po osiągnięciu przez akumulator 60-75% głębokości rozładowania, jak pokazano na rys. 31.



Rys. 31. Siła elektromotoryczna ogniwa Na-S w funkcji głębokości rozładowania [416]

W praktyce, rozładowywanie akumulatora Na-S baterii jest ograniczane do mniej niż 100% jego teoretycznej pojemności, z powodu bardziej korozyjnych

właściwości Na_2S_3 . Zanim wszystkie materiały zamienią się w Na_2S_3 , sód w ogniwie przeniesie się do elektrody czynnej i obszar dla sodu stanie się pusty. W takim przypadku nie ma ścieżki dla elektronu na elektrodzie ujemnej, co powoduje niską wydajność podczas rozładowania.

Akumulator jest tak projektowany, by zatrzymać rozładowywanie zanim cały sód przejdzie do aktywnej elektrody. Aby zapewnić odpowiedni margines bezpieczeństwa pracy, ilość sodu pozostająca w każdym ogniwie składowym musi być brana pod uwagę. Na przykład, dla całkowitej objętości sodu 780 g, użytkowa objętość sodu wynosi 675 g, co sprawia, że objętość pozostającego sodu wynosi 13,5%.

Dlatego ogniwa Na-S zwykle dostarczają 85-90% swoich teoretycznych pojemności, co oznacza, że przybliżony skład wielosiarczku sodu towarzyszący napięciu 1,82 V na ogniwie odpowiada mieszaninie Na_2S_4 i Na_2S_2 na końcu rozładowywania.

Czynnik ten jest ważny, gdyż umożliwia ocenę poziomu napięcia na końcu rozładowania oraz przewidywanie możliwej maksymalnej mocy akumulatora Na-S dla każdej głębokości rozładowania.

Kolejnym czynnikiem jest głębokość rozładowania (DOD), reprezentująca pozostałą pojemność akumulatora. Jest on ważny, gdyż jest związany ze zmianami wewnętrznej rezystancji, temperaturą i poziomem siły elektromotorycznej EMF akumulatora.

Według pracy [423], aby akumulator Na-S mógł współpracować z silnikiem spalinowym, musi być zapewniona możliwość jego ogrzania do 300 °C. Z punktu widzenia sprawności samochodu, nie powinno to odbywać się przy udziale dodatkowych elementów grzejnych. Jedynym potencjalnym źródłem uzyskania takiej temperatury mogą być gorące spaliny z układu wydechowego silnika spalinowego. Komora termiczna, zawierająca tak ogrzewany akumulator, musiałaby być umieszczana możliwie blisko silnika, aby jak najlepiej spożytkować wysoką temperaturę spalin. Aby nie powodować niepotrzebnego wzrostu oporu przepływu spalin, konstrukcja ogrzewanego przez nie akumulatora Na-S musiałaby być odpowiednio dostosowana do kształtu układu wydechowego silnika. Składowe ogniwa akumulatora powinny być umieszczane jak najbliżej i wzdłuż kanałów kolektora wydechowego. Ponieważ akumulator taki może przenosić stosunkowo duże prądy ładowania, mógłby więc być stosowany jako urządzenie gromadzące energię odzyskiwaną, na przykład, w procesie hamowania. Wykorzystywanie energii zgromadzonej w akumulatorze musiałoby odbywać się przy wykorzystaniu dzielnika napięcia, ograniczającego jego wartość do wartości bezpiecznej dla obwodów elektrycznych danego pojazdu. Duże gabaryty istniejących prototypów predestynują takie akumulatory do wykorzystania w dużych pojazdach, na przykład w autobusach.

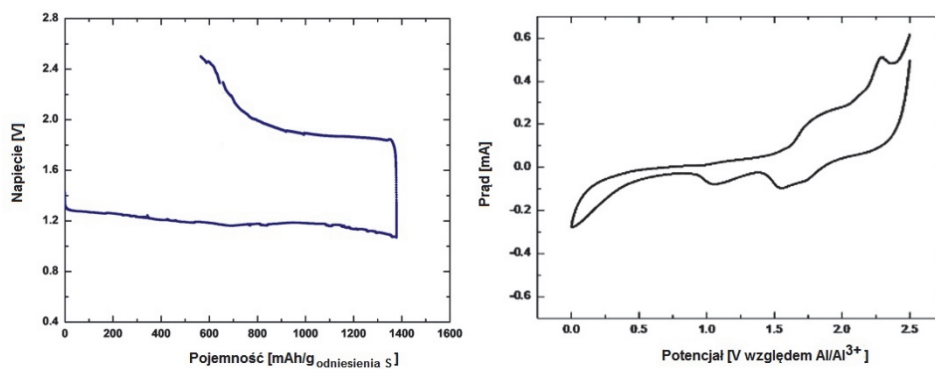
10.5. Akumulatory Al-S

W pracy [424] opisano akumulator typu aluminium-siarka składający się z kompozytowej katody siarkowej, aluminiowej anody i elektrolitu w postaci cieczy jonowej AlCl_3 /chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Badano elektrochemiczną redukcję siarki elementarnej w różnych stosunkach molowych elektrolitu, a w elektroaktywnych substancjach jonowych zidentyfikowano jony tetrachloru glinu. Akumulator Al/S wykazał plateau napięcia rozładowania o wartości 1,1-1,2 V, przy bardzo wysokiej pojemności ładowania ponad 1500 mAh g^{-1} , w stosunku do masy siarki w katodzie. Gęstość energii ogniwa Al/S jest szacowana na 1700 Wh kg^{-1} siarki, która jest konkurencyjna w stosunku do najbardziej atrakcyjnych akumulatorów chemicznych przeznaczonych do przechowywania wysokiej energii elektrochemicznej. Odnotowano całkowite rozpuszczenie w elektrolicie produktów rozładowania opartych na bazie siarki.

W pracy [425] stwierdzono, że metaliczny glin jest obiecującym materiałem na anody w nowej generacji akumulatorów dzięki powszechności występowania, potencjalnie bezdendrytowemu osadzaniu i dużej pojemności. Akumulatory aluminium/siarka (Al/S) są bardzo interesujące ze względu na dużą gęstość energii (1340 Wh kg^{-1}) i niski koszt. Jednak, mankamentem chemii Al/S jest słaba odwracalność ze względu na trudności w utlenianiu AlS_x . Podczas badań wykorzystano odwracalny akumulator Al/S z zanurzoną w ciekłym elektrolicie jonowym kompozytową katodą – płaszcz z aktywnego węgla/siarka. Wyniki badań sugerują, że siarka ulega zachodzącej w stałym ciele reakcji konwersji w elektrolicie. Analiza kinetyki wskazuje, że powolna, zachodząca w ciele stałym, reakcja konwersji siarki powoduje dużą histerezę napięcia i zmniejsza sprawność energetyczną układu.

W pracy [426] stwierdzono, że akumulator wykorzystujący skojarzenie redoks na bazie aluminium, które obejmuje trzy transfery elektronów w reakcjach elektrochemicznych ładowania/rozładowania, jest pożądany i atrakcyjny dla badań ze względu na niski koszt, odpowiedni potencjał redoks ($E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,676 \text{ V}$ względem NHE) i wysoką gęstość ładunku. W opisanym badaniu wykorzystano nową klasę wysokoenergetycznego systemu, bezwodnego akumulatora aluminium-siarka. Akumulator ten opierał się na połączeniu anody z metalicznego Al oraz mieszanki siarki i węgla jako materiału katodowego. System wykorzystywał jako elektrolit mieszkankę AlCl_3 i cieczy jonowej $\text{EMI} \cdot \text{Cl}$, gdzie jej skład kontroluje jego kwasowość Lewisa. Wstępne wyniki pokazały, że ogniwo Al-S wykazuje napięcie rozładowania w wysokości około 1,2 V, a energia właściwa była większa niż 1700 Wh kg^{-1} , przewyższając tę spotykaną w większości obecnie rozwijanych akumulatorów. Badano mechanizm pracy akumulatora, właściwości produktów oraz czynniki ograniczające. Ten typ akumulatora może być tańszy w porównaniu

z obecnymi akumulatorami Li-ion i Li-S oraz mniej podatny na problemy związane z bezpieczeństwem.

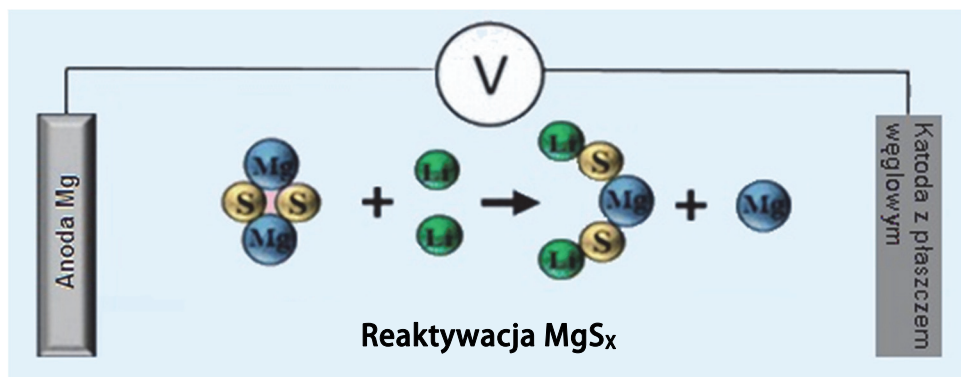


Rys. 32. Charakterystyki akumulatora Al-S [426]

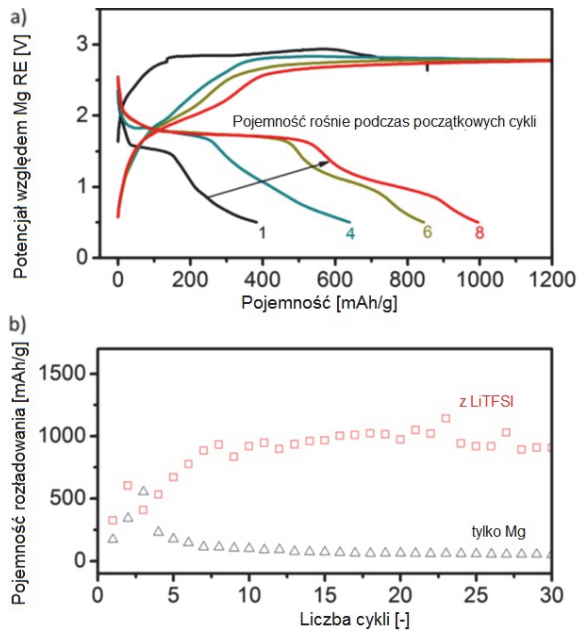
11. AKUMULATORY MG-S

Według pracy [427], metaliczny magnez Mg jest obiecującym materiałem na anody w akumulatorach następnej generacji, ze względu na jego bezdendrytowe osadzanie i wysoką pojemność. Jednak najlepszą katodę dla akumulatora Mg oparto na kompleksie $Mg_xMo_3S_4$, o wysokim ciężarze cząsteczkowym, co spowodowało, że pełne ogniwo było energetycznie niekonkurencyjne. Aby zwiększyć gęstość energii, zaproponowano materiał katody o wysokiej pojemności w postaci siarki. Jednakże, do tej pory jedynie ograniczona liczba prac była prowadzona nad systemem Mg/S, wszystkie nękane przez słabą odwracalność przypisywaną powstawaniu elektrochemicznie nieaktywnych postaci MgS_x . Opracowano nową strategię, opartą o wykorzystanie roli Li^+ w aktywowaniu postaci MgS_x , dla skojarzenia bezdendrytowej anody Mg z odwracalną wielosiarczkową katodą i przedstawiono prawdziwie odwracalny akumulator Mg-S o pojemności do 1000 mAh g^{-1} dla ponad 30 cykli. Ogniwo wykazało dwa plateau rozładowania przy 1,75 i 1,0 V, co odpowiada uzyskiwaniu gęstości energii do 874 Wh kg^{-1} . Wykazano, że akumulator Mg/S ma znacznie lepszą odwracalność po wprowadzeniu LiTFSI jako dodatku. Zasugerowano, że odwracalność wynika z chemicznej reaktywacji MgS_x (ściślej MgS i MgS_2) za pomocą Li^+ .

Schemat działania ogniwa Mg-S pokazano na rys. 33. Na rys. 34a pokazano krzywe ładowania/rozładowania dla katody siarkowej w elektrolicie o składzie 0,1 M Mg – HMDS + 1,0 M LiTFSI w trójelektrodowym ogniwie dla prądu 71 mA/g w temperaturze pokojowej. Na rys. 34b zilustrowano stabilność pracy cyklicznej akumulatora Mg-S w elektrolicie z oraz bez LiTFSI [427].

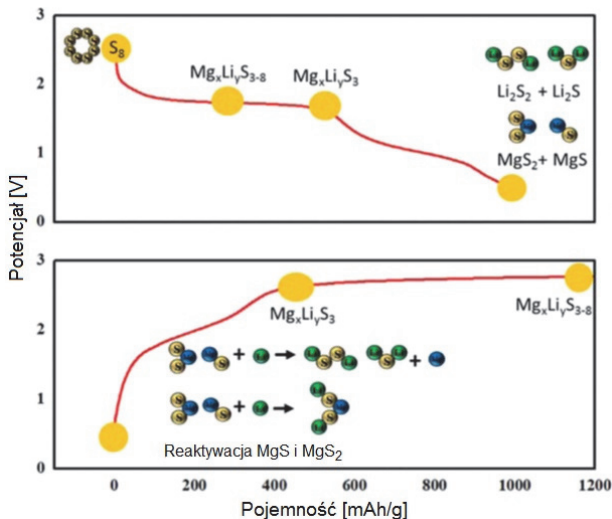


Rys. 33. Schemat działania ogniwa Mg-S [427]



Rys. 34. (a) Krzywe ładowania/rozładowania dla katody siarkowej w elektrolicie o składzie 0,1 M Mg – HMDS + 1,0 M LiTFSI w trójelektrodowym ogniwie dla prądu 71 mAh/g w temperaturze pokojowej. Strzałka pokazuje rosnącą tendencję pojemności dla kompozytowej katody ACC/S, jako wynik powolnej penetracji elektrolitu. (b) Stabilność pracy cyklicznej akumulatora Mg-S w elektrolicie z oraz bez LiTFSI [427]

Mechanizm działania akumulatora Mg-S z dodatkiem LiTFSI pokazano na rys. 35.



Rys. 35. Mechanizm działania akumulatora Mg/S z dodatkiem LiTFSI [427]

Według pracy [428] akumulatory magnezowe (Mg) zostały zaproponowane do elektrochemicznego magazynowania energii, a w szczególności do zastosowania w pojazdach elektrycznych, ze względu na właściwości Mg, takie jak powszechność występowania, bezpieczeństwo pracy i duża pojemność objętościowa. Wśród różnych materiałów anod: alkalicznych/metali ziem alkalicznych, magnez (Mg) ma najwyższą teoretyczną pojemność wolumetryczną (3832 mAh cm^{-3}) oraz wysoki ujemny potencjał redukcji $-2,356 \text{ V}$ w porównaniu do normalnej elektrody wodorowej (NHE). Anody dla porównania, grafitowe obecnie stosowane w akumulatorach litowo-jonowych (LIB) mają wydajność objętościową tylko 777 mAh cm^{-3} [429]. Mg jako materiał anody można uznać za bezpieczniejszą elektrodę w ciekłych elektrolitach, ponieważ nie tworzy dendrytów w porównaniu do litu [430]. Teoretyczne obliczenia pokazują, że Mg sprzyja wzrostowi gładkich powierzchni w porównaniu z Li oraz Na, ze względu na jego niższe bariery dyfuzyjne i wyżej koordynowane konfiguracje [431]. Surowiec dla Mg jest tańszy niż dla litu, a jego związki są zwykle nietoksyczne.

Siarka (S) jest obiecującym materiałem katody akumulatorów na bazie Mg, ze względu na wysoką pojemność teoretyczną (1671 mAh g^{-1} lub 3459 mAh cm^{-3}) i naturalne rozpowszechnienie. Połączenie anody Mg i katody siarkowej daje teoretyczną objętościową gęstość energii 3200 Wh L^{-1} , w porównaniu do 2800 Wh L^{-1} dla akumulatorów litowo-siarkowych [429, 432].

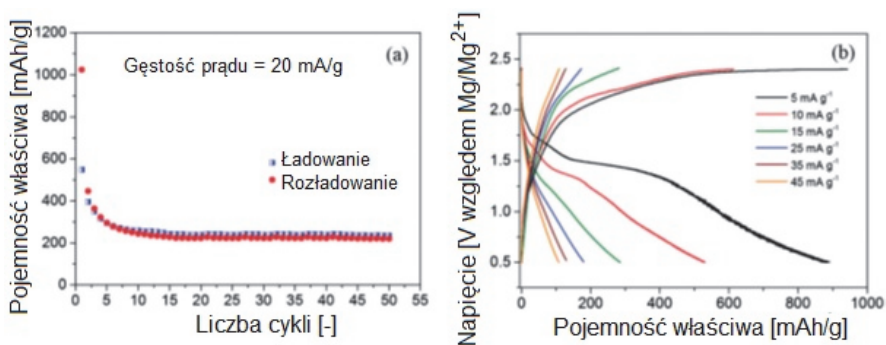
Trzeba jednak rozwiązać szereg problemów związanych z realizacją akumulatorów Mg/S. Ograniczenia rozwoju akumulatorów Mg/S wynikają z ograniczonej dostępności odpowiednich elektrolitów o wysokim przewodnictwie jonowym, w których Mg może się osadzać odwracalnie [433]. Wynika to głównie z powodu silnego elektrofilowego charakteru siarki, co wymaga nienukleofilowego elektrolitu. Udało się opracować nienukleofilowy elektrolit przez dodanie AlCl_3 do roztworu THF chlorku heksametylodysilazydu magnezu i testowano ogniwo Mg/S w dwóch cyklach o pojemności rozładowania 1200 mAh g^{-1} i 394 mAh g^{-1} , odpowiednio, przy napięciu rozładowania około 1 V [429]. Ostatnio podano informacje o nienukleofilowym elektrolicie do akumulatora Mg/S, opartego na nienukleofilowej bazie magnez-bis(heksametylodysilazydu) [(HMDS) 2 Mg] transmetalowanego z AlCl_3 jako kwasem Lewisa (o stosunku molowym 1:2), zaś produkty reakcji rozpuszczano w innych rozpuszczalnikach eterowych [434]. Przy użyciu tych elektrolitów, potencjał rozładowania akumulatora Mg/S był zwiększony do $1,65 \text{ V}$, który jest zbliżony do wartości termodynamicznej napięcia ($\sim 1,7 \text{ V}$) [435].

Pierwsze badania akumulatora Mg/S wskazały na kwestie efektów polaryzacji podczas ładowania, niską stabilność pracy cyklicznej, zanikanie początkowej pojemności i rozpuszczanie wielosiarczków, analogicznie do systemu akumulatora Li/S [436, 437]. W akumulatorach Li/S rozpuszczalne

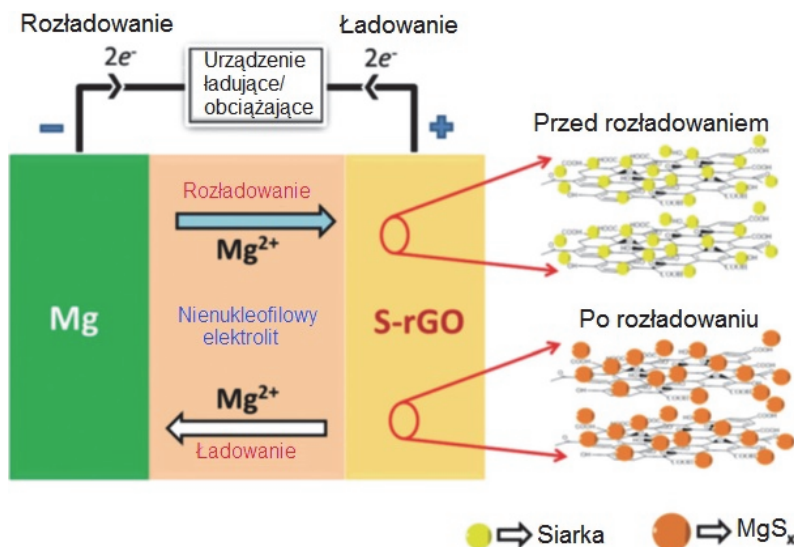
wielosiarczki doprowadzały do samorozładowania i degradacji ogniwa [438, 439]. Właściwość izolacji elektrycznej siarki jest innym problemem, który daje niskie przekazywanie elektroniczne ładunku do kolektorów prądowych. Aby rozwiązać niektóre z tych problemów, konieczne jest zaprojektowanie kompozytu nanorozproszczonej aktywnej siarki w odpowiedniej węglowej matrycy gospodarza. Węglowy materiał gospodarza musi mieć (a) silne chemiczne zakotwiczenie siarki i następnie formowanych wielosiarczków, (b) wysoką przewodność elektryczną, (c) mechanicznie stabilną ramę wytrzymującą obciążenie generowane przez zmiany objętościowe siarki podczas pracy cyklicznej, (d) łatwy dostęp ciekłego elektrolitu do aktywnej siarki oraz (e) małe pory bez dużych otworów, aby pomieścić wielosiarczki. Wśród różnych rodzajów nanomateriałów węglowych występują nanostruktury oparte na grafenie (G), będące preferowanymi materiałami do zastosowań magazynowania energii, ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak duża powierzchnia, wysoka ruchliwość ładunku, doskonała przewodność elektroniczna i cieplna, wysoka wytrzymałość mechaniczna i dobra stabilność chemiczna [440-442].

Według pracy [428] wytworzono akumulator magnezowy Mg, stosując nanokompozyt zredukowany tlenek grafenu (rGO)-siarka jako katodę, kompozyt magnez-węgiel jako anodę, zaś jako elektrolit nienukleofilowy kompleks oparty na Mg w rozpuszczalniku tetraglyme. Nanokompozyt grafen-siarka przygotowano przez połączenie metod strącania termicznego i chemicznego. Ogniwo Mg-S zapewnia wyższą odwracalną pojemność (448 mAh g^{-1}), dłuższą zdolność do pracy cyklicznej (236 mAh g^{-1} w końcu 50 cyklu) i lepszą zdolność wytrzymywania prądów znamionowych niż poprzednie ogniwa. Zastosowanie katody z kompozytu grafen-siarka, o własnościach, takich jak: duża powierzchnia, porowata morfologia, bardzo dobra przewodność elektroniczna, obecność grup funkcjonalnych tlenu, wraz z nienukleofilowym magnezowym elektrolitem zapewnia większą wydajność akumulatora.

Na rysunku 36a pokazano stabilność pracy cyklicznej nanokompozytu S-rGO dla pierwszych 50 cykli przy gęstości prądu 20 mA g^{-1} . Z kolei na rys. 36b przedstawiono zdolność wytrzymywania prądów nominalnych elektrody S-rGO dla gęstości prądu między 5 i 45 mA g^{-1} . Na rys. 37 pokazano mechanizm elektrochemiczny nanokompozytowej elektrody S-rGO wewnątrz ogniwa Mg/S.



Rys. 36. (a) Stabilność pracy cyklicznej nanokompozytu S-rGO dla pierwszych 50 cykli przy gęstości prądu 20 mA g^{-1} , (b) zdolność wytrzymywania prądów nominalnych elektrody S-rGO dla gęstości prądu między 5 i 45 mA g^{-1} [428]



Rys. 37. Mechanizm elektrochemiczny nanokompozytowej elektrody S-rGO wewnątrz ogniwa Mg/S [428]

12. AKUMULATORY ZN-S

Według pracy [443] nowy system wodnego akumulatora Zn/S składa się z anody cynkowej i stałej katody siarka/wielosiarczki umieszczonych w wysoko stężonym elektrolicie zasadowym. Wysokie parametry energetyczne (teoretyczna pojemność Faradaya – 550 Ah/kg, teoretyczna gęstość energii – 572 Wh kg⁻¹), tania i niska toksyczność czynią ten system konkurencyjnym w stosunku do innych istniejących systemów wodnych akumulatorów.

W środowisku wodnych wielosiarczoków anody cynkowe ulegają całkowitej pasywacji, ze względu na powstawanie izolacyjnego półprzewodnika ZnS na powierzchni elektrod w procesie utleniania, blokującego powierzchnię elektrody i zapobiegającemu dalszej reakcji elektrochemicznej. W obecności stężonych roztworów alkalicznych (więcej niż 6 M KOH) powierzchnia cynku może być reaktywowana, a cynk staje się skuteczną anodą w środowisku wielosiarczokowym.

Nowy funkcjonalny akumulator cynk/wielosiareczek zbudowano w konfiguracji dwukomorowego ogniwa, przy czym komorę alkalicznej anody cynkowej oddzielono od komory katody wielosiarczkowej przez membranę przepuszczalną dla kationów. Z uwagi na swoje parametry energetyczne ta konfiguracja nie może konkurować z istniejącymi komercyjnymi i niekomercyjnymi systemami akumulatorów. Dlatego dalsze badania były ukierunkowane na ogniwa cynkowo-siarkowe o jednokomorowej konfiguracji.

Przeprowadzono wiele różnych eksperymentów, stosując „grubą” jednokomorową konfigurację ogniwa. Najlepszy wynik (105 mA cm⁻²) uzyskano dla roztworu 3 M K₂S₃ + 14 M KOH roztworu rozładowywanego pod obciążeniem 3,3 Ω i w temperaturze 50°C. Ta praktyczna pojemność Faradaya jest konkurencyjna w stosunku do uzyskiwanych dla komercyjnych pierwotnych systemów wodnych akumulatorów. Z drugiej strony, wynosi ona tylko 20% teoretycznej pojemności Faradaya układu akumulatora Zn/S (550 Ah kg⁻¹). Dla dalszej poprawy pojemności Faradaya, zbudowano cienkie jednokomorowe ogniwo. Ta cienka konfiguracja (całkowita grubość akumulatora około 0,3 mm) powoduje około dwukrotne zwiększenie pojemności rozładowania (175 Ah kg⁻¹) w porównaniu z innymi, grubszymi konfiguracjami ogniwa.

Konfiguracja guzikowa, wykorzystująca litą katodę siarkową z dodatkiem elektrokatalitycznego CoS pozwoliła na zmniejszenie całkowitej masy akumulatora i dalszą poprawę mierzonej pojemności rozładowania do 280 Ah kg⁻¹, czyli ponad 200 Wh kg⁻¹ mierzonej gęstości energii.

W pracy [444] podano, że energetyka nowego ogniwa cynkowo-siarkowego (o uogólnionej reakcji $Zn + S \rightarrow ZnS$) była badana w celu uzyskania wysokiej

(> 1000 Ah kg⁻¹) pojemności (ładunku) siarki. W temperaturze 25°C, teoretyczna gęstość energii całego systemu Zn/S była wysoka 572 Wh kg⁻¹, przy E° = 1,04 V. Od 273 do 373 K, obliczono potencjał termodynamiczny ogniwa dla 29 możliwych reakcji fazy roztworu w systemie, włączając różne znane współistniejące wodne postaci wielosiarczków. W tym obszarze produkty siarczku cynku są termodynamicznie korzystniejsze niż produkty cynkanu, co może być korzystniejsze w porównaniu do akumulatorów Al/S, gdzie glinian jest preferowanym produktem rozładowania. Początkowe badania eksperymentalne układu elektrochemicznego cynk-siarka przeprowadzono dla ogniwa stanowiącego system cynkowa anoda/wodny wielosiarek potasu/elektrokatalityczna katoda z CoS. Zmierzona przedłużona pojemność katody zbliża się do teoretycznej pojemności 2 Faradayów odpowiadającej limitowi utlenienia dla siarki. Jednakże, anoda ma tendencję do pasywacji, z powodu produktu rozładowania w postaci siarczku cynku, zapobiegającego trwałemu rozładowaniu. Pasywacja jest pokonywana w roztworach wielosiarczków potasu zawierających skoncentrowany (> 10 mola) KOH; daje to w efekcie skuteczną, trwałą pojemność (ładunek/mol) 2 Faradayów/mol dla utleniania cynku i wysokiej pojemności ładowania układu cynk-siarka.

13. MODELOWANIE AKUMULATORÓW

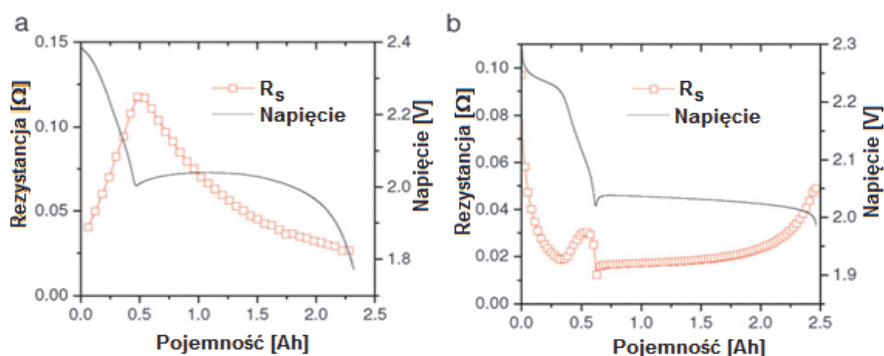
13.1. Modele akumulatorów kwasowo-ołowiowych i litowo-jonowych

Model akumulatora kwasowo ołowiowego stosowanego w pojazdach przedstawiono, na przykład w pracy [445]. Model akumulatora litowo-jonowego omówiono między innymi w pracach [445, 446].

13.2. Modele akumulatorów Li-S

Krytyczną analizę modeli ogniw Li-S przedstawiono w [447]. W pracy [439] opisano pierwszy model Li-S do badania transferu wielosiarczkowego. Ten zdykretyzowany model oblicza potencjały redukcyjne w wysokich i niskich plateau napięcia na podstawie równania Nernsta, ale pomija on potencjał nadprzewodowy, oporność elektrolitów i reakcje rozpuszczania/wytrącania, co wpływa na napięcie robocze. Bardziej szczegółowy jednowymiarowy model mechanistyczny (1D) został później opisany w pracy [448] na podstawie równań Nernsta-Plancka dla rozcieńczonych roztworów. Model Kumaresana uwzględnia wieloskładnikowy transport w porowatych katodach i separatorach, kinetykę przenoszenia ładunku, reakcje rozpuszczania/wytrącania oraz zmiany porowatości i aktywnej elektrochemicznie powierzchni w wyniku rozpuszczania/wytrącania. Mimo, że model jakościowo odzwierciedla pewne istotne cechy typowego profilu rozładowania Li-S – takie jak dwa charakterystyczne plateau napięcia i spadek napięcia między nimi, wymaga również wprowadzenia dużej liczby fizycznych i fenomenologicznych parametrów, które nie są łatwe do uzyskania eksperymentalnego. Ze względu na złożoność modelu przeprowadzono analizę wrażliwości tego modelu [449-451]. Ustalono, że aby model mógł przewidywać proces ładowania, konieczne jest dalsze opracowanie modelu reakcji wytrącania/rozpuszczania. W pracach [452, 453] przedstawiono model 1D Li-S oparty na podobnej strukturze, która dodatkowo uwzględnia elektrochemiczną warstwę podwójną, transfer wielosiarczków i nieodwracalne wytrącanie w anodzie jako mechanizm zmniejszający pojemność. Oprócz krzywych ładowania/rozładowywania, przewidywano widmo impedancji elektrochemicznej na różnych głębokościach rozładowania (DOD). Mimo że mechanistyczne modele [448, 452, 453] mogą odtworzyć ogólny profil rozładowania ogniwa Li-S, nie potrafią one uchwycić bardziej skomplikowanych zachowań ogniwa, takich jak zmiana oporności elektrolitu (R_s) podczas rozładowywania. Zmienność R_s wraz z DOD jest charakterystyczną cechą ogniw Li-S

obserwowanych w różnych zachowaniach chemicznych elektrolitów [454-457]. Jak pokazano na rys. 38a, podczas rozładowania R_s wzrasta na wysokim plateau i osiąga maksimum podczas przejścia między dwoma plateau napięcia; następnie maleje na niskim plateau. Ponadto, R_s stanowi większość spadku napięcia na wysokim plateau, ponieważ opory niskiej częstotliwości – często związane z ładunkiem – są znaczące tylko na niskim plateau [454, 457, 458]. W modelach mechanistycznych przewidywany spadek napięcia spowodowany opornością elektrolitu jest od dwóch do trzech rzędów mniejszy od przewidywanego spadku napięcia w wyniku aktywacji nadpotencjałowej. Takie modelowe przewidywanie, sprzeczne z danymi eksperymentalnymi, jest widoczne w symulowanych krzywych modelowych uzyskanych w pracy [452]. Nie zgadza się również z prognozami wynikającymi z modelu Kumaresana, z czego 9 pokazano na rys. 38b, gdzie symulowane R_s wykazują bardzo różną ewolucję wraz z DOD, w porównaniu do pomiarów. Profil R_s w czasie rozładowania typowo wyjaśnia się przez zmianę stężenia elektrolitu (lub lepkości) spowodowanego rozpuszczaniem, a następnie wytrącaniem się wielosiarczków. W rzeczywistości eksperymentalnie zauważono, że przewodnictwo elektrolitu ogniwa Li-S silnie zależy od stężenia zarówno soli litowej [459], jak i wielosiarczków litu [460]. W wysokich stężeniach soli lub wielosiarczku (typowo $> 1 \text{ mol L}^{-1}$) zwiększone oddziaływania jonowe zmniejszają przewodność elektrolitu. Istniejące modele Li-S polegają jednak na teorii rozcieńczenia roztworu, w której przewodnictwo jonowe jest niezależne od stężenia jonów.



Rys. 38. (a) Oporność elektrolitu (R_s) mierzona dla ogniwa Li-S wyprodukowanego przez Oxis Energy Ltd. Pomiary galwanostaticzne EIS przeprowadzono podczas rozładowania ogniwa prądem 0,34 A, a oporność serii została wyodrębniona, gdy oś x przy wysokich częstotliwościach przecinała wykresy Nyquista, na różnych głębokościach rozładowania. (b) Symulowane R_s z modelu Kumaresana [448] dla ogniwa Li-S z podobną wydajnością energii; parametry modelu zaczerpnięto z [451]

W pracy [447] zaproponowano wprowadzenie zależności przewodnictwa elektrolitów od stężenia w celu odzyskania doświadczalnie udokumentowanych

trendów spadku napięcia w ogniwach Li-S podczas rozładowania. Ta cecha jest zawarta w modelu mechanistycznym, który opisuje reakcje elektrochemiczne i strąceniowe, kinetykę przenoszenia ładunków elektrod, a także zmiany morfologiczne spowodowane wytrącaniem w ogniwie Li-S. W porównaniu z bardziej szczegółowym modelem Kumaresan, model zdyskretyzowany nie uwzględnia efektów transportu masowego i lokalizacji ładunku, a zatem nie może przewidzieć ograniczeń transportowych. Jednakże analiza wrażliwości [451] pokazuje, że transport masowy nie ma istotnego wpływu na przewidywania modelu Kumaresana, o ile współczynniki dyfuzji jonowej nie spadną o więcej niż o rząd wielkości. W konsekwencji, krzywe rozładowania wygenerowane przez model zdyskretyzowany przypominają te uzyskane w modelu Kumaresana.

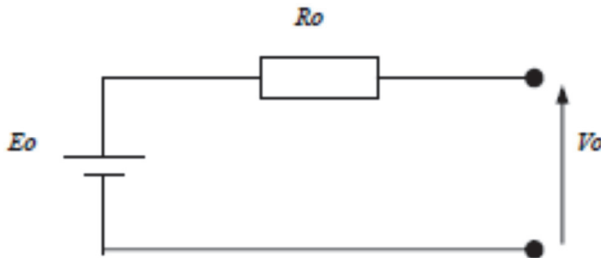
Zaletą zdyskretyzowanego podejścia jest to, że model wymaga mniej dopasowanych parametrów i mniejszych mocy obliczeniowych. Przez wprowadzenie przewodności elektrolitowej zależnej od stężenia uzyskuje się poprawne trendy spadku napięcia spowodowane opornością elektrolitu i nadpotencjałami aktywnymi. Ponadto, istnieje często pomijany mechanizm spadku potencjalnego w plateau niskiego napięcia, który wynika z ograniczonej szybkości wytrącania Li_2S .

13.3. Modele akumulatorów Na-S

Kilka modeli akumulatorów do modelowania charakterystyki akumulatora np. Na-S przedstawiono w pracy [416].

13.3.1. Prosty model akumulatora

Najczęściej stosowany model akumulatora pokazany na rys. 39 składa się ze stałej rezystancji wewnętrznej (R_0) i napięcia w obwodzie otwartym (E_0), gdzie V_0 jest końcowym napięciem akumulatora [461].

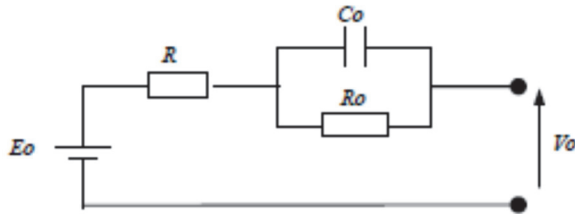


Rys. 39. Prosty model akumulatora [461]

Ponieważ wewnętrzna oporność akumulatora Na-S jest wrażliwa i zmienia się wraz z temperaturą i głębokością rozładowania, model ten nie nadaje się do modelowania akumulatora Na-S, ponieważ nie uwzględnia różnej charakterystyki wewnętrznej rezystancji akumulatora pod względem głębokości rozładowania i zmiany temperatury. Prosty model można stosować tylko w uproszczonych studiach przypadków, gdzie można zakładać, że energia E_0 jest nieograniczona.

13.3.2. Model Thevenin akumulatora

Drugim najczęściej używanym modelem akumulatora jest model Thevenin, który zawiera idealne napięcie akumulatora bez obciążenia (E_0), oporność wewnętrzną (R), pojemność (C_0) i opór nadprzewodowy (R_0), jak pokazano na rys. 40 [461, 462].

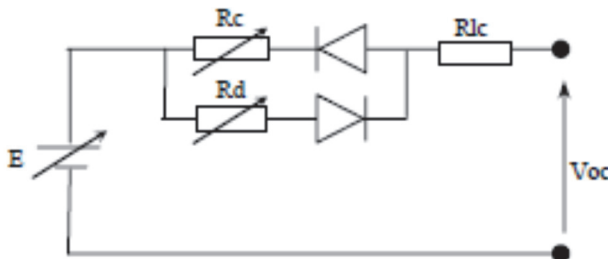


Rys. 40. Model Thevenin akumulatora [461], [462]

Podczas modelowania akumulatora Na-S wadą tego modelu jest to, że elementy są stałe, podczas gdy w rzeczywistości wszystkie wartości elementów są związane z warunkami pracy akumulatora [460]. Ponadto nie uwzględnia się spadku napięcia wewnętrznego w obwodzie otwartym (spadku EMF) w akumulatorze Na-S.

13.3.3. Zmodyfikowany model akumulatora

Ten model akumulatora, pokazany na rys. 41, jest stosunkowo prosty, ale jednocześnie spełnia większość wymagań dotyczących modelowania baterii Na-S.



Rys. 41. Zmodyfikowany model akumulatora [416]

Jest to zmodyfikowany model akumulatora oparty na podstawowej konfiguracji prostego modelu akumulatora. Uwzględnia on nieliniową charakterystykę elementów akumulatora podczas ładowania i rozładowywania, a także wewnętrzną oporność, która zależy od zmian temperatury i głębokości rozładowania akumulatora. Dlatego jest on najbardziej odpowiedni do modelowania akumulatora Na-S za pomocą narzędzia symulacyjnego EMTDC/PSCAD. Opierając się na charakterystyce akumulatora Na-S, składniki zmodyfikowanego modelu akumulatora są opisane w następujący sposób.

13.3.3.1. Oporności ładowania i rozładowania R_c i R_d

Oporność wewnętrzna R_c i R_d jest funkcją temperatury i głębokości rozładowania. Celem wprowadzenia diod jest to, aby akumulator Na-S posiadał inną wartość rezystancji wewnętrznej podczas operacji ładowania i rozładowywania.

13.3.3.2. Oporność podczas cykli ładowanie-rozładowanie R_{ic}

R_{ic} reprezentuje powiększenie rezystancji z tytułu pogorszenia, które jest oparte na liczbie oporów pracy cyklicznej ładowanie-rozładowanie.

13.3.3.3. Napięcie obwodu akumulatora E

Napięcie E reprezentuje EMF ogniwa w funkcji głębokości rozładowania. Na podstawie charakterystyki przedstawionej na rys. 5, Napięcie E wyraża się w następujący sposób:

$$E = E_0; \text{ dla DOD} \leq 60\% \quad (22)$$

$$E = E_0 - k \cdot f; \text{ dla DOD} > 60\% \quad (23)$$

gdzie: k – stała otrzymana doświadczalnie,

f – głębokość rozładowania (%),

E_0 – EMF przy pełnym naładowaniu.

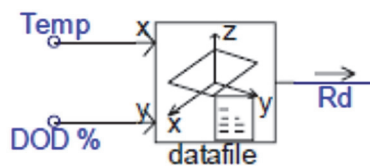
Zmodyfikowany model akumulatora z rys. 41 przedstawia wydajność jednego ogniwa Na-S. System magazynowania energii akumulatorów wykorzystuje moduły akumulatorowe, które zawierają kilka ogniw połączonych szeregowo i/lub równolegle. Zachowanie napięciowe takiego modułu akumulatora można oszacować i symulować, mnożąc wewnętrzną rezystancję ogniwa i EMF ogniwa przez liczbę ogniw, na podstawie danych o oporności wewnętrznej ogniwa oraz informacji o wydajności uzyskanej od producenta akumulatora.

13.3.3.4. Model symulacyjny w programie PSCAD/EMTDC

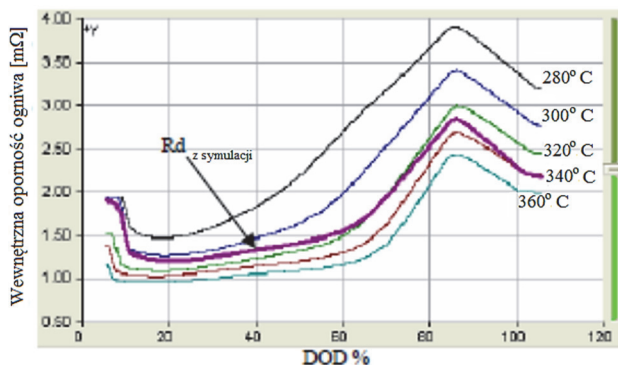
Modelowanie i symulację akumulatora Na-S przeprowadza się przy użyciu programu PSCAD/EMTDC, standardowego narzędzia do symulacji badania przejściowego zachowania sieci elektrycznych. Używając jednego z wbudowanych elementów dostępnych w programie PSCAD, istotne dane i parametry producenta są zestawiane w tabelach i zestawiane w odniesieniowej tabeli do przeglądania danych. W konsekwencji, właściwości elementów R_c , R_d , E i R_{lc} są wykreślane i wyprowadzane z odniesieniowej tablicy przeglądania danych przy użyciu interpolacji liniowej lub ekstrapolacji w zależności od wartości wejściowej głębokości rozładowania i temperatury.

Rysunek 42a przedstawia wykorzystywany komponent PSCAD, ściślej komponent XYZ, który wyprowadza wartość z (krzywa R_d) na podstawie wartości wejściowych x (zmiana temperatury) i y (głębokość rozładowania, %) przy użyciu interpolacji odniesionej do plików referencyjnych opartych na danych eksperymentalnych.

Szczególności tej zależności XYZ są zilustrowane na rys. 42b, na którym pokazano wartości wewnętrznej rezystancji komórki dla różnych głębokości wypuszczenia i temperatury.



(a)



(b)

Rys. 42. (a) Komponent XYZ dostarczony w programie PSCAD, (b) symulowana krzywa R_d w funkcji temperatury i DOD% [416]

PODSUMOWANIE

Mimo rozwoju akumulatorów litowo-jonowych szeroko stosowanych, między innymi, w samochodach elektrycznych i hybrydowych, technologia ta ma także swoje wady, których dotąd nie udało się wyeliminować lub w sposób wystarczający ograniczyć. Nadal trwają poszukiwania nowych rozwiązań umożliwiających jak najbardziej efektywne gromadzenie energii elektrycznej. Bardzo obiecujące pod tym względem są różne konfiguracje akumulatorów wykorzystujących katody siarkowe. Wśród tych ostatnich największy poziom przygotowania technicznego reprezentują akumulatory Li-S, i to one będą w najbliższej przyszłości rozwijane.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A Guide to Understanding Battery Specifications, MIT Electric Vehicle Team, December 2008.
- [2] Long Qie, Wei-Min Chen, Zhao-Hui Wang, Qing-Guo Shao, Xiang Li, Li-Xia Yuan, Xian-Luo Hu, Wu-Xing Zhang, and Yun-Hui Huang. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as a nodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability. *Advanced Materials* 24, no. 15 (2012): 2047-2050.
- [3] Yeqian Ge, Han Jiang, Kun Fu, Changhuan Zhang, Jiadeng Zhu, Chen Chen, Yao Lu, Yiping Qiu, and Xiangwu Zhang. Copper-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanofiber composites as anode for high-performance sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 272 (2014): 860-865.
- [4] Yuming Chen, Xiaoyan Li, Kyusung Park, Jie Song, Jianhe Hong, Limin Zhou, Yiu-Wing Mai, Haitao Huang, and John B. Goodenough. Hollow carbon-nanotube/carbon-nanofiber hybrid anodes for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 135, no. 44 (2013): 16280-16283.
- [5] Liwen Ji, Zhan Lin, Mataz Alcoutlabi, and Xiangwu Zhang. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy&Environmental Science* 4, no. 8 (2011): 2682-2699.
- [6] Meng Gu, Ying Li, Xiaolin Li, Shenyang Hu, Xiangwu Zhang, Wu Xu, Suntharampillai Thevuthasan, Donald R. Baer, Ji-Guang Zhang, Jun Liu, and Chongmin Wang. In situ TEM study of lithiation behavior of silicon nanoparticles attached to and embedded in a carbon matrix. *ACS Nano* 6, no. 9 (2012): 8439-8447.
- [7] Liwen Ji, and Xiangwu Zhang. Fabrication of porous carbon nanofibers and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Nanotechnology* 20, no. 15 (2009): 155705.
- [8] Xiang-Wu Zhang, Prashanth K. Patil, Chunsheng Wang, A. John Appleby, Frank E. Little, and David L. Cocke. Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures. *Journal of Power Sources* 125, no. 2 (2004): 206-213.
- [9] Liwen Ji, and Xiangwu Zhang. Electrospun carbon nanofibers containing silicon particles as an energy-storage medium. *Carbon* 47, no. 14 (2009): 3219-3226.
- [10] Liwen Ji, Zhan Lin, Andrew J. Medford, and Xiangwu Zhang. Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material. *Carbon* 47, no. 14 (2009): 3346-3354.
- [11] Liwen Ji, and Xiangwu Zhang. Evaluation of Si/carbon composite nanofiber-based insertion anodes for new-generation rechargeable lithium-ion batteries. *Energy&Environmental Science* 3, no. 1 (2010): 124-129.
- [12] Liwen Ji, and Xiangwu Zhang. Manganese oxide nanoparticle-loaded porous carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* 11, no. 4 (2009): 795-798.
- [13] Liwen Ji, Yingfang Yao, Ozan Toprakci, Zhan Lin, Yinzheng Liang, Quan Shi, Andrew J. Medford, Christopher R. Millns, and Xiangwu Zhang. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole

- bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 195, no. 7 (2010): 2050-2056.
- [14] Hailiang Wang, Yuan Yang, Yongye Liang, Li-Feng Cui, Hernan Sanchez Casalongue, Yanguang Li, Guosong Hong, Yi Cui, and Hongjie Dai. LiMn1-xFexPO4 nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries. *Angewandte Chemie* 123, no. 32 (2011): 7502-7506.
- [15] Lilong Xiong, Youlong Xu, Tao Tao, Jie Song, and John B. Goodenough. Excellent stability of spinel LiMn2O4-based composites for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* 22, no. 47 (2012): 24563-24568.
- [16] Shih-Chieh Yin, Hiltrud Grondey, Pierre Strobel, Huan Huang, and Linda F. Nazar. Charge ordering in lithium vanadium phosphates: electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 125, no. 2 (2003): 326-327.
- [17] Brian L. Ellis, Kyu Tae Lee, and Linda F. Nazar. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chemistry of Materials* 22, no. 3 (2010): 691-714.
- [18] Hailiang Wang, Li-Feng Cui, Yuan Yang, Hernan Sanchez Casalongue, Joshua Tucker Robinson, Yongye Liang, Yi Cui, and Hongjie Dai. Mn3O4-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 132, no. 40 (2010): 13978-13980.
- [19] Tarascon, J. M., and Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414 (2001): 359-367. doi:10.1038/35104644.
- [20] Li, H., Wang, Z., Chen, L., and Huang, X. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials* 21 (2009): 4593-4607. doi:10.1002/adma.200901710.
- [21] Ellis, B. L., Lee, K. T., and Nazar, L. F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chemistry of Materials* 22 (2010): 691-714. doi:10.1021/cm902696j.
- [22] Goodenough, J. B., and Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials* 22 (2010): 587-603. doi:10.1021/cm901452z.
- [23] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., and Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* 4 (2011): 3243. doi:10.1039/c1ee01598b.
- [24] Choi, N-S, Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y-K, Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J., and Bruce, P.G., Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie International Edition* 51, no. 40 (2012): 9994-10024.
- [25] Mikhaylik, Y., Kovalev, I., Schock, R., Kumaresan, K., Xu, J., and Affinito, J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application. status, remaining problems and solutions. *ECS Transactions* 25 (2010): 23-34. doi:10.1149/1.3414001.
- [26] Ji, X., and Nazar, L. F. Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry* 20, (2010): 9821. doi:10.1039/b925751a.
- [27] Yang, Y., Zheng, G., and Cui, Y. A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage. *Energy & Environmental Science* 6, (2013): 1552. doi:10.1039/c3ee00072a.
- [28] Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann. (1997).
- [29] Templeton, L. K., Templeton, D. H., Zalkin, A. Crystal structure of monoclinic sulfur. *Inorganic Chemistry* 15 (1976): 1999-2001.

- [30] Pastorino, C., Gamba, Z. Toward an anisotropic atom–atom model for the crystalline phases of the molecular S₈ compound. *The Journal of Chemical Physics* 115, (2001): 9421-9426.
- [31] Pastorino, C., Gamba, Z. Test of a simple and flexible molecule model for α -, β -, and γ -S₈ crystals. *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000): 282-286.
- [32] Walus, S., Barchasz, C., Colin, J. F., Martin, J. F., Elkaim, E., Lepretre, J. C., Alloin, F. New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chemical communications* 49 (2013): 7899-7901.
- [33] Kulisch, J., Sommer, H., Brezesinski, T., Janek, J. Simple cathode design for Li-S batteries: cell performance and mechanistic insights by in operando X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014): 18765-18771.
- [34] Villevieille, C., Novák, P. A metastable β -sulfur phase stabilized at room temperature during cycling of high efficiency carbon fibre–sulfur composites for Li–S batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013): 13089.
- [35] Moon, S., Jung, Y. H., Jung, W. K., Jung, D. S., Choi, J. W., Kim do, K. Encapsulated monoclinic sulfur for stable cycling of Li-S rechargeable batteries. *Advanced Materials* 25 (2013): 6547-6553.
- [36] Handbook of Battery Materials, Second Edition. Edited by Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard. Chapter 24 Zengcai Liu, Wujun Fu, Chengdu Liang, Lithium–Sulfur Batteries, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011.
- [37] Ji, X. L., Lee, K. T., and Nazar, L.F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature materials* 8 (2009): 500-506.
- [38] Mikhaylik, Y.V. and Akridge, J.R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004): A1969-A1976.
- [39] Yamin, H. and Peled, E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. *Journal of Power Sources*, 9, (1983): 281-287.
- [40] Rao, M. L. B. Organic electrolyte cells. US Patent 3,413,154 (1968).
- [41] Ji, X. L. and Nazar, L. F. Advances in Li–S batteries. *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010): 9821-9826.
- [42] Herbert, D. and Ulam, J. Electric dry cells and storage batteries. US Patent 3,043,896 (1962).
- [43] Shim, J., Striebel, K. A., and Cairns, E. J. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. Effects of Electrode Composition and Solvent on Cell Performance. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002): A1321-A1325.
- [44] Marmorstein, D., Yu, T. H., Striebel, K. A., McLarnon, F. R., Hou, J., and Cairns, E. J. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* 89 (2000): 219-226.
- [45] Jeon, B. H., Yeon, J. H., Kim, K. M., and Chung, I. J. Preparation and electrochemical properties of lithium–sulfur polymer batteries. *Journal of Power Sources* 109 (2002): 89-97.
- [46] Rao, B. M. L. and Shropshire, J. A. Effect of Sulfur Impurities on Li / TiS₂ Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 128 (1981): 942-945.
- [47] Mikhaylik, Y. V. and Akridge, J. R. Low Temperature Performance of Li/S Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 150, (2003): A306-A311.
- [48] Cheon, S. E., Ko, K. S., Cho, J. H., Kim, S. W., Chin, E. Y., and Kim, H. T. Rechargeable Lithium Sulfur Battery I. Structural Change of Sulfur Cathode During

- Discharge and Charge. *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003): A796-A799.
- [49] Yamaki, J. I., Tobishima, S. I., Sakurai, Y., Saito, K.I., and Hayashi, K. Safety evaluation of rechargeable cells with lithium metal anodes and amorphous V_2O_5 cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998): 135-140.
- [50] Barchasz, C., Molton, F., Duboc, C., Lepretre, J. C., Patoux, S., and Alloin, F. Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification. *Analytical Chemistry* 84 (2012): 3973-3980. doi:10.1021/ac2032244.
- [51] Zhang, S. S., and Read, J. A. A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 200 (2012): 77-82. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.10.076.
- [52] Yamin, H., and Peled, E. Electrochemistry of a non-aqueous lithium sulfur cell. *Journal of Power Sources* 9 (1983): 281-287. doi:10.1016/0378-7753(83)87029-3.
- [53] Yamaki, J. I., Tobishima, S. I., Sakurai, Y., Saito, K. I., and Hayashi, K. Safety evaluation of rechargeable cells with lithium metal anodes and amorphous V_2O_5 cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998): 135-140. doi:10.1023/A:1003270406759.
- [54] Barghamadi, M., Kapoor, A., and Wen, C. A review on Li-S batteries as a high efficiency rechargeable lithium battery. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013): A1256-A1263. doi:10.1149/2.096308jes.
- [55] Bresser, D., Passerini, S., and Scrosati, B. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review. *Chemical Communications (Camb.)* 49 (2013): 10545-10562. doi:10.1039/c3cc46131a.
- [56] Evers, S., and Nazar, L. F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes. *Accounts of Chemical Research* 46 (2013): 1135-1143. doi:10.1021/ar3001348.
- [57] Manthiram, A., Fu, Y., and Su, Y. S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries. *Accounts of Chemical Research* 46 (2013): 1125-1134. doi:10.1021/ar300179v.
- [58] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C., and Su, Y. S. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chemical Reviews* 114, no. 23 (2014): 11751-11787 doi:10.1021/cr500062v.
- [59] Song, M. K., Cairns, E. J., and Zhang, Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale* 5, (2013): 2186-2204. doi:10.1039/c2nr33044j.
- [60] Yin, Y. X., Xin, S., Guo, Y. G., and Wan, L. J. Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects. *Angewandte Chemie International Edition in English* 52 (2013): 13186-13200. doi:10.1002/anie.201304762.
- [61] Chen, L., and Shaw, L. L. Recent advances in lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 267 (2014): 770-783. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.111.
- [62] Xu, G. Y., Ding, B., Pan, J., Nie, P., Shen, L. F., and Zhang, X. G. High performance lithium-sulfur batteries: advances and challenges. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014): 12662-12676. doi:10.1039/C4ta02097a.
- [63] Cheon, S. E., Ko, K. S., Cho, J. H., Kim, S. W., Chin, E. Y., and Kim, H. T. Rechargeable Lithium Sulfur Battery II. Rate Capability and Cycle Characteristics. *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003): A800-A805.

- [64] Cheon, S. E., Choi, S. S., Han, J. S., Choi, Y. S., Jung, B. H., and Lim, H. S. Capacity Fading Mechanisms on Cycling a High-Capacity Secondary Sulfur Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004): A2067-A2073.
- [65] He, X. M., Pu, W. H., Ren, J. U., Wang, L., Wang, J. L., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Charge/discharge characteristics of sulfur composite electrode at different temperature and current density in rechargeable lithium batteries. *Ionics* 14 (2008): 335-337.
- [66] Ryu, H. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., Cho, K. K., Nam, T. H., Kim, J. U., and Cho, G. B. Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature. *Journal of Power Sources* 163 (2006): 201-206.
- [67] Rauh, R. D., Abraham, K. M., Pearson, G. F., Surprenant, J. K., and Brummer, S. B. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979): 523-527.
- [68] Rauh, R. D., Shuker, F. S., Marston, J. M., and Brummer, S. B. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39 (1977): 1761-1766.
- [69] Akridge, J. R., Mikhaylik, Y. V., and White, N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics* 175 (2004): 243-245.
- [70] Cheon, S. E., Cho, J. H., Ko, K. S., Kwon, C. W., Chang, D. R., Kim, H. T., and Kim, S. W. Structural factors of sulfur cathodes with poly (ethylene oxide) binder for performance of rechargeable lithium sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002): A1437-A1441.
- [71] Elazari, R., Salitra, G., Talyosef, Y., Grinblat, J., Scordilis-Kelley, C., Xiao, A., Affinito, J., and Aurbach, D. Morphological and Structural Studies of Composite Sulfur Electrodes upon Cycling by HRTEM, AFM and Raman Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, (2010): A1131-A1138.
- [72] Nole, D. A. and Moss, V. Battery employing lithium-sulphur electrodes with non-aqueous electrolyte. US Patent 3,532,543 (1970).
- [73] Eichinger, G. and Besenhard, J. O. High energy density lithium cells: Part II. Cathodes and complete cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 72 (1976): 1-31.
- [74] Park, J. H., Yeo, S. Y., Park, J. K., and Lee, Y. M. Electrochemical Performance of Lithium Sulfur Batteries with Plasticized Polymer Electrolytes based on P(VdF-co-HFP). *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 13, (2010): 110-115.
- [75] Ryu, H. S., Choi, J. W., Ahn, J. H., Cho, G. B., and Ahn, H. J. The Electrochemical Properties of Poly(acrylonitrile) Polymer Electrolyte for Li/S Battery. in *Eco-Materials Processing and Design VII*, vol. 510-511 (eds H.S. Kim, Y.B. Li, and S.W. Lee), Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, (2006): 50-53.
- [76] Shin, J., Jung, B., Jeong, S., Kim, K., Ahn, H., Cho, K., and Ahn, J. Electrochemical and interfacial properties of (PEO)₁₀LiCF₃SO₃-Al₂O₃ nanocomposite polymer electrolytes using ball milling. *Metals and Materials International* 10 (2004): 177-183.
- [77] Kolosnitsyn, V. S., Karaseva, E. V., Amineva, N. A., and Batyrshina, G. A. Cycling Lithium-Sulfur Batteries. *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002): 329-331.
- [78] Shin, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO)₁₀LiCF₃SO₃-Ti_nO_{2n-1} composite polymer electrolytes for lithium/sulfur battery. *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 95 (2002): 148-156.

- [79] Zhu, X. J., Wen, Z. Y., Gu, Z. H., and Lin, Z. X. Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries. *Journal of Power Sources* 139 (2005): 269-273.
- [80] Choi, J. W., Kim, J. H., Cheruvally, G., Ahn, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Kim, J. U. Microporous Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Polymer Electrolytes for Lithium/Sulfur Cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12 (2006): 939-949.
- [81] Jeong, S. S., Lim, Y. T., Choi, Y. J., Cho, G. B., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Cho, K. K. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions. *Journal of Power Sources* 174 (2007): 745-750.
- [82] Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., and Cheruvally, G. Secondary Batteries – Lithium rechargeable systems: Lithium-sulfur. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier (2010).
- [83] Hassoun, J. and Scrosati, B. Moving to a Solid-State Configuration: A Valid Approach to Making Lithium-Sulfur Batteries Viable for Practical Applications. *Advanced Materials* 22 (2010): 5198-5201.
- [84] Hassoun, J. and Scrosati, B. A High-Performance Polymer Tin Sulfur Lithium Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010): 2371-2374.
- [85] Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochemistry Communications* 5 (2003): 701-705.
- [86] Hayashi, A., Ohtsubo, R., Ohtomo, T., Mizuno, F., and Tatsumisago, M. All-solid-state rechargeable lithium batteries with Li_2S as a positive electrode material. *Journal of Power Sources* 183 (2008): 422-426.
- [87] Kobayashi, T., Imade, Y., Shishihara, D., Homma, K., Nagao, M., Watanabe, R., Yokoi, T., Yamada, A., Kanno, R., and Tatsumi, T. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte. *Journal of Power Sources* 182 (2008): 621-625.
- [88] Machida, N., Kobayashi, K., Nishikawa, Y., and Shigematsu, T. Electrochemical properties of sulfur as cathode materials in a solid-state lithium battery with inorganic solid electrolytes. *Solid State Ionics* 175 (2004): 247-250.
- [89] Machida, N. and Shigematsu, T. An All-solid-state Lithium Battery with Sulfur as Positive Electrode Materials. *Chemistry Letters* 33 (2004): 376-377.
- [90] Pradel, A. and Ribes, M. Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching. *Solid State Ionics* 18-19 (1986): 351-355.
- [91] Minami, K., Mizuno, F., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. Lithium ion conductivity of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method. *Solid State Ionics* 178 (2007): 837-841.
- [92] Zhao, X., Kim, D. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Jin, C. S., and Ahn, J. H. Effect of Preparation Parameters of Sulfur Cathodes on Electrochemical Properties of Lithium Sulfur Battery. *Journal of the Korean Electrochemical Society* 13 (2010): 169-174.
- [93] Wang, W. K., Wang, Y., Huang, Y. Q., Huang, C. J., Yu, Z. B., Zhang, H., Wang, A. B., and Yuan, K. G. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with LiClO_4 DOL/DME electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010): 321-325.

- [94] Yuan, L. X., Feng, J. K., Ai, X. P., Cao, Y. L., Chen, S. L., and Yang, H. X. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications* 8 (2006): 610-614.
- [95] Zhu, Y., Li, J., Liu, J. A bifunctional ion-electron conducting interlayer for high energy density all-solid-state lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 351 (2017): 17-25.
- [96] Świątkowski, A., Some uses of carbon materials in electrochemistry/ Niektóre elektrochemiczne zastosowania materiałów węglowych, *Przemysł Chemiczny* 1 stycznia 2017, doi:10.15199/62.2017.1.7.
- [97] Lopez-Aranguren, P., Berti, N., Dao, A. H., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., Jordy, C. An all-solid-state metal hydride – Sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 357 (2017): 56-60.
- [98] Wang, J. L., Liu, L., Ling, Z. J., Yang, J., Wan, C. R., and Jiang, C. Y. Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials. *Electrochimica Acta* 48 (2003): 1861-1867.
- [99] Zhang, B., Lai, C., Zhou, Z., and Gao, X. P. Preparation and electrochemical properties of sulfur–acetylene black composites as cathode materials. *Electrochimica Acta* 54 (2009): 3708-3713.
- [100] Wu, F., Wu, S. X., Chen, R. J., Chen, S., and Wang, G. Q. Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chinese Chemistry Letters* 20 (2009): 1255-1258.
- [101] Choi, Y. S., Kim, S., Choi, S. S., Han, J. S., Kim, J. D., Jeon, S. E., and Jung, B. H. Effect of cathode component on the energy density of lithium–sulfur battery. *Electrochimica Acta* 50 (2004): 833-835.
- [102] Han, S. C., Song, M. S., Lee, H., Kim, H. S., Ahn, H. J., and Lee, J. Y. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Electrochemical Properties of Lithium/Sulfur Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003): A889-A893.
- [103] Zheng, W., Liu, Y. W., Hu, X. G., and Zhang, C. F. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta* 51 (2006): 1330-1335.
- [104] Chen, J. J., Jia, X., She, Q. J., Wang, C., Zhang, Q. A., Zheng, M. S., and Dong, Q. F. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochimica Acta* 55 (2010): 8062-8066.
- [105] Choi, Y. J., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery. *Journal of Alloys and Compounds* 449 (2008): 313-316.
- [106] Yuan, L. X., Yuan, H. P., Qiu, X. P., Chen, L. Q., and Zhu, W. T. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 189 (2009): 1141-1146.
- [107] [Dujardine, E., Ebbesen, T.W., Hiura, H., and Tanigaki, K. Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes. *Science* 265 (1994) 1850-1852.
- [108] Wang, C., Chen, J. J., Shi, Y. N., Zheng, M. S., and Dong, Q. F. Preparation and performance of a core–shell carbon/sulfur material for lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 55, (2010): 7010-7015.
- [109] Choi, Y. J., Chung, Y. D., Baek, C. Y., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell. *Journal of Power Sources* 184 (2008): 548-552.

- [110] Wang, J., Chew, S. Y., Zhao, Z. W., Ashraf, S., Wexler, D., Chen, J., Ng, S. H., Chou, S. L., and Liu, H. K. Sulfur–mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon* 46 (2008): 229-235.
- [111] Lai, C., Gao, X. P., Zhang, B., Yan, T. Y., and Zhou, Z. Synthesis and Electrochemical Performance of Sulfur/Highly Porous Carbon Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009): 4712-4716.
- [112] Liang, C. D., Dudney, N. J., and Howe, J. Y. Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chemistry of Materials* 21 (2009): 4724-4730.
- [113] Zhang, B., Qin, X., Li, G. R., and Gao, X. P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy & Environmental Science* 3 (2010): 1531-1537.
- [114] Sevilla, M., Foulston, R., and Mokaya, R. Superactivated carbide-derived carbons with high hydrogen storage capacity. *Energy & Environmental Science* 3 (2010): 223-227.
- [115] Zhang, Y., Wang, L. Z., Zhang, A. Q., Song, Y. H., Li, X. F., Feng, H., Wu, X. B., and Du, P. P. Novel V_2O_5/S composite cathode material for the advanced secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 181 (2010): 835-838.
- [116] Song, M. S., Han, S. C., Kim, H. S., Kim, J. H., Kim, K. T., Kang, Y. M., Ahn, H. J., Dou, S. X., and Lee, J. Y. Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li/S Secondary Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004): A791-A795.
- [117] Zhang, Y., Wu, X. B., Feng, H., Wang, L. Z., Zhang, A. Q., Xia, T. C., and Dong, H. C. Effect of nanosized $Mg_0.8Cu_0.2O$ on electrochemical properties of Li/S rechargeable batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, (2009): 1556-1559.
- [118] Choi, Y. J., Jung, B. S., Lee, D. J., Jeong, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., Cho, K. K., and Gu, H. B. Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al_2O_3 for lithium/sulfur cell. *Physica Scripta* 129 (2007): 62-65.
- [119] He, X. M., Ren, J. G., Wang, L., Pu, W. H., Wan, C. R., and Jiang, C. Y. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode for reversible lithium storage. *Ionics* 15 (2009): 477-481.
- [120] Yang, Y., McDowell, M. T., Jackson, A., Cha, J. J., Hong, S. S., and Cui, Y. New Nanostructured $Li_2S/Silicon$ Rechargeable Battery with High Specific Energy. *Nano Letters* 10 (2010): 1486-1491.
- [121] Wang, J., Wang, Y. W., He, X. M., Ren, J. G., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 138 (2004): 271-273.
- [122] Pórolniczak, P., Wasiński, K., Walkowiak, M., Humic Acid – Derived Mesoporous Carbon as Cathode Component for Lithium-Sulfur Battery, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015): 9370-9378.
- [123] Pórolniczak, P., Nowicki, P., Wasiński, K., Pietrzak, R., Walkowiak, M., Biomass-derived hierarchical carbon as sulfur cathode stabilizing agent for lithium-sulfur batteries, *Solid State Ionics* 297 (2016) 59-63.
- [124] Song, J., Xu, T., Gordin, M. L., Zhu, P., Lv, D., Jiang, Y. B., Chen, Y., Duan, Y., Wang, D. Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional

- Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials* 24 (2014): 1243-1250.
- [125] Zhang, S. S. Heteroatom-doped carbons: synthesis, chemistry and application in lithium/sulphur batteries. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2 (2015): 1059-1069.
- [126] Chen, F., Yang, J., Bai, T., Long, B., Zhou, X. Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 192 (2016): 99-109.
- [127] [119f] Yang, C. P., Yin, Y. X., Ye, H., Jiang, K. C., Zhang, J., Guo, Y. G. Insight into the Effect of Boron Doping on Sulfur/Carbon Cathode in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014): 8789-8795.
- [128] Qiu, Y., Li, W., Zhao, W., Li, G., Hou, Y., Liu, M., Zhou, L., Ye, F., Li, H., Wei, Z., Yang, S., Duan, W., Ye, Y., Guo, J., Zhang, Y. High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene. *Nano Letters* 14 (2014): 4821-4827.
- [129] Yang, J., Xie, J., Zhou, X., Zou, Y., Tang, J., Wang, S., Chen, F., Wang, L., Functionalized N-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs for a Lithium-Sulfur Battery with High Capacity and Rate Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014): 1800-1807.
- [130] Lee, J. S., Manthiram, A. Hydroxylated N-doped carbon nanotube-sulfur composites as cathodes for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 343 (2017): 54-59.
- [131] Zhou, G., Zhao, Y., Manthiram, A. Dual-confined flexible sulfur cathodes encapsulated in nitrogen-doped double-shelled hollow carbon spheres and wrapped with graphene for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials* 5:9 (2015): 1402263-1402273.
- [132] Wei, W., Wang, J., Zhou, L., Yang, J., Schumann, B., NuLi, Y. CNT enhanced sulfur composite cathode material for high rate lithium battery. *Electrochemistry Communications* 13 (2011): 399-402.
- [133] Cao, Y., Li, X., Aksay, I. A., Lemmon, J., Nie, Z., Yang, Z., Liu, J. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 7660-7665.
- [134] Peng, H. J., Huang, J. Q., Zhao, M. Q., Zhang, Q., Cheng, X. B., Liu, X. Y., Qian, W. Z., Wei, F. Nanoarchitected Graphene/CNT@Porous Carbon with Extraordinary Electrical Conductivity and Interconnected Micro/Mesopores for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials* 24 (2014): 2772-2781.
- [135] Su, D., Cortie, M., Wang, G. Fabrication of N-doped Graphene-Carbon Nanotube Hybrids from Prussian Blue for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials* 7:8 (2017): 1602014-1602026.
- [136] Chen, P., Xiao, T. Y., Qian, Y. H., Li, S. S., Yu, S. H. A Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity. *Advanced Materials* 25 (2013): 3192-3196.
- [137] Wang, X., Zhang, Z., Qu, Y., Lai, Y., Li, J. Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 256 (2014): 361-368.
- [138] Chen, S., Bi, J., Zhao, Y., Yang, L., Zhang, C., Ma, Y., Wu, Q., Wang, X., Hu, Z. Nitrogen-Doped Carbon Nanocages as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials* 24 (2012): 5593-5597.

- [139] Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., Nakanishi, S., Hashimoto, K. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. *Nature Communications* 4 (2013): 2390-2397.
- [140] Liu, X., Huang, W., Wang, D., Tian, J., Shan, Z. A nitrogen-doped 3D hierarchical carbon/sulfur composite for advanced lithium sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 355 (2017): 211-218.
- [141] Choudhury, S., Krüner, B., Massuti-Ballester, P., Tolosa, A., Prehal, C., Grobelsek, I., Paris, O., Borchardt, L., Presser, V. Microporous novolac-derived carbon beads/sulfur hybrid cathode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 357 (2017): 198-208.
- [142] Wang, J. L., Yang, J., Xie, J. Y., and Xu, N. X. A Novel Conductive Polymer-Sulfur Composite Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* 14 (2002): 963-996.
- [143] Wang, J. L., Yang, J., Wan, C. R., Du, K., Xie, J. Y., and Xu, N. X. Sulfur Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials* 13 (2003): 487-492.
- [144] Yu, X. U., Xie, J. Y., Li, Y., Huang, H. J., Lai, C. Y., and Wang, K. Stable-cycle and high-capacity conductive sulfur-containing cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 146 (2005): 335-339.
- [145] He, X. M., Pu, W. H., Ren, J. G., Wang, L., Wang, J. L., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Charge/discharge characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta* 52 (2007): 7372-7376.
- [146] He, X. M., Ren, J. G., Wang, L., Pu, W. H., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 190 (2009): 154-156.
- [147] He, X. M., Wang, L., Pu, W. H., Ren, J. G., Wu, W., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Thermal analysis of sulfurization of polyacrylonitrile with elemental sulfur. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 94 (2008): 151-155.
- [148] Pu, W. H., He, X. M., Wang, L., Tian, Z., Jiang, C. Y., and Wan, C. R. Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification. *Ionics* 13 (2007): 273-276.
- [149] Wang, J., Chen, J., Konstantinov, K., Zhao, L., Ng, S. H., Wang, G. X., Guo, Z. P., and Liu, H. K. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta* 51 (2006): 4634-4638.
- [150] Liang, X., Wen, Z., Liu, Y., Wang, X., Zhang, H., Wu, M. and Huang, L. Preparation and characterization of sulfur-polypyrrole composites with controlled morphology as high capacity cathode for lithium batteries. *Solid State Ionics* 192 (2011): 347-350.
- [151] Sun, M., Zhang, S., Jiang, T., Zhang, L., and Yu, J. Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochemistry Communications* 10 (2008): 1819-1822.
- [152] Qiu, L., Zhang, S., Zhang, L., Sun, M., and Wang, W. Preparation and enhanced electrochemical properties of nano-sulfur/poly(pyrrole-co-aniline) cathode material for lithium/sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 55 (2010): 4632-4636.
- [153] Wu, F., Wu, S. X., Chen, R. J., Chen, J. Z., and Chen, S. Sulfur-Polythiophene Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010): A29-A31.

- [154] Sotomura, T., Uemachi, H., and Takeyama, K. New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery. *Electrochimica Acta* 37 (1992): 1851-1854.
- [155] Novak, P., Muller, K., Santhanam, K.S.V., and Haas, O. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* 97 (1997): 207-281.
- [156] Liu, M., Visco, S. J., and De Jonghe, L. C. Novel Solid Redox Polymerization Electrodes. All-Solid-State, Thin-Film, Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991): 1891-1895.
- [157] Visco, S. J., Liu, M., and De Jonghe, L. C. Ambient Temperature High-Rate Lithium/Organosulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990): 1191-1192.
- [158] Sotomura, T., Uemachi, H., Takeyama, K., Naoi, K., and Oyama, N. New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery. *Electrochimica Acta* 37 (1992): 1851-1854.
- [159] Xue, L. J., Li, J. X., Hu, S. Q., Zhang, M. X., Zhou, Y. H., and Zhan, C. M. Anthracene based organodisulfide positive active materials for lithium secondary battery. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 903-906.
- [160] Li, J., Zhan, H., Zhou, L., Deng, S., Li, Z., and Zhou, Y. Aniline-based polyorganodisulfide redox system of high energy for secondary lithium batteries. *Electrochemistry Communications* 6 (2004): 515-519.
- [161] Zhang, S. C., Zhang, L., Wang, W. K., and Xue, W. J. A Novel cathode material based on polyaniline used for lithium/sulfur secondary battery. *Synthetic Metals* 160 (2010): 2041-2044.
- [162] Doeff, M. M., Lerner, M. M., Visco, S. J., and De Jonghe, L. C. The use of polydisulfides and copolymeric disulfides in the Li/PEO/SRPE battery system. *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992): 2077-2081.
- [163] Oyama, N., Tatsuma, T., Sato, T., and Sotomura, T. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density. *Nature* 373 (1995): 598-600.
- [164] Trofimov, B. A., Mal'kina, A. G., Dorofeev, I. A., Myachina, G. F., Rodionova, I. V., Vakul'skaya, T. I., Sinegovskaya, L. M., and Skotheim, T. A. Synthesis and properties of polyenic oligosulfides derived from acetylene and elemental sulfur. *Russian Journal of General Chemistry* 77 (2007): 1559-1566.
- [165] Trofimov, B. A., Mal'kina, A. G., Dorofeev, I., Myachina, G. F., Rodionova, I. V., Vakul'skaya, T. I., Sinegovskaya, L. M., and Skotheim, T. A. Ethynedithiol oligomers as cathode components of lithium-sulfur batteries. *Doklady Chemistry* 414 (2007): 125-127.
- [166] Trofimov, B. A., Morozova, L. V., Markova, M. V., Mikhaleva, A. I., Myachina, G. F., Tatarinova, I. V., and Skotheim, T. A. Vinyl ethers with polysulfide and hydroxyl functions and polymers therefrom as binders for lithium-sulfur batteries. *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2006): 4051-4055.
- [167] Trofimov, B. A., Myachina, G. F., Rodionova, I. V., Mal'kina, A. G., Dorofeev, I. A., Vakul'skaya, T. I., Sinegovskaya, L. M., and Skotheim, T. A. Ethynedithiol-based polyeneoligosulfides as active cathode materials for lithium-sulfur batteries. *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2008): 784-787.
- [168] Yu, X. G., Xie, J. Y., Yang, J., Huang, H. J., Wang, K., and Wen, Z. S. Lithium storage in conductive sulfur-containing polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 573 (2004): 121-128.

- [169] Gay, E. C., Vissers, D. R., Martino, F. J., and Anderson, K. E. Performance Characteristics of Solid Lithium-Aluminum Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 123 (1976): 1591-1596.
- [170] Golodnitsky, D., and Peled, E. Pyrite as cathode insertion material in rechargeable lithium/composite polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta* 45 (1999): 335-350.
- [171] Strauss, E., Golodnitsky, D., and Peled, E. Study of phase changes during 500 full cycles of Li/composite polymer electrolyte/FeS₂ battery. *Electrochimica Acta* 45 (2000): 1519-1525.
- [172] Choi, Y. J., Jeong, J. H., Ha, J. H., Cho, G. B., Cho, K. K., Ryu, K. S., and Kim, K. W. Electrochemical properties of Li-Fe-S ternary metal sulfide (lithium iron sulfide) synthesized via the molten salt method. *Physica Scripta T139* (2010): 14063.
- [173] Obrovac, M. N. and Dahn, J. R. Electrochemically Active Lithia/Metal and Lithium Sulfide/Metal Composites. *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (2002): A70-A73.
- [174] Zhou, Y. N., Wu, C. L., Zhang, H., Wu, X. J., and Fu, Z. W. Electrochemical reactivity of Co-Li₂S nanocomposite for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 52 (2007): 3130-3136.
- [175] Kwon, J. H., Ahn, H. J., Jeon, M. S., Kim, K. W., Ahn, I. S., Ahn, J. H., Wang, G. X., and Ryu, H. S. The electrochemical properties of Li/TEGDME/MoS₂ cells using multi-wall carbon nanotubes as a conducting agent. *Research on Chemical Intermediates* 36 (2010): 749-759.
- [176] Lai, C. H., Huang, K. W., Cheng, J. H., Lee, C. Y., Hwang, B. J., and Chen, L. J. Direct growth of high-rate capability and high capacity copper sulfide nanowire array cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010): 6638-6645.
- [177] Lai, C. H., Huang, K. W., Cheng, J. H., Lee, C. Y., Lee, W. F., Huang, C. T., Hwang, B. J., and Chen, L. J. Oriented growth of large-scale nickel sulfide nanowire arrays via a general solution route for lithium-ion battery cathode applications. *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009): 7277-7283.
- [178] Wang, Z., Pan, L., Hu, H., and Zhao, S. Co₉S₈ nanotubes synthesized on the basis of nanoscale Kirkendall effect and their magnetic and electrochemical properties. *CrystEngComm* 12 (2010): 1899-1904.
- [179] Zhai, C., Du, N., and Yang, H.Z.D. Large-scale synthesis of ultrathin hexagonal tin disulfide nanosheets with highly reversible lithium storage. *Chemical Communications* 47 (2011): 1270-1272.
- [180] Xu, G. X., Lu, Q., Yu, B. T., and Wen, L. Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* 177 (2006): 305-309.
- [181] Zegeye, T. A., Tsai, M. C., Cheng, J. H., Lin, M. H., Chen, H. M., Rick, J., Su, W. N., Kuo, C. F. J. Controllable embedding of sulfur in high surface area nitrogen doped three dimensional reduced graphene oxide by solution drop impregnation method for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 353 (2017): 298-311.
- [182] Jiao, Z., Chen, L., Si, J., Xu, C., Jiang, Y., Zhu, Y., Yang, Y., Zhao, B. Core-shell Li₂S@Li₃PS₄ nanoparticles incorporated into graphene aerogel for lithium-sulfur batteries with low potential barrier and overpotential. *Journal of Power Sources* 353 (2017): 167-175.

- [183] Jin, L., Li, G., Liu, B., Li, Z., Zheng, J., Zheng, J. P. A novel strategy for high-stability lithium sulfur batteries by in situ formation of polysulfide adsorptive-blocking layer. *Journal of Power Sources* 355 (2017): 147-153.
- [184] Konarov, A., Bakenov, Z., Yashiro, H., Sun, Y. K., Myung, S. T. Effect of carbon-sulphur bond in a sulphur/dehydrogenated polyacrylonitrile/reduced graphene oxide composite cathode for lithium-sulphur batteries. *Journal of Power Sources* 355 (2017): 140-146.
- [185] Huang, X., Shi, K., Yang, J., Mao, G., Chen, J. MnO₂-GO double-shelled sulfur (S@MnO₂@GO) as a cathode for Li-S batteries with improved rate capability and cyclic performance. *Journal of Power Sources* 356 (2017): 72-79.
- [186] Song, X., Gao, T., Wang, S., Bao, Y., Chen, G., Ding, L. X., Wang, H. Free-standing sulfur host based on titanium-dioxide-modified porous carbon nanofibers for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 356 (2017): 172-180.
- [187] [157g] Zeng, S. Z., Yao, Y., Zeng, X., He, Q., Zheng, X., Chen, S., Tu, W., Zou, J. A composite of hollow carbon nanospheres and sulfur-rich polymers for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 357 (2017): 11-18.
- [188] Sun, J., Huang, Y. Q., Wang, W. K., Yu, Z. B., Wang, A. B., and Yuan, K. G. Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 53 (2008): 7084-7088.
- [189] Duan, X., Han, Y., Li, Y., and Chen, Y. Improved capacity retention of low cost sulfur cathodes enabled by a novel starch binder derived from food. *RSC Advances* 4, no. 105 (2014): 60995-61000.
- [190] Lacey, M. J., Jeschull, F., Edström, K., and Brandell, D. Why PEO as a binder or polymer coating increases capacity in the Li-S system. *Chemical Communications* 49, no. 76 (2013): 8531-8533.
- [191] Pan, J., Xu, G., Ding, B., Han, J., Dou, H., and Zhang, X. Enhanced electrochemical performance of sulfur cathodes with a water-soluble binder. *RSC Advances* 5, no. 18 (2015): 13709-13714.
- [192] Chen, Y., Liu, N., Shao, H., Wang, W., Gao, M., Li, C., Zhang, H., Wang, A., and Huang, Y. Chitosan as a functional additive for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 3, no. 29 (2015): 15235-15240.
- [193] Li, G., Ling, M., Ye, Y., Li, Z., Guo, J., Yao, Y., Zhu, J., Lin, Z., and Zhang, S. Acacia senegal-inspired bifunctional binder for longevity of lithium-sulfur batteries. *Advanced Energy Materials* 5 (2015), doi: 10.1002/aenm.201500878.
- [194] Li, G., Cai, W., Liu, B., and Li, Z. A multi functional binder with lithium ion conductive polymer and polysulfide absorbents to improve cycleability of lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 294 (2015): 187-192.
- [195] Croce, F., Persi, L., Ronci, F., and Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. *Solid State Ionics* 135 (2000): 47-52.
- [196] Kim, N. I., Lee, C. B., Seo, J. M., Lee, W. J., and Roh, Y. B. Correlation between positive-electrode morphology and sulfur utilization in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 132 (2004): 209-212.
- [197] Jung, Y. J., and Kim, S. New approaches to improve cycle life characteristics of lithium-sulfur cells. *Electrochemistry Communications* 9 (2007): 249-254.
- [198] Sun, J., Huang, Y. Q., Wang, W. K., Yu, Z. B., Wang, A. B., and Yuan, K. G. Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder. *Electrochemistry Communications* 10 (2008): 930-933.

- [199] Zhang, W. Y., Huang, Y. Q., Wang, W. K., Huang, C. J., Wang, Y., Yu, Z. B., and Zhang, H. Influence of pH of Gelatin Solution on Cycle Performance of the Sulfur Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010): A443-A446.
- [200] Zhang, S. S. Improved cyclability of liquid electrolyte lithium/sulfur batteries by optimizing electrolyte/sulfur ratio. *Energies* 5, no. 12 (2012): 5190-5197.
- [201] Carbone, L., Gobet, M., Peng, J., Devany, M., Scrosati, B., Greenbaum, S., and Hassoun, J. Comparative study of ether-based electrolytes for application in lithium-sulfur battery. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, no. 25 (2015): 13859-13865.
- [202] Rauh, R. D., Abraham, K. M., Pearson, G. F., Surprenant, J. K., and Brummer, S. B., A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* 126, no. 4 (1979): 523-527.
- [203] Morita, M., Aoki, S., and Matsuda, Y. ac impedance behaviour of lithium electrode in organic electrolyte solutions containing additives. *Electrochimica Acta* 37 (1992): 119-123.
- [204] Jung, Y., Kim, S., Kim, B. S., Han, D. H., Park, S. M., and Kwak, J. Effect of Organic Solvents and Electrode Materials on Electrochemical Reduction of Sulfur. *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008): 566-577.
- [205] Kolosnitsyn, V., Kuzmina, E., and Karaseva, E. (2009) *ECS Transactions*, 19, 25-30.
- [206] Li, G., Li, Z., Zhang, B., and Lin, Z., Developments of electrolyte systems for lithium-sulphur batteries: a review. *Frontiers in Energy Research. Energy Storage* 3:5 (2015). doi: 10.3389/fenrg.2015.00005.
- [207] Scheers, J., Fantini, S., and Johansson, P. A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries. *Journal of Power Sources* 255 (2014): 204-218. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.023.
- [208] Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y., and Abruña, H. D. Effects of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011): 25132-25137. doi:10.1021/jp207714c.
- [209] Zhang, S. S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources* 231 (2013): 153-162. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.102.
- [210] Kim, H. S., and Jeong, C. S. Electrochemical properties of binary electrolytes for lithium-sulfur batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32 (2011): 3682-3686. doi:10.5012/bkcs.2011.32.10.3682.
- [211] Aurbach, D., Youngman, O., and Dan, P. The electrochemical-behavior of 1,3-dioxolane-LiClO₄ solutions. 2. Contaminated solutions. *Electrochimica Acta* 35 (1990): 639-655. doi:10.1016/0013-4686(90)87056-8.
- [212] Aurbach, D., Youngman, O., Gofer, Y., and Meitav, A. The electrochemical-behavior of 1,3-dioxolane-LiClO₄ solutions. 1. Uncontaminated solutions. *Electrochimica Acta* 35 (1990): 625-638. doi:10.1016/0013-4686(90)87055-7.
- [213] Gofer, Y., Ely, Y. E., and Aurbach, D. Surface-chemistry of lithium in 1,3-dioxolane. *Electrochimica Acta* 37 (1992): 1897-1899. doi:10.1016/0013-4686(92)85096-4.
- [214] Ryu, H. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., Lee, J. Y., and Cairns, E. J. Self-discharge of lithium-sulfur cells using stainless-steel current-collectors. *Journal of Power Sources* 140 (2005): 365-369.

- [215] Tobishima, S.-I., Yamamoto, H., and Matsuda, M. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochimica Acta* 42 (1997): 1019-1029.
- [216] Yamin, H., Gorenshstein, A., Penciner, J., Sternberg, Y., and Peled, E. Lithium Sulfur Battery Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 135 (1988): 1045-1048.
- [217] Kim, S., Jung, Y. J., and Park, S. J. Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells containing organic solvent electrolytes. *Journal of Power Sources* 152 (2005): 272-277.
- [218] Ryu, H. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., Cho, K. K., and Nam, T. H. Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte. *Electrochimica Acta* 52 (2006): 1563-1566.
- [219] Choi, J. W., Cheruvally, G., Kim, D. S., Ahn, J. H., Kim, K. W., and Ahn, H. J. Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *Journal of Power Sources* 183 (2008): 441-445.
- [220] Peled, E., Sternberg, Y., Gorenshstein, A., and Lavi, Y. Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* 136 (1989): 1621-1625.
- [221] Tobishima, S. I., Yamamoto, H., and Matsuda, M. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochimica Acta* 42 (1997): 1019-1029. doi:10.1016/S0013-4686(96)00281-2.
- [222] Marmorstein, D., Yu, T. H., Striebel, K. A., McLarnon, F. R., Hou, J., and Cairns, E. J. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* 89 (2000): 219-226. doi:10.1016/S0378-7753(00)00432-8.
- [223] Shim, J., Striebel, K. A., and Cairns, E. J. The lithium/sulfur rechargeable cell. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002): A1321-A1325. doi:10.1149/1.1503076.
- [224] Barchasz, C., Lepretre, J. C., Patoux, S., and Alloin, F. Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries. *Electrochimica Acta* 89 (2013): 737-743. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.001.
- [225] Nimon, Y., Visco, S. J., and Chu, M. Y. Dioxolane as a protector for lithium electrodes. US Patent 6,225,002 (2001).
- [226] Wang, W. K., Wang, Y., Huang, Y. Q., Huang, C. J., Yu, Z. B., Zhang, H., Wang, A., Yuan, K. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with LiClO₄ DOL/DME electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010): 321-325. doi:10.1007/s10800-009-9978-z.
- [227] Kim, T. J., Jeong, B. O., Koh, J. Y., Kim, S., and Jung, Y. Influence of electrolyte composition on electrochemical performance of Li-S cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 35 (2014): 1299-1304. doi:10.5012/bkcs.2014.35.5.1299.
- [228] Kim, S., Jung, Y. J., and Lim, H. S. The effect of solvent component on the discharge performance of lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes. *Electrochimica Acta* 50 (2004): 889-892. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.093.
- [229] Choi, J. W., Kim, J. K., Cheruvally, G., Ahn, J. H., Ahn, H. J., and Kim, K. W. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochimica Acta* 52 (2007): 2075-2082. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.016.

- [230] Kodama, D., Kanakubo, M., Kokubo, M., Hashimoto, S., Nanjo, H., and Kato, M. Density, viscosity, and solubility of carbon dioxide in glymes. *Fluid Phase Equilibria* 302 (2011): 103-108. doi:10.1016/j.fluid.2010.08.014.
- [231] Barchasz, C., Lepretre, J. C., Patoux, S., and Alloin, F. Revisiting TEGDME/DIOX binary electrolytes for lithium/sulfur batteries: importance of solvation ability and additives. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013): A430-A436. doi:10.1149/2.022303jes.
- [232] Kim, S., Jung, Y., and Lim, H. S. The effect of solvent component on the discharge performance of Lithium–sulfur cell containing various organic electrolytes. *Electrochimica Acta* 50 (2004): 889-892.
- [233] Jin, B., Kim, J. U., and Gu, H. B. Electrochemical properties of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 117 (2003): 148-152.
- [234] Chang, D. R., Lee, S. H., Kim, S. W., and Kim, H. T. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium–sulfur battery. *Journal of Power Sources* 112 (2002): 452-460.
- [235] Choi, J. W., Kim, J. K., Cheruvally, G., Ahn, J. H., Ahn, H. J., and Kim, K. W. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochimica Acta* 52 (2007): 2075-2082.
- [236] Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y., and Abruña, H. D. Effects of liquid electrolytes on the charge–discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, no. 50 (2011): 25132-25137.
- [237] Kang Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews* 104, no. 10 (2004): 4303-4418.
- [238] Zhang, S., Ueno, K., Dokko, K., and Watanabe, M. Recent advances in electrolytes for lithium–sulfur batteries. *Advanced Energy Materials* 5, no. 16 (2015): 1500117. DOI: 10.1002/aenm.201500117.
- [239] Zhu, J., *Advanced Separator Selection and Design for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries*, PhD dissertation, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina (2016).
- [240] Zhang, S. S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources* 231 (2013): 153-162.
- [241] Balasubramanian, M., Lee, H. S., Sun, X., Yang, X. Q., Moodenbaugh, A. R., McBreen, J., Fischer, D. A., and Fu, Z. Formation of SEI on cycled lithium-ion battery cathodes: Soft X-ray absorption study. *Electrochemical and Solid-State Letters* 5, no. 1 (2002): A22-A25.
- [242] [Foropoulos, J., and Desmarteau, D. D. Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (Cf3so2)2nh. *Inorganic Chemistry* 23 (1984): 3720-3723. doi:10.1021/In00191a011.
- [243] Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews* 104 (2004): 4303-4417. doi:10.1021/Cr030203g.
- [244] Krause, L. J., Lamanna, W., Summerfield, J., Engle, M., Korba, G., Loch, R., Atanasoski, R., Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* 68 (1997): 320–325. doi:10.1016/S0378-7753(97)02517-2.
- [245] Guerfi, A., Duchesne, S., Kobayashi, Y., Vijh, A., and Zaghbi, K. LiFePO4 and graphite electrodes with ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)(-) for

- Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 175 (2008): 866-873. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.030.
- [246] Dudley, J. T., Wilkinson, D. P., Thomas, G., Levae, R., Woo, S., Blom, H., Horvath, C., Juzkow, M. W., Denis, B., Juric, P., Aghakian, P., Dahn, J. R. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 35 (1991): 59-82. doi:10.1016/0378-7753(91)80004-H.
- [247] Xu, K., and Angell, C. A. Sulfone-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002): A920-A926. doi:10.1149/1.1483866.
- [248] Tarascon, J. M., and Guyomard, D. New electrolyte compositions stable over the O-V to 5-V voltage range and compatible with the Li₁+Xmn₂o₄ carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics* 69 (1994): 293-305. doi:10.1016/0167-2738(94)90418-9.
- [249] Armand, M. (1994). The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 69, 309-319. doi:10.1016/0167-2738(94)90419-7.
- [250] Shin, J. H. and Cairns, E. J. Characterization of N-Methyl-N-Butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-Tetra(ethylene glycol) Dimethyl Ether Mixtures as a Li Metal Cell Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008): A368-A373.
- [251] Shin, J. H. and Cairns, E. J. N-Methyl-(n-butyl)pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-poly(ethylene glycol) dimethyl ether mixture as a Li/S cell electrolyte. *Journal of Power Sources* 177 (2008): 537-545.
- [252] Armand, M., Endres, F., Macfarlane, D.R., Ohno, H., and Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials* 8 (2009): 621-629. doi:10.1038/nmat2448.
- [253] Yuan, L. X., Feng, J. K., Ai, X. P., Cao, Y. L., Chen, S. L., and Yang, H. X. Improved discharge ability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications* 8 (2006): 610-614. doi:10.1016/j.elecom.2006.02.007.
- [254] Park, J. W., Yamauchi, K., Takashima, E., Tachikawa, N., Ueno, K., Dokko, K., Watanabe, M. Solvent effect of room temperature ionic liquids on electro-chemical reactions in lithium-sulfur batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013): 4431-4440. doi:10.1021/jp400153m.
- [255] Park, J. W., Ueno, K., Tachikawa, N., Dokko, K., and Watanabe, M. Ionic liquid electrolytes for lithium-sulfur batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013): 20531-20541. doi:10.1021/Jp408037e.
- [256] Wang, J., Chew, S. Y., Zhao, Z. W., Ashraf, S., Wexler, D., Chen, J., Ng, S. H., Chou, S. L., Liu, H. K. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon* 46 (2008): 229-235. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.007.
- [257] Tachikawa, N., Yamauchi, K., Takashima, E., Park, J. W., Dokko, K., and Watanabe, M. Reversibility of electrochemical reactions of sulfur supported on inverse opal carbon in glyme-Li salt molten complex electrolytes. *Chemical Communications (Camb.)* 47 (2011): 8157-8159. doi:10.1039/c1cc12415c.
- [258] Yan, Y., Yin, Y. X., Xin, S., Su, J., Guo, Y. G., and Wan, L. J. (2013). High-safety lithium-sulfur battery with prelithiated Si/C anode and ionic liquid electrolyte. *Electrochimica Acta* 91, 58-61. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.077.
- [259] Shin, J. H., and Cairns, E. J. N-Methyl-(n-butyl)pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-poly(ethylene glycol) dimethyl ether mixture as

- a Li/S cell electrolyte. *Journal of Power Sources* 177 (2008): 537-545. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.043.
- [260] Kim, S., Jung, Y., and Park, S. J. Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells containing organic solvent electrolytes. *Journal of Power Sources* 152 (2005): 272-277. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.003.
- [261] Kim, S., Jung, Y., and Park, S. J. Effect of imidazolium cation on cycle life characteristics of secondary lithium-sulfur cells using liquid electrolytes. *Electrochimica Acta* 52 (2007): 2116-2122. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.028.
- [262] Shin, J. H., and Cairns, E. J. Characterization of N-methyl-N-butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-Tetra(ethylene glycol) dimethyl ether mixtures as a Li metal cell electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008): A368-A373. doi:10.1149/1.2869876.
- [263] Dokko, K., Tachikawa, N., Yamauchi, K., Tsuchiya, M., Yamazaki, A., Takashima, E., Park, J. W., Uenoa, K., Seki, S., Serizawa, N., and Watanabe, M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013): A1304-A1310. doi:10.1149/2.111308jes.
- [264] Wang, L. N., and Byon, H. R. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based organic electrolyte for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 236 (2013): 207-214. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.068.
- [265] Yim, T., Park, M. S., Yu, J. S., Kim, K. J., Im, K. Y., Kim, J. H., Jeong, G., Jo, Y. N., Woo, S. G., Kang, K. S., Lee, I., Kim, Y. J. Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li-S batteries. *Electrochimica Acta* 107 (2013): 454-460. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.039.
- [266] Hassoun, J., Sun, Y. K., and Scrosati, B. Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 196 (2011): 343-348.
- [267] Lai, C., Gao, X. P., Zhang, B., Yan, T. Y., and Zhou, Z. Synthesis and Electrochemical Performance of Sulfur/Highly Porous Carbon Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009): 4712-4716.
- [268] Zhang, B., Qin, X., Li, G. R., and Gao, X. P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy & Environmental Science* 3 (2010): 1531-1537. doi:10.1039/c002639e.
- [269] Xin, S., Gu, L., Zhao, N. H., Yin, Y. X., Zhou, L. J., Guo, Y. G., Wan, L. J. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012): 18510-18513. doi:10.1021/ja308170k.
- [270] Li, Z., Yuan, L., Yi, Z., Sun, Y., Liu, Y., Jiang, Y., Shen, Y., Xin, Y., Zhang, Z., Huang, Y. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode. *Advanced Energy Materials* 4 (2014): 1301473. doi:10.1002/aenm.201301473.
- [271] Wang, J. L., Yang, J., Xie, J. Y., Xu, N. X., and Li, Y. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications* 4 (2002): 499-502. doi:10.1149/1.1461377.
- [272] Wang, D. W., Zhou, G., Li, F., Wu, K. H., Lu, G. Q., Cheng, H. M., Gentle, I. R., A microporous-mesoporous carbon with graphitic structure for a high-rate stable sulfur cathode in carbonate solvent-based Li-S batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012): 8703-8710. doi:10.1039/c2cp40808b.

- [273] Zheng, S., Han, P., Han, Z., Zhang, H., Tang, Z., and Yang, J. High performance C/S composite cathodes with conventional carbonate-based electrolytes in Li-S battery. *Scientific Reports* 4 (2014): 4842. doi:10.1038/srep04842.
- [274] Scheers, J., Fantini, S., and Johansson, P. A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries. *Journal of Power Sources* 255 (2014): 204-218. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.023.
- [275] Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal* 42 (2006): 21-42. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [276] Fenton, D. E., Parker, J. M., and Wright, P. V. Complexes of alkali-metalions with poly(ethyleneoxide). *Polymer* 14 (1973): 589-589. doi:10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [277] Idris, N. H., Rahman, M. M., Wang, J. Z., and Liu, H. K. Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application. *Journal of Power Sources* 201 (2012): 294-300. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.10.141.
- [278] Song, J. Y., Wang, Y. Y., and Wan, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 77 (1999): 183-197. doi:10.1016/S0378-7753(98)00193-1.
- [279] Kim, K. M., Park, N. G., Ryu, K. S., and Chang, S. H. Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods. *Electrochimica Acta* 51 (2006): 5636-5644. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.038.
- [280] Zhao, Y., Zhang, Y., Gosselink, D., Doan, T. N., Sadhu, M., Cheang, H. J., Chen, P. Polymer electrolytes for lithium/sulfur batteries. *Membranes (Basel)* 2 (2012): 553-564. doi:10.3390/membranes2030553.
- [281] Weston, J. E., and Steele, B. C. H. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt poly(ethylene-oxide) polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 7 (1982): 75-79. doi:10.1016/0167-2738(82)90072-8.
- [282] Chu, M. Y. Rechargeable positive electrodes. WIPO Patent Application WO/1998/005085, (1998).
- [283] Jeon, B. H., Yeon, J. H., and Chung, I. J. Preparation and electrical properties of lithium-sulfur-composite polymer batteries. *Journal of Materials Processing Technology* 143 (2003): 93-97. doi:10.1016/S0924-0136(03)00327-3.
- [284] Appetecchi, G. B., Croce, F., Persi, L., Ronci, F., and Scrosati, B. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 45 (2000): 1481-1490. doi:10.1016/S0013-4686(99)00363-1.
- [285] Chung, S. H., Wang, Y., Persi, L., Croce, F., Greenbaum, S. G., Scrosati, B., Plichta, E. Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides. *Journal of Power Sources* 9 (2001): 644-648. doi:10.1016/S0378-7753(01)00748-0.
- [286] Croce, F., Persi, L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., and Hendrickson, M. A. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 46 (2001): 2457-2461. doi:10.1016/S0013-4686(01)00458-3.
- [287] Shin, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO) (10)LiCF₃SO₃-TinO₂n-1 composite polymer electrolytes for lithium/sulphur battery. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 95 (2002): 148-156. doi:10.1016/S0921-5107(02)00226-X.

- [288] Ahn, J. H., Wang, G. X., Liu, H. K., and Dou, S. X. Nanoparticle-dispersed PEO polymer electrolytes for Li batteries. *Journal of Power Sources* 119 (2003): 422-426. doi:10.1016/S0378-7753(03)00264-7.
- [289] Dissanayake, M. A. K. L., Jayathilaka, P. A. R. D., Bokalawala, R. S. P., Albinsson, I., and Mellander, B. E. Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the (PEO) 9LiCF₃SO₃:Al₂O₃ composite polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* 119-121 (2003): 409-414. doi:10.1016/s0378-7753(03)00262-3.
- [290] Lin, C. W., Hung, C. L., Venkateswarlu, M., and Hwang, B. J. Influence of TiO₂ nano-particles on the transport properties of composite polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 146 (2005): 397-401. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.028.
- [291] Zhu, X. J., Wen, Z. Y., Gu, Z. H., and Lin, Z. X. Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulphur polymer batteries. *Journal of Power Sources* 139 (2005): 269-273. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.07.002.
- [292] Jeong, S. S., Lim, Y. T., Choi, Y. J., Cho, G. B., Kim, K. W., Ahn, H. J., Cho, K. K., Electrochemical properties of lithium sulphur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions. *Journal of Power Sources* 174 (2007): 745-750. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.108.
- [293] Przulski, J., Siekierski, M., and Wieczorek, W. Effective-medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes. *Electrochimica Acta* 40 (1995): 2101-2108. doi:10.1016/0013-4686(95)00147-7.
- [294] Hassoun, J., and Scrosati, B. Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Advanced Materials* 22 (2010): 5198-5201. doi:10.1002/adma.201002584.
- [295] Croce, F., Sacchetti, S., and Scrosati, B. Advanced, high-performance composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources* 161 (2006): 560-564. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.069.
- [296] Croce, F., Settini, L., and Scrosati, B. Super acid ZrO₂-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties. *Electrochemistry Communications* 8 (2006): 364-368. doi:10.1016/j.elecom.2005.12.002.
- [297] Liang, X., Wen, Z., Liu, Y., Zhang, H., Huang, L., and Jin, J. Highly dispersed sulphur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery. *Journal of Power Sources* 196 (2011): 3655-3658. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.052.
- [298] Xu, J. J., and Ye, H. Polymer gel electrolytes based on oligomeric polyether/cross-linked PMMA blends prepared via in situ polymerization. *Electrochemistry Communications* 7 (2005): 829-835. doi:10.1016/j.elecom.2005.04.034.
- [299] Li, G. C., Li, Z. H., Zhang, P., Zhang, H. P., and Wu, Y. P. Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries. *Pure and Applied Chemistry* 80 (2008): 2553-2563. doi:10.1351/pac200880112553.
- [300] Shin, J. H., Jung, S. S., Kim, K. W., Ahn, H. J., and Ahn, J. H. Preparation and characterization of plasticized polymer electrolytes based on the PVdF-HFP copolymer for lithium/sulphur battery. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13 (2002): 727-733. doi:10.1023/A:1021521207247.
- [301] Wang, J. L., Yang, J., Wan, C. R., Du, K., Xie, J. Y., and Xu, N. X. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Functional Materials* 13 (2003): 487-492. doi:10.1002/adfm.200304284.

- [302] Wang, J. L., Yang, J., Xie, J. Y., Xu, N. X., and Li, Y. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications* 4 (2002): 499-502. doi:10.1149/1.1461377.
- [303] Ryu, H. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., and Lee, J. Y. Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature. *Journal of Power Sources* 153 (2006): 360-364. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.037.
- [304] Hassoun, J., and Scrosati, B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angewandte Chemie International Edition in English* 49 (2010): 2371-2374. doi:10.1002/anie.200907324.
- [305] Zhang, S. S., and Tran, D. T. How a gel polymer electrolyte affects performance of lithium/sulphur batteries. *Electrochimica Acta* 114 (2013): 296-302. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.069.
- [306] Ryu, H. S., Ahn, H. J., Kim, K. W., Ahn, J. H., and Lee, J. Y. Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature. *Journal of Power Sources*, 153 (2006): 360-364.
- [307] Adachi, G. Y., Imanaka, N., and Aono, H. Fast Li-circle plus conducting ceramic electrolytes. *Advanced Materials* 8 (1996): 127-135. doi: 10.1002/adma.19960080205.
- [308] Robertson, A. D., West, A. R., and Ritchie, A. G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications. *Solid State Ionics* 104 (1997): 1-11. doi:10.1016/S0167-2738(97)00429-3.
- [309] Thangadurai, V., and Weppner, W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics* 12 (2006): 81-92. doi:10.1007/s11581-006-0013-7.
- [310] Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzaru, D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* 43 (2014): 4714-4727. doi:10.1039/c4cs00020j.
- [311] Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochemistry Communications* 5 (2003): 701-705. doi:10.1016/s1388-2481(03)00167-x.
- [312] Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W. Lithium lanthanum titanates: a review. *Chemistry of Materials* 15 (2003): 3974-3990. doi:10.1021/Cm0300516.
- [313] Kobayashi, T., Imade, Y., Shishihara, D., Homma, K., Nagao, M., Watanabe, R., Yokoi, T., Yamada, A., Kanno, R., Tatsumi, T. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte. *Journal of Power Sources* 182 (2008): 621-625. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.030.
- [314] Nagao, M., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. Sulfur-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte. *Electrochimica Acta* 56 (2011): 6055-6059. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.084.
- [315] Nagao, M., Imade, Y., Narisawa, H., Kobayashi, T., Watanabe, R., Yokoi, T., et al. All-solid-state Li-sulfur batteries with mesoporous electrode and thio-LISICON solid electrolyte. *Journal of Power Sources* 222 (2013): 237-242. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.041.
- [316] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A., A lithium superionic conductor. *Nature Materials* 10 (2011): 682-686, doi:10.1038/nmat3066.
- [317] Hayashi, A., Hama, S., Morimoto, H., Tatsumisago, M., and Minami, T. Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ amorphous solid electrolytes by mechanical milling. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001): 477-479. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00685.x.

- [318] Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M., Rechargeable lithium batteries, using sulfur-based cathode materials and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic electrolytes. *Electrochimica Acta* 50 (2004): 893-897. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.061.
- [319] Nagao, M., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. Fabrication of favorable interface between sulfide solid electrolyte and Li metal electrode for bulk-type solid-state Li/S battery. *Electrochemistry Communications* 22 (2012): 177-180. doi:10.1016/j.elecom.2012.06.015.
- [320] Teragawa, S., Aso, K., Tadanaga, K., Hayashi, A. and Tatsumisago, M., Preparation of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte from N-methylformamide solution and application for all-solid-state lithium battery. *Journal of Power Sources* 248 (2014): 939-942. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.117.
- [321] Hayashi, A., Hama, S., Morimoto, H., Tatsumisago, M., and Minami, T. High lithium ion conductivity of glass-ceramics derived from mechanically milled glassy powders. *Chemistry Letters* 84 (2001): 872-873. doi:10.1246/cl.2001.872.
- [322] Hayashi, A., Hama, S., Minami, T. and Tatsumisago, M. Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses. *Electrochemistry Communications* 5 (2003): 111-114. doi:10.1016/S1388-2481(02)00555-6.
- [323] Nagata, H., and Chikusa, Y. A lithium sulfur battery with high power density. *Journal of Power Sources* 264 (2014): 206-210. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.106.
- [324] Liu, Z. C., Fu, W. J., Payzant, E. A., Yu, X., Wu, Z. L., Dudney, N. J., Kiggans, J., Hong, K., Rondinone, A. J., and Liang, C. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous beta- Li_3PS_4 . *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013): 975-978. doi:10.1021/Ja3110895.
- [325] Lin, Z., Liu, Z. C., Dudney, N. J., and Liang, C. D. Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium-sulfur batteries. *ACS Nano* 7 (2013): 2829-2833. doi:10.1021/Nn400391h.
- [326] Lin, Z., Liu, Z. C., Fu, W. J., Dudney, N. J., and Liang, C. D. Lithium polysulfidophosphates: a family of lithium-conducting sulfur-rich compounds for lithium-sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013): 7460-7463. doi:10.1002/anie.201300680.
- [327] Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M. Rechargeable lithium batteries, using sulfur-based cathode materials and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic electrolytes. *Electrochimica Acta* 50 (2004): 893-897.
- [328] Liu, Z., Huang, F., Yang, J., Wang, B., and Sun, J. New lithium ion conductor, thio-LISICON lithium zirconium sulfide system. *Solid State Ionics* 179 (2008): 1714-1716.
- [329] [Liu, Z., Huang, F., Yang, J., Wang, Y., and Sun, Preparation of new lithium ion composite electrolyte $3\text{Li}_4\text{Si}_4\text{-}0.5\text{La}_2\text{S}_3$ by mechanical milling. *Solid State Sciences*, 10 (2008): 1429-1433.
- [330] Azimi, N., Xue, Z., Bloom, I., Gordin, M. L., Wang, D., Daniel, T., Takoudis, C., and Zhang, Z. Understanding the effect of a fluorinated ether on 186 the performance of lithium-sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, no. 17 (2015): 9169-9177.
- [331] Chang, D. R., Lee, S. H., Kim, S. W., and Kim, H. T. Binary electrolyte based on tetra (ethylene glycol) dimethyl ether and 1, 3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 112, no. 2 (2002): 452-460.

- [332] Peled, E., Sternberg, Y., Gorenshtein, A., and Lavi, Y. Lithium-sulfur battery: evaluation of dioxolane-based electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* 136, no. 6 (1989): 1621-1625.
- [333] Azimi, N., Xue, Z., Rago, N. D., Takoudis, C., Gordin, M. L., Song, J., Wang, D., and Zhang, Z. Fluorinated electrolytes for Li-S battery: Suppressing the self-discharge with an electrolyte containing fluoroether solvent. *Journal of the Electrochemical Society* 162, no. 1 (2015): A64-A68.
- [334] Zhang, S. S. New insight into liquid electrolyte of rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta* 97 (2013): 226-230.
- [335] Jae-Won Choi, Jin-Kyu Kim, Gouri Cheruvally, Jou-Hyeon Ahn, Hyo-Jun Ahn, and Ki-Won Kim. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochimica Acta* 52, no. 5 (2007): 2075-2082.
- [336] Kim, S., Jung, Y., and Lim, H. S. The effect of solvent component on the discharge performance of lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes. *Electrochimica Acta* 50, no. 2 (2004): 889-892.
- [337] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C. S., and Affinito, J. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009): A694-A702. doi:10.1149/1.3148721.
- [338] Zhang, S. S. Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta* 70 (2012): 344-348. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.081.
- [339] Xiong, S., Xie, K., Diao, Y., and Hong, X. Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 246 (2014): 840-845.
- [340] Kazazi, M., Vaezi, M. R., and Kazemzadeh, A. Improving the self-discharge behavior of sulfur-polypyrrole cathode material by LiNO₃ electrolyte additive. *Ionics* 20, no. 9 (2014): 1291-1300.
- [341] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C. S., and Affinito, J. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 156, no. 8 (2009): A694-A702.
- [342] Demir-Cakan, R., Morcrette, M., Gangulibabu, B., Guéguen, A., Dedryvère, R., and Tarascon, J. M. Li-S batteries: simple approaches for superior performance. *Energy & Environmental Science* 6 (2013): 176-182. doi:10.1039/c2ee23411d.
- [343] Xiong, S. Z., Xie, K., Diao, Y., and Hong, X. B. On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 236 (2013): 181-187. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.072.
- [344] Barchasz, C., Mesguich, F., Dijon, J., Lepretre, J. C., Patoux, S., and Alloin, F. Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 211 (2012): 19-26. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.03.062.
- [345] Zhang, S. S., and Tran, D. T. A proof-of-concept lithium/sulfur liquid battery with exceptionally high capacity density. *Journal of Power Sources* 211 (2012): 169-172. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.006.
- [346] Lin, Z., Liu, Z., Fu, W., Dudney, N. J., and Liang, C. Phosphorous pentasulfide as a novel additive for high-performance lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials* 23 (2013): 1064-1069. doi:10.1002/adfm.201200696.

- [347] Morris, C. MIT researchers discover two forms of lithium dendrite formation, Charged Electric Vehicle Magazine. Posted 21 September 2016, filed under Newswire, The Tech.
- [348] Bai, P., Li, J., Brushett, F. R., Bazantet, M. Z. Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes. *Energy & Environmental Science* 9:10 (2016): 3221-3229.
- [349] Zhang, X. W., Li, Y., Khan, S. A., and Fedkiw, P. S. Inhibition of lithium dendrites by fumed silica-based composite electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* 151, no. 8 (2004): A1257-A1263.
- [350] Tatsuma, T., Taguchi, M., and Oyama, N. Inhibition effect of covalently cross-linked gel electrolytes on lithium dendrite formation. *Electrochimica Acta* 46, no. 8 (2001): 1201-1205.
- [351] Steiger, J., Richter, G., Wenk, M., Kramer, D., and Mönig, M. Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions. *Electrochemistry Communications* 50 (2015): 11-14.
- [352] Bouchet, R. Batteries: A stable lithium metal interface. *Nature Nanotechnology* 9, no. 8 (2014): 572-573.
- [353] Takehara, Z., Ogumi, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., and Yoshida, H. Modification of lithium/electrolyte interface by plasma polymerization of 1,1-difluoroethene. *Journal of Power Sources* 44 (1993) 377-383.
- [354] Lee, Y. M., Choi, N. S., Park, J. H., and Park, J. K. Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes. *Journal of Power Sources*, 119 (2003): 964-972.
- [355] Osaka, T., Momma, T., Matsumoto, Y., and Uchida, Y. Effect of carbon dioxide on lithium anode cycleability with various substrates. *Journal of Power Sources* 68 (1997): 497-500.
- [356] Osaka, T., Momma, T., Matsumoto, Y., and Uchida, Y. Surface Characterization of Electrodeposited Lithium Anode with Enhanced Cycleability Obtained by CO₂ Addition. *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997): 1709-1713.
- [357] Nimon, Y., Chu, M. Y., and Visco, S. J. Coated lithium electrodes. US Patent 6,537,701. (2003).
- [358] Mikhaylik, Y. V. Electrolytes for lithium-sulfur cells. US Patent 7,354,680. (2008).
- [359] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C.S., and Affinito, J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li-Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009): A694-A702.
- [360] Li, W., Yao, H., Yan, K., Zheng, G., Liang, Z., Chiang, Y. M. and Cui, Y. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nature Communications* 6 (2015): 7436.
- [361] He, X., Ren, J., Wang, L., Pu, W., Wan, C., and Jiang, C. Li/S Lithium Ion Cell Using Graphite as Anode. *ECS Transactions* 2 (2007): 47-49.
- [362] Dimov, N., Kugino, S., and Yoshio, M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations. *Electrochimica Acta* 48, no. 11 (2003): 1579-1587.
- [363] Jung, H., Park, M., Yoon, Y. G., Kim, G. B., and Joo, S. K. Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* 115, no. 2 (2003): 346-351.

- [364] Chen, X., Gerasopoulos, K., Guo, J., Brown, A., Wang, C., Ghodssi, R., and Culver, J. N. Virus-enabled silicon anode for lithium-ion batteries. *ACS Nano* 4, no. 9 (2010): 5366-5372.
- [365] Chen, X., Gerasopoulos, K., Guo, J., Brown, A., Wang, C., Ghodssi, R., and Culver, J. N. A patterned 3D silicon anode fabricated by electrodeposition on a virus-structured current collector. *Advanced Functional Materials* 21, no. 2 (2011): 380-387.
- [366] Yao, Y., Huo, K., Hu, L., Liu, N., Cha, J. J., McDowell, M. T., Chu, P. K., and Cui, Y. Highly conductive, mechanically robust, and electrochemically inactive TiC/C nanofiber scaffold for high-performance silicon anode batteries. *ACS Nano* 5, no. 10 (2011): 8346-8351.
- [367] Liu, N., Hu, L., McDowell, M. T., Jackson, A., and Cui, Y. Pre-lithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries. *ACS Nano* 5, no. 8 (2011): 6487-6493.
- [368] Chan, C. K., Peng, H. L., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., and Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* 3 (2008): 31-35.
- [369] Cui, L. F., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H. L., and Cui, Y. Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Letters* 9 (2009): 491-495.
- [370] Piwko, M., Kuntze, T., Winkler, S., Straach, S., Härtel, P., Althues, H., Kaskel, S. Hierarchical columnar silicon anode structures for high energy density lithium sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 351 (2017): 183-191.
- [371] Yao, H., Yan, K., Li, W., Zheng, G., Kong, D., Seh, Z. W., Narasimhan, V. K., Liang, Z., and Cui, Y. Improved lithium-sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface. *Energy & Environmental Science* 7, no. 10 (2014): 3381-3390.
- [372] Chung, S. H., and Manthiram, A. High-performance Li-S batteries with an ultra-lightweight MWCNT-coated separator. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, no. 11 (2014): 1978-1983.
- [373] Fang, J., Qin, F., Li, J., Zhang, K., Liu, W., Wang, M., Yu, F., and Zhang, L. Improved performance of sulfur cathode by an easy and scale-up coating strategy. *Journal of Power Sources* 297 (2015): 265-270.
- [374] Cai, W., Li, G., He, F., Jin, L., Liu, B., and Li, Z. A novel laminated separator with multi functions for high-rate dischargeable lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 283 (2015): 524-529.
- [375] Huang, J. Q., Zhang, Q., Peng, H. J., Liu, X. Y., Qian, W. Z., and Wei, F. Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy & Environmental Science* 7, no. 1 (2014): 347-353.
- [376] Song, R., Fang, R., Wen, L., Shi, Y., Wang, S., and Li, F. A trilayer separator with dual function for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 301 (2016): 179-186.
- [377] Pistoia, G. *Battery Operated Devices and Systems – From Portable Electronics to Industrial Products*. (2009). Elsevier. ISBN 978-0-444-53214-5. Electronic ISBN 978-0-0809-3254-5. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBODSFPE1/battery-operated-devices/battery-operated-devices>.

- [378] Henricksen, G. L. and Jansen A. N. Lithium/iron sulphide batteries, in Handbook of Batteries, Linden, D. and Reddy, T.B., Eds., Chapter 41, McGraw-Hill, New York, (2002): 41.1-41.23.
- [379] Symons, P. C. and Butler, P. C. Advanced Batteries for Electric Vehicles and Emerging Applications-Introduction, in Handbook of Batteries, Linden, D. and Reddy, T. B., Eds., Chapter 37, McGraw-Hill, New York, (2002).
- [380] Braithwaite, J. W. and Auxer, W. L. Sodium-beta batteries in Handbook of Batteries, Linden, D. and Reddy, T. B., Eds., Chapter 40, McGraw-Hill, New York, (2002): 40.1-40.31
- [381] Dorval, V., St-Pierre, C., and Vallée, A. Lithium-Metal-Polymer Batteries: From the Electro-chemical Cell to the Integrated Energy Storage System, Avestor Report, 2004.
- [382] St-Pierre, C., Gauthier, T., Hamel, M., Leclair, M., Parent, M., and Davis, M. S. Avestor Lithium-Metal-Polymer Batteries Proven Reliability Based on Customer Field Trials. Avestor Report. (2003).
- [383] Pistoia, G. Nonaqueous Batteries Used in Industrial Applications, in Industrial Applications of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage, Broussely M. and Pistoia, G. Eds., Chapter 1, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [384] Bagotsky, V. S., Skundin, A. M., and Volkovich, Y. M. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors. Part 15. Batteries with Molten Salt Electrolytes, First Edition. (2013) John Wiley & Sons, Inc. Published by John Wiley & Sons, Inc. (2015).
- [385] Rand, D. A. J., Woods, R., and Dell, R. M. Batteries for Electric Vehicles, Research Study Press, Taunton, U.K. (1998).
- [386] Ivins, R. O., Gray, E. C., Walsh, W. J., Chilenskas, A. A. Design, and performance of Li-Al/FeS batteries, Proceedings of 27th Power Sources Symposium (1976): 8.
- [387] Martino, F. J., Kaun, T. D., Shimotake, H., Gay, E. C. Advances in the development of lithium-aluminium-metalsulfide batteries for electric vehicle batteries, Proceedings of 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, (1978): 709.
- [388] Guidotti, R. A., Nigrey, P. J., Reinhardt, F. W., Odinek, J. G. Preparation and Characterization of Synthetic CoS₂ for Use in Thermal Batteries. Proceedings of 41st Power Sources Conference 149 (2004).
- [389] Guidotti, R. A., Reinhardt, F. W., Dai, J., Reisner, D. E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes, Journal of Power Sources 160 (2006): 1456-1464.
- [390] Xie, S., Deng, Y. F., Mei, J., Yang, Z. T., Lau, W. M., Liu, H. Facile synthesis of CoS₂/CNTs composite and its exploitation in thermal battery fabrication. Composites Part B: Engineering 93 (2016): 203-209.
- [391] Pearce, C. J., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 61 (2006): 128-180.
- [392] Masset, P. J., Guidotti, R. A. Thermal activated (“thermal”) battery technology: Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials. Journal of Power Sources 178 (2008): 456-466.
- [393] Guidotti, R. A., Masset, P. J. PRIMARY BATTERIES – RESERVE SYSTEMS. Thermally Activated Batteries: Lithium. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, N. Y. 4 (2009): 141-155.
- [394] Swift, G., Lamb, C., Ferraro, J. Thermal battery cathode materials containing nickel disulfide and batteries including same. US Patent 8,652,674 B2 (Feb. 18, 2014).

- [395] Bonneau, P. R., Shiba, R. K., Kaner, R. B. Low-temperature precursor synthesis of crystalline nickel disulphide. *Inorganic Chemistry* 29 (1990): 2511-2514.
- [396] Zhang, X. M., Qian, X. F., Wang, C., Xie, Y., Qian, Y. T. Solvent-thermal preparation of nanocrystalline pyrite nickel disulphide. *Materials Science and Engineering B -Solid State Materials for Advanced Technology* 57 (1999): 170-171.
- [397] Wan, Z. Q., Jia, C. Y., Wang, Y. In situ growth of hierarchical NiS₂ hollow microspheres as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cell. *Nanoscale* 7 (2015): 12737-12742.
- [398] Chen, Q. N., Chen, W. X., Ye, J. B., Wang, Z., Lee, J. Y. l-Cysteine-assisted hydrothermal synthesis of nickel disulfide/graphene composite with enhanced electrochemical performance for reversible lithium storage. *Journal of Power Sources* 294 (2015): 51-58.
- [399] Takeuchi, T., Sakaebe, H., Kageyama, H., Sakai, T., Tatsumi, K. Preparation of NiS₂ Using Spark-Plasma-Sintering Process and Its Electrochemical Properties. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008): A679-A684.
- [400] Son, M. Y., Choi, J. H., Kang, Y. C. Electrochemical properties of bare nickel sulfide and nickel sulfide-carbon composites prepared by one-pot spray pyrolysis as anode materials for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources* 251 (2014): 480-487.
- [401] Yamaguchi, Y., Takeuchi, T., Sakaebe, H., Kageyama, H., Senoh, H., Sakai, T., Tatsumi, K. Ab Initio Simulations of Li/Pyrite-MS₂ (M=Fe, Ni) Battery Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010): A630-A635.
- [402] [AbdelHamid, A. A., Yang, X. F., Yang, J. H., Chen, X. J. Ying, J. Y. Graphene-wrapped nickel sulfide nanoprisms with improved performance for Li-ion battery anodes and supercapacitors. *Nano Energy* 26 (2016): 425-437.
- [403] Reinholz, E. L., Roberts, S. A., Apblett, C. A., Lechman, J. B., Schunk, P. R. Composition and Manufacturing Effects on Electrical Conductivity of Li/FeS₂ Thermal Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016): A1723-A1729.
- [404] Oh, S. M., Oh, S. W., Yoon, C. S., Scrosati, B., Aming, K., Sun, Y. K. High-Performance Carbon-LiMnPO₄ Nanocomposite Cathode for Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials* 20 (19) (2010): 3260-3265.
- [405] Zhan, D., Feng, Y. L., Wang, Y. G., Xia, Y. Y. Electrochemical performance comparison of LiFePO₄ supported by various carbon materials. *Electrochimica Acta* 88 (2013): 632-638.
- [406] Bruce, P. G., Scrosati, B., Tarascon, J. M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008): 2930-2946.
- [407] Jiang, C., Hosono, E., Zhou, H. Nanomaterials for lithium ion batteries. *Nano Today* 1 (2006): 28-33.
- [408] Lee, B., Lee, C., Liu, T., Eom, K., Chen, Z., Noda, S., Fuller, T. F. Hierarchical networks of redox-active reduced crumpled graphene oxide and functionalized few-walled carbon nanotubes for rapid electrochemical energy storage. *Nanoscale* 8 (2016): 12330-12338.
- [409] Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., Schalkwijk, W. V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* 4 (2005): 366-377.

- [410] Jiang, B. B., Han, C. P., Li, B., He, Y. J., Lin, Z. Q. In-Situ Crafting of ZnFe₂O₄ Nanoparticles Impregnated within Continuous Carbon Network as Advanced Anode Materials. *ACS Nano* 10 (2016): 2728-2735.
- [411] Wang, C., Wang, X. S., Wang, Y. J., Chen, J. T., Zhou, H. H., Huang, Y. H. Macroporous free-standing nano-sulfur/reduced graphene oxide paper as stable cathode for lithium-sulfur battery. *Nano Energy* 11 (2015): 678-686.
- [412] Liu, X. J., Xu, Z. Z., Ahn, H. J., Lyu, S. K., Ahn, I. S. Electrochemical characteristics of cathode materials NiS₂ and Fe-doped NiS₂ synthesized by mechanical alloying for lithium-ion batteries. *Powder Technology* 229 (2012): 24-29.
- [413] Sen, U. K., Mitra, S. High-Rate and High-Energy-Density Lithium-Ion Battery Anode Containing 2D MoS₂ Nanowall and Cellulose Binder. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013): 1240-1247.
- [414] Rui, X., Tan, H., Yan, Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. *Nanoscale* 6 (2014): 9889-9924.
- [415] [355zb] Jin, C., Zhou, L., Fu, L., Zhu, J., Li, D., Yang, W. The acceleration intermediate phase (NiS and Ni₃S₂) evolution by nanocrystallization in Li/NiS₂ thermal batteries with high specific capacity. *Journal of Power Sources* 352 (2017): 83-89.
- [416] Zahrul, F. H., Lee, W. C., Mohd, F. M. S., Amir, B. I. Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications. *Elektrika* 9:2 (2007): 66-72.
- [417] Kamibayashi M., Tanaka, K. Recent Sodium Sulfur Battery Applications, Proceedings of IEEE PES Transmission and Distribution Conference and Exposition 2001, USA, 2 (2001): 1169-1173.
- [418] Tamyurek, B., Nichols D. K., Demirci, O. The NAS Battery: A Multi-Function Energy Storage System, Proceedings of IEEE PES General Meeting 2003, USA, 4 (2003).
- [419] Stackpool, F.M., Auxer, W., McNamee, M., Mangan, M.F., Sodium Sulphur Battery Development, Proceedings of 24th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IECEC-89, 6 (1989): 2765-2768.
- [420] Takashima, K., Ishimaru, F., Kunimoto, A., Kagawa, H., Matsui, K., Nomura, E., Matsumaru, Y., Kita, A., Iijima, S., Kato, T., Mat-suo, Y., Nakayama, T., Sera, Y., A Plan for a 1MW/8MWH Sodium-Sulfur Battery Energy Storage Plant, Proceedings of 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IECEC-90., 3 (1990): 367-371.
- [421] Takami, H., Amir B. I., Mohd, F. M. S. NAS Battery Energy Storage System for Power Quality Support in Malaysia, Proceedings of International Power & Energy Conference, IPEC2003 Conf., (2003).
- [422] Linden, D., Reddy, T. Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill, (2002): 40.1-40.23.
- [423] Siczek, K., Siczek, K. Ocena możliwości współpracy akumulatora sodowo-siarkowego z silnikiem spalinowym, Autobusy. *Eksploatacja i testy* 6/2017.
- [424] Cohn, G., Ma, L., Archer, L.A. A novel non-aqueous aluminum sulfur battery, *Journal of Power Sources* 283 (2015): 416-422.
- [425] Gao, T., Li, X., Wang, X., Hu, J., Han, F., Fan, X., Suo, L., Pearse, A. J., Lee, S. B., Rubloff, G. W., Gaskell, K. J., Noked, M., Wang, C. A Rechargeable Al/S Battery with an Ionic-Liquid Electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016): 9898-9901.
- [426] Cohn, G., Archer, L.A. High Energy Non-Aqueous Al-S Battery, ECS and SMEQ Joint International Meeting, Canun, Mexico. (2014).

- [427] Gao, T., Noked, M., Pearse, A.J., Gillette, E., Fan, X., Zhu, Y., Luo, C., Suo, L., Schroeder, M.A., Xu, K., Lee, S.B., Rubloff, G.W., Wang, C. Enhancing the Reversibility of Mg/S Battery Chemistry through Li⁺ Mediation, *Journal of the American Chemical Society* 137:38 (2015): 12388-12393, doi: 10.1021/jacs.5b07820.
- [428] Vinayan, B. P., Zhao-Karger, Z., Diemant, T., Chakravadhanula, V. S. K., Schwarzburger, N. I., Cambaz, M. A., Behm, R. J., Kübel, C., Fichtner, M. Performance study of magnesium–sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte, *Nanoscale* 8 (2016): 3296-3306. doi: 10.1039/C5NR04383B (Paper)
- [429] Kim, H. S., Arthur, T. S., Allred, G. D., Zajicek, J., Newman, J. G., Rodnyansky, A. E., Oliver, A. G., Boggess, W. C., and Muldoon, J. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode. *Nature Communications* 2 (2011): 427.
- [430] Gregory, T. D., Hoffman, R. J., and Winterton, R. C. Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium. Applications to Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990): 775-780.
- [431] Jäckle M. and Groß, A. Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth. *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014): 174710.
- [432] Ji, X., Lee, K. T., and Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature materials* 8 (2009): 500-506.
- [433] Tutusaus, O. and Mohtadi, R. Paving the Way towards Highly Stable and Practical Electrolytes for Rechargeable Magnesium Batteries. *ChemElectroChem* 2 (2015): 51-57.
- [434] Zhao-Karger, Z., Zhao, X., Fuhr, O., and Fichtner, M. Bisamide based non-nucleophilic electrolytes for rechargeable magnesium batteries, *RSC Advances* 3 (2013): 16330-16335.
- [435] Zhao-Karger, Z., Zhao, X., Wang, D., Diemant, T., Behm, R. J., and Fichtner, M. Batteries: Performance Improvement of Magnesium Sulfur Batteries with Modified Non-Nucleophilic Electrolytes. *Advanced Energy Materials* 5 (2014): 1401155.
- [436] Saha, P., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Manivannan, A., Alman, D., and Kumta, P. N., *Progress in Materials Science* 66 (2014): 1-86.
- [437] Manthiram, A., Fu, Y., and Su, Y. S., Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries. *Accounts of Chemical Research* 46 (2012): 1125-1134.
- [438] Moy, D., Manivannan, A., and Narayanan, S. R. Direct Measurement of Polysulfide Shuttle Current: A Window into Understanding the Performance of Lithium-Sulfur Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) A1-A7.
- [439] Mikhaylik, Y. V. and Akridge, J. R. Polysulfide shuttle study in the LiS battery system *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004): A1969-A1976.
- [440] Sun, Y., Wu, Q., and Shi, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011): 1113-1132.
- [441] Hou, J., Shao, Y., Ellis, M. W., Moore, R. B., and Yi, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011): 15384-15402.
- [442] Vinayan, B. P., Schwarzburger, N. I., and Fichtner, M. Synthesis of a nitrogen rich (2D–1D) hybrid carbon nanomaterial using a MnO₂ nanorod template for high performance Li-ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015): 6810-6818.

- [443] Bendikov, T. A. Novel Aqueous Zinc-Sulfur Battery, PhD thesis, Technion – Israel Institute of Technology. (2002).
- [444] Bendikov, T. A., Yarnitzky, C., and Licht, S. Energetics of a Zinc–Sulfur Fuel Cell, *The Journal of Physical Chemistry B* 106:11 (2002): 2989-2995, doi: 10.1021/jp0135454.
- [445] Moćko, W., Szymańska, M., Wojciechowski, A. Opracowanie i kalibracja modelu matematycznego akumulatorów trakcyjnych przeznaczonych do samochodu elektrycznego, *Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne* 2:99 (2013): 25-30.
- [446] Siczek, K. Possible Use of the Bacterial Battery for Electric Motors. SAE Technical Paper 2014-01-2896 (2014) doi:10.4271/2014-01-2896.
- [447] Zhang, T., Marinescu, M., O'Neill, L., Wild, M., Offer, G. Modeling the voltage loss mechanisms in lithium–sulfur cells: the importance of electrolyte resistance and precipitation kinetics, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015): 22581-22586.
- [448] Kumaresan, K., Mikhaylik, Y., and White, R. E. A Mathematical Model for a Lithium–Sulfur Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008): A576-A582.
- [449] Ghaznavi, M. and Chen, P. Sensitivity analysis of a mathematical model of lithium–sulfur cells part I: Applied discharge current and cathode conductivity. *Journal of Power Sources* 257 (2014): 394-401.
- [450] Ghaznavi, M. and Chen, P. Sensitivity analysis of a mathematical model of lithium–sulfur cells: Part II: Precipitation reaction kinetics and sulfur content. *Journal of Power Sources* 257 (2014): 402-411.
- [451] Ghaznavi, M. and Chen, P. Analysis of a Mathematical Model of Lithium-Sulfur Cells Part III: Electrochemical Reaction Kinetics, Transport Properties and Charging. *Electrochimica Acta* 137 (2014): 575-585.
- [452] Fronczek, D. N. and Bessler, W. G. Insight into lithium–sulfur batteries: Elementary kinetic modeling and impedance simulation. *Journal of Power Sources* 244 (2013), 183-188.
- [453] Hofmann, A. F., Fronczek, D. N., and Bessler, W. G. Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 259 (2014): 300-310.
- [454] Kolosnitsyn, V. S., Kuz'mina, E. V., Karaseva, E. V., and Mochalov, S. E. Impedance spectroscopy studies of changes in the properties of lithium-sulfur cells in the course of cycling. *Russian Journal of Electrochemistry* 47 (2011): 793-798.
- [455] Kolosnitsyn, V., Kuzmina, E., Karaseva E., and Mochalov, S. A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* 196 (2011): 1478-1482.
- [456] Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J., and Liu, Y. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A553-A558.
- [457] Canas, N. A., Hirose, K., Pascucci, B., Wagner, N., Friedrich, K. A., and Hiesgen, R. Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 97 (2013): 42-51.
- [458] Barchasz, C., Lepretre, J. C., Alloin, F., and Patoux, S. New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell. *Journal of Power Sources* 199 (2012): 322-330.

- [459] Chang, D. R., Lee, S. H., Kim, S. W., and Kim, H. T. Binary electrolyte based on tetra (ethylene glycol) dimethyl ether and 1, 3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 112 (2002): 452-460.
- [460] Yamin, H. and Peled, E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. *Journal of Power Sources* 9 (1983): 281-287.
- [461] H.L. Chan and D. Sutanto, A New Battery Model for use with Battery Energy Storage System and Electrical Vehicles Power Systems, *Proceedings of IEEE PES Winter Meeting 2000*, 1 (2000): 470-475.
- [462] Kim, Y. H. and Ha, H. D. Design of Interface Circuits With Electrical Batter Models, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 44, no. 1 (1997): 81-86. 44, no. 1 (1997): 81-86.

ISBN 978-83-7283-839-1