

MATERIAŁY I MECHANIZMY PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH W OGNIWIE LITOWO-SIARKOWYM

MATERIALS AND MECHANISMS OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN LITHIUM-SULFUR CELL

**Magdalena Przybylczak^{1,2,*}, Mariusz Walkowiak¹,
Mateusz Jankowski¹, Monika Osińska-Broniarz¹,
Grzegorz Lota^{1,2}**

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych*

²*Politechnika Poznańska*

**e-mail: magdalena.przybylczak@claio.poznan.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Schemat i mechanizm działania ogniw Li-S

1.1. Efekt redox shuttle

1.2. Kinetyka procesów elektrodowych

2. Materiały aktywne stosowane w ogniwach Li-S

2.1. Siarka jako materiał aktywny katody

2.2. Materiały węglowe

2.3. Kompozyty węgla z tlenkami metali

2.4. Materiały nanostrukturalne

2.5. Anoda litowa

2.6. Elektrolity

3. Problemy i wyzwania związane z rozwojem ogniw Li-S

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Magdalena Przybylczak ukończyła studia magisterskie na wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w 2013 roku. W 2016 roku ukończyła studia podyplomowe na kierunku Matematyka na Uniwersytecie Adama Mickiewicza. W 2021 rozpoczęła doktorat wdrożeniowy w Szkole Doktorskiej Politechniki Poznańskiej, podczas którego realizuje pracę doktorską pt: "Ogniwo litowo-siarkowe do bezzałogowych platform latających".

Od 2012 roku jest związana z Siecią Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych. Jest współautorką pięciu publikacji, między innymi dotyczących badań nad ogniwami litowo-siarkowymi. W latach 2018-2022 była kierownikiem projektu NCBiR „Bateria nowej generacji do zasilania bezzałogowych platform latających”.



<https://orcid.org/0000-0001-5357-1104>

Dr hab. inż. Mariusz Walkowiak jest zatrudniony w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych (oddział w Poznaniu) na stanowisku dyrektora Centrum Chemicznych Źródeł Prądu. Jest autorem licznych prac naukowych z zakresu materiałów dla chemicznych źródeł prądu, w tym nowej generacji ogniw litowych. Jest również ekspertem branżowym pracującym w krajowych i międzynarodowych grupach roboczych.



<https://orcid.org/0000-0003-2695-303X>

Mgr inż. Mateusz Jankowski ukończył w 2020 roku studia na wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, kierunek Technologia Chemiczna, specjalność Elektrochemia Techniczna. Pracuje na stanowisku młodszego specjalisty w Grupie Badawczej Nowych Technologii Materiałowych Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu.



<https://orcid.org/0000-0002-1384-2755>

Dr inż. Monika Osińska-Broniarz uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych w roku 2006, który został nadany przez Radę Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Obecnie pracuje na stanowisku Głównego Specjalisty w Sieci Badawczej Łukasiewicz- Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, w Grupie Badawczej Technologii Materiałowych. Specjalizuje się w syntezie i charakterystyce komponentów do wysokoenergetycznych akumulatorów i generatorów energii.



<https://orcid.org/0000-0001-7445-8733>

Prof. dr hab. inż. Grzegorz Lota jest zatrudniony w Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu (CLAiO) jako dyrektor Oddziału oraz w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej na stanowisku profesor. Jego zainteresowania naukowe związane są z elektrochemią i dotyczą chemicznych źródeł prądu, galwanotechniki, korozji oraz nauki o materiałach, a w szczególności wytwarzania i modyfikacji materiałów węglowych. W swoim dorobku naukowym posiada liczne publikacji z liczbą cytowań ponad 5500 (h=32, Scopus) oraz 25 uzyskanych patentów.



<https://orcid.org/0000-0002-4329-9423>

ABSTRACT

Lithium-sulfur (Li-S) cells are now attracting a lot of attention among battery scientists and engineers due to their potential for replace current Li-ion technologies as ta main energy storage chemistry. It is well known that Li-S cells operate according to a significantly different mechanisms as compared to Li-ion chemistries. In particular, upon discharge the sulfur species undergo a set of complex electrochemical transitions starting from elemental sulfur down to Li_2S . In order to design a viable Li-S battery, it is of decisive importance to fully understand this complex electrochemistry that needs aprotic solvents to function. This article is concise a review of mechanisms and materials involved in state-of-the-art Li-S cells. Electrochemical processes have been described according to the latest state of research, as well as main types of cathode, anode and electrolyte materials and chemicals. Also, main scientific and technological challenges and obstacle in designing commercially viable Li-S batteries have been pointed out.

Keywords: electrochemistry, lithium-sulfur cell, lithium polysulfides, materials science, energy storage

Słowa kluczowe: ogniwo litowo-siarkowe, elektrochemia, polisiarczki litu, inżynieria materiałowa, magazynowanie energii

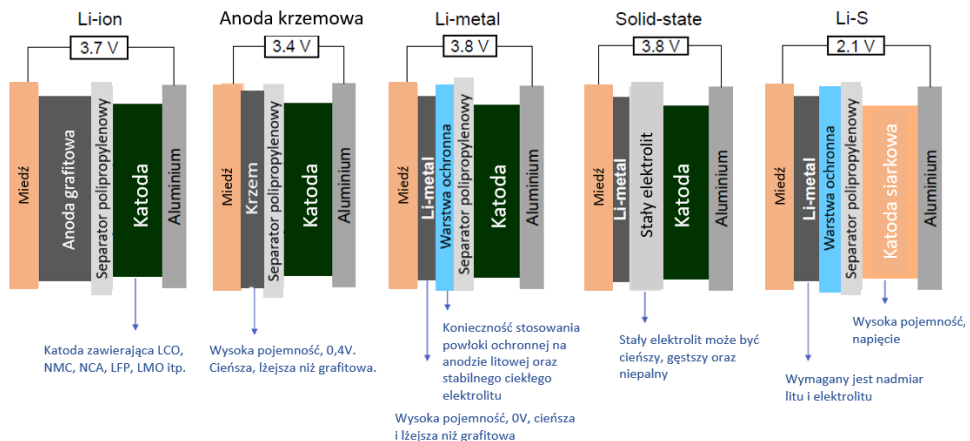
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Li-ion	– litowo-jonowe
Li-S	– litowo-siarkowe
EC	– węglan etylenu
PC	– węglan propylenu
DMC	– węglan dimetylu
DEC	– węglan dietylu
DME	– 1,2-dimetyksyetan
DOL, DIOX	– 1,3-dioksolan
TEGFME	– eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego
EMS	– sulfon etylometylowy
DEGDME	– Eter dimetylowy glikolu dietylenowego
THF	– Tetrahydrofuran
LiTf	– Trifluorometylosulfonian litu
LiTfSI	– Bis(trifluorometanosulfonylo) imid litu
LiBETI	– Bis(pentafluoroetanosulfonylo) imid litu
LiBOB	– Bis(szczawiano)boran litu
LiDCTA	– 4,5-dicyjanotriazolanu litu
LiTDI	– 4,5-dicyjano-2- trifluorometyloimidazolan litu

WPROWADZENIE

W ostatnich latach na całym świecie obserwuje się trend wzrastającego zapotrzebowania na nowe technologie magazynowania energii elektrycznej. Wiąże się to ze zmianami cywilizacyjnymi, takimi jak rosnące znaczenie przenośnych urządzeń elektronicznych (smartfony, laptopy, itp.), jak również koniecznością zapobiegania nadmiernym zmianom klimatu. To ostatnie wymusza zrównoważone podejście do wytwarzania i konsumowania energii, co znajduje odzwierciedlenie w gwałtownie rosnącym zapotrzebowaniu na instalacje energii odnawialnej oraz w coraz powszechniejszemu zastosowaniu ekologicznego transportu osobistego i publicznego, reprezentowanego przez pojazdy zasilane bateriami i ogniwami paliwowymi [1-2]. Wraz z rozwojem technologii magazynowania otwierają się też zupełnie nowe możliwości zastosowania technologii w urządzeniach takich jak: drony, taksówki powietrzne, statki elektryczne i pojazdy autonomiczne. Wydaje się, że spośród wszystkich sposobów elektrochemicznego magazynowania energii, baterie litowe są, i jeszcze długo będą, dominującym źródłem zmagazynowanej energii w większości zastosowań. Źródłami prądu powszechnie używanymi w przenośnych urządzeniach elektronicznych są baterie litowo – jonowe (Li-ion). Akumulatory te na początku lat 90-tych skutecznie wyparły akumulatory niklowo – wodorkowe i niklowo – kadmowe, które nie były w stanie konkurować z technologiami Li-ion w zakresie wagowej gęstości energii. Satysfakcjonujące właściwości oraz sprawność wpłynęły na popularność baterii litowo – jonowych. Teoretyczna pojemność klasycznych ogniw litowo-jonowych nie przekracza 300 mAh/g [3]. Obecnie ogniwa Li-ion dochodzą do granic możliwości rozwoju pod względem uzyskiwanej gęstości energii. Brak dalszych perspektyw doskonalenia tej technologii wynika bezpośrednio z budowy ogniwa oraz zastosowanej w niej chemii. Klasyczne ogniwa litowo-jonowe wykorzystują mechanizm topotaktycznych reakcji insercyjnych zarówno na anodzie jak i na katodzie, co jest źródłem ich sukcesu ale i ograniczeń pojemnościowych. Reakcje toptaktyczne oznaczają, że struktura krystaliczna materiału aktywnego nie ulega zmianie w toku procesu, a jedynie w procesach ładowania i wyładowania kationy litu wchodzą i wychodzą z sieci krystalicznej. W przypadku anody grafitowej mamy do czynienia z interkalacją litu pomiędzy warstwy grafenowe. W przypadku typowych katod tlenkowych, stała pozostaje podsieć tlenkowa, a kationy litu lokują się w lukach strukturalnych (np. lukach oktaedrycznych). Topotaktyczność reakcji elektrodowej jest powodem względnej stabilności strukturalnej elektrod w ogniwach Li-ion, i związanej z tym dużej żywotności cyklicznej, czego nie można powiedzieć o ogniwach Li-S.

Ograniczenie wynikające z chemii dotychczas stosowanych ogniw litowo-jonowych przyczynia się do konieczności poszukiwania nowych, alternatywnych technologii, które będą mogły je zastąpić. Na rys. 1 pokazano schematy konstrukcyjne nowych rodzajów ogniw litowych, które mają szansę w najbliższych latach zastąpić całkowicie lub częściowo tradycyjne ogniwa Li-ion. Jednymi z najbardziej obiecujących rozwiązań wydają się być obecnie ogniwa litowo-siarkowe (Li-S). Które mogą stać się oczekiwany skokiem technologicznym dla ogniw litowych. posiadają one potencjał, aby osiągnąć praktyczne gęstości energii między 500 a 600 Wh/kg. Ich niewątpliwą zaletą jest to, że używają łatwiej dostępnych materiałów aktywnych, a ponadto siarka jest surowcem niedrogim i nietoksycznym [4]. Ogniwa litowo-siarkowe oferują blisko dwukrotną poprawę wydajności ogniwa. Przekładać się to będzie bezpośrednio na wydłużenie zasięgu pojazdów elektrycznych (zarówno naziemnych jak i powietrznych), zmniejszenie masy, a także np. ułatwienie magazynowania energii słonecznej. Coraz większe znaczenie ma wpływ wykorzystywanych pierwiastków na środowisko naturalne. Ogniwa litowo-siarkowe nie wykorzystują większości pierwiastków krytycznych, takich jak kadm czy nikiel, w przeciwieństwie do ogniw litowo-jonowych. Jest to kolejny krok naprzód w kwestii zwiększenia neutralności środowiskowej przemysłu [5].

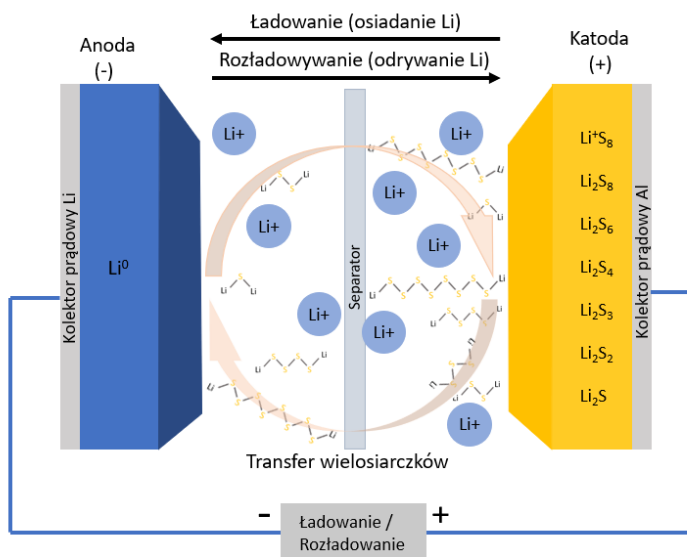


Rysunek 1. Porównanie konfiguracji nowych koncepcji ogniw litowych na tle bazowego układu Li-ion (wg. Raportu IDTechEX)

Figure 1. Various new lithium battery configurations as compared to the Li-ion system (after IDTechEX market report)

1. SCHEMAT I MECHANIZM DZIAŁANIA OGNIW LI-S

Konwencjonalne ogniwo litowo-siarkowe zbudowane jest z katody zawierającej kompozyt siarki z węglem, anody będącej metalicznym litem, a także polimerowego separatora i organicznego ciekłego elektrolitu. Ogniwo jest początkowo w formie naładowanej, gdyż siarka będąca w katodzie występuje w formie utlenionej. Podczas rozładowywania kationy litu powstałe na anodzie zbliżają się w kierunku katody, gdzie następuje redukcja siarki do siarczku litu (Li_2S). Proces redukcji jest wieloetapowy, a w jego trakcie powstaje szereg pośrednich polisiarczków, co dokładnie zostało opisane w mechanizmie działania ogniwa Li-S [6].



Rysunek 2. Schemat ogniwa Li-S wykorzystującego ciekły elektrolit organiczny
Figure 2. Scheme of a Li-S system with liquid organic electrolyte

W ogniwach Li-ion stosowane są elektrolity zawierające węglany organiczne takie jak: PC, EC, DMC, związki te nie mogą być zastosowane w przypadku ogniw litowo-siarkowych. Produkty reakcji siarki ulegają bowiem atakowi nukleofilowemu na nukleofilowe centra tychże węglanów, czego wynikiem jest nieodwracalne powstawanie produktów ubocznych, takich jak etanol, metanol, glikol etylenowy i tiowęglany. Zamiast tego stosowane są cykliczne etery, takie jak DOL, jak również etery krótkołańcuchowe (DME), czy glikole eterowe (DEGDME, TEGDME). Klasyczną formułą elektrolitową dla ogniw litowo-siarkowych jest np.

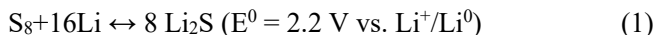
1M roztwór LIFTSI w mieszaninie DOL i DME (1:1), z niewielkim dodatkiem LiNO_3 jako środkiem wspomagającym pasywającą anodę litowej.

Mechanizm wyładowania ogniw Li-S opiera się na odwracalnych reakcjach elektrochemicznych, w trakcie których siarka elementarna jest redukowana na elektrodzie dodatniej do siarczku litu Li_2S , przechodząc przez kolejne stadia rozpuszczalnych w elektrolicie polisiarczków litu o zmiennej długości Li_2S_n ($2 \leq n \leq 8$), i jednoczesnemu utlenianiu metalicznego litu do kationu Li^+ na elektrodzie ujemnej. Pełna reakcja obejmuje przeniesienie 16 elektronów na cząsteczkę siarki elementarnej S_8 , co prowadzi do teoretycznej pojemności 1675 mA/g oraz teoretycznej gęstości energii na poziomie 2500 Wh/kg (2800 Wh/L) przy założeniu całkowitej redukcji siarki elementarnej do Li_2S .

Polisiarczki są rozpuszczalne w elektrolicie i dyfundują w jego głąb. W miarę postępu wyładowania skraca się długość łańcucha polisiarczkowego – wpływa to bezpośrednio na lepkość oraz mobilność i rozpuszczalność produktów. Powstała na końcu reakcji forma Li_2S oraz Li_2S_2 jest nierozpuszczalna i zostaje wytrącona na powierzchni katody w końcowej fazie procesu wyładowania [5].

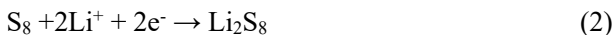
Proces ładowania jest reakcją odwrotną, podczas której następuje utlenianie formy nierozpuszczalnej siarczku litu do rozpuszczalnych polisiarczków, a w końcowej fazie do siarki elementarnej.

Sumaryczna reakcja kształtuje się następująco:

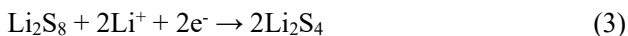


Zgodnie z obecnym stanem wiedzy, kolejne stadia redukcji siarki elementarnej do siarczku litu opisywane są następującymi reakcjami:

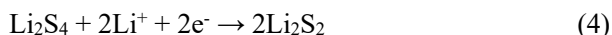
Przejście siarki elementarnej w rozpuszczony Li_2S_8 (ciało stałe – ciecz):



Reakcja rozpuszczonych polisiarczów (ciecz – ciecz)



Przejście rozpuszczonego Li_2S_4 w nierozpuszczony Li_2S_2 lub Li_2S (ciecz- ciało stałe)

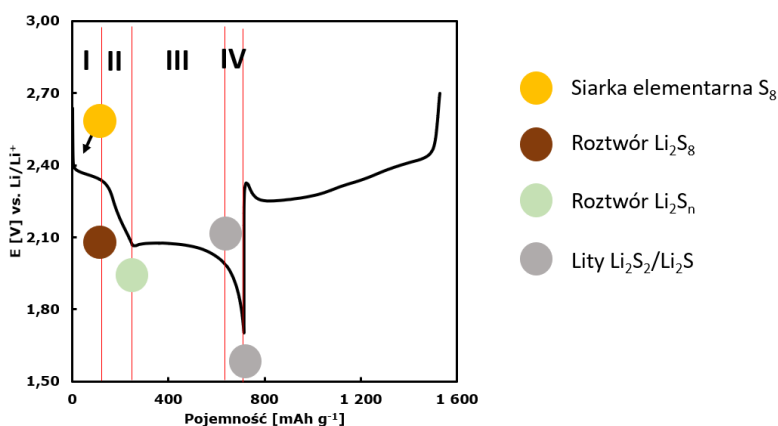


Reakcja nierozpuszczalnych Li_2S_2 oraz Li_2S (ciało stałe – ciało stałe)



Reakcje przebiegające podczas pracy ogniwa charakteryzują się różnymi typami przemian fazowych (reakcje 2-6). Podczas wyładowania następuje elektrochemiczna redukcja aktywnej siarki poprzez powstawanie pośrednich wielosiarczków w postaci Li_2S_x ($x=2\sim 8$) na powierzchni elektrody. Długołańcuchowe polisiarczki Li_2S_x ($x=4\sim 8$) wykazują się bardzo dobrą rozpuszczalnością w elektrolicie, zaś krótkołańcuchowe Li_2S_x ($x=2\sim 4$) są nierozpuszczalne [6].

Typowy profil wyładowania ogniwa widoczny jest na rysunku 3 [6].



Rysunek 3. Typowy profil rozładowania katody siarkowej w ciekłym elektrolicie

Figure 3. Typical discharge profile of sulfur cathode in liquid electrolyte

Pierwsze plateau w okolicy 2,3 V (obszar I) obserwujemy podczas redukcji elektrochemicznej pierścienia siarki S_8 do Li_2S_8 podczas zachodzącej reakcji nr 2. W kolejnym etapie rozpuszczona Li_2S_8 zostaje zredukowana do niższego rzędu Li_2S_4 (obszar II reakcja 3). Powstałe długołańcuchowe polisiarczki są nadal rozpuszczone w elektrolicie i są to pośrednie związki siarki Li_2S_6 , Li_2S_4 , Li_2S_3 . Dopiero w kolejnym etapie (III) na powierzchni katody powstają stałe siarczki litu oraz krótkołańcuchowe polisiarczki litu (reakcja 4 i 5). W tym czasie obserwowany jest wzrost stężenia anionów polisiarczków elektrolitu, co bezpośrednio przekłada się na lepkość roztworu oraz spadek napięcia (na schemacie jest to obszar II). W kolejnym etapie widoczna jest stabilizacja napięcia (obszar III), obszar drugiego plateau występuje przy napięciu 2,1 V. W IV obszarze zachodzi reakcja 6 - obserwowana jest tutaj przemiana ciało stałe-ciało stałe [7-8].

1.1. EFEKT REDOX SHUTTLE

Zgodnie z obecną wiedzą, transfer polisiarczków jest charakterystyczny dla ogniw litowo-siarkowych wykorzystujących elektrolity ciekłe. Zjawisko to powoduje wysokie samowyladowanie, migrację siarki, a także niską sprawność kulombowską. Podczas tego procesu, zwanego *redox shuttle*, dochodzi do dyfuzji polisiarczków, a następnie do niekontrolowanego wytrącania się siarczku litu poza stosem katodowym. Jest to przyczyną utraty substancji aktywnych, co wpływa na uszkodzenie ogniwa [9]. Efekt *redox shuttle* jest jedną z największych przeszkód stojącą na drodze komercjalizacji baterii Li-S. Głównym powodem jest to, że pośrednie formy polisiarczków są rozpuszczalne w elektrolicie, co jest jedynym sposobem konwersji siarki w reakcji ciało stałe – ciało stałe. Pod wpływem różnicy stężeń i pola elektrycznego polisiarczek przechodzi przez separator do elektrody ujemnej, a następnie nieodwracalnie reaguje z metalicznym litem powodując osadzanie się siarczków litu na powierzchni elektrody litowej. Obserwowane są przez to obszary „martwego litu” oraz utrata substancji aktywnej – siarki. W celu rozwiązania problemu *redox shuttle* konieczne jest zakotwiczenie polisiarczków w materiale katody oraz kataliza reakcji w celu przyspieszenia powstawania krótkołańcuchowych form polisiarczków [8].

1.2. KINETYKA PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

Mechanizm reakcji rozładowywania ogniwa Li-S jest procesem wieloetapowym. Kinetyka tej reakcji została szeroko zbadana przez X. Tang i współpracowników [10]. Badacze wykorzystali szereg technik fizykochemicznych, oraz badań elektrochemicznych i spektroskopowych (dyfrakcja rentgenowska, chromatografia cieczowa, mikrotomografia rentgenowska). Według autorów, podczas wyladowania dochodzi do przemian fazowych ciało stałe – ciecz – ciało stałe, w ogniwie Li-S, przeciwnie do klasycznych ogniw Li-ion proces przemian fazowych można podzielić na cztery obszary (zaznaczone na rys. 3).

Obszar I: przejście ciało stałe-ciecz. Proces przejścia stałej siarki S_8 do łańcucha polisiarczkowego Li_2S_8 to wolny proces w odniesieniu do stałej szybkości rozpuszczania siarki w elektrolicie. Stężenie Li_2S_8 pozostaje stałe poniżej granicy rozpuszczalności siarki do momentu całkowitego rozpuszczania się stałej siarki S_8 . W celu przyspieszenia kinetyki tego etapu reakcji konieczne jest powstanie polisiarczków o wysokiej rozpuszczalności w elektrolicie oraz zastosowanie elektrolitu o niskiej lepkości [10].

Obszar II: ciecz-ciecz. Jest to proces pośredni w którym rozpuszczalne związki Li_2S_8 są dalej redukowane do Li_2S_6 , Li_2S_4 . Jest to obszar pierwszego plateau. Poli-

siarczki są dobrze rozpuszczalne w elektrolicie, dlatego też proces ten zachodzi szybko [11].

Obszar III: przejście cieczer-ciało stałe. Jest to przejście od rozpuszczonych polisulfidów do nierozpuszczalnego Li_2S_2 oraz Li_2S . Stanowi to obszar drugiego plateau.

Obszar IV: przejście ciało stałe-ciało stałe. Jest to przejście z Li_2S_2 do Li_2S . Ze względu na nieprzewodzący charakter oraz fazę stałą powstałych związków Li_2S_2 oraz Li_2S zarówno etap III jak i IV zachodzi wolno oraz cechuje się wysoką polaryzacją [11].

Ograniczenie kinetyki reakcji jest spowodowane również przez polaryzację elektrochemiczną oraz stężeniową. W przypadku polaryzacji elektrochemicznej przeniesienie elektronów jest niezwykle istotne dla poprawy procesu. Polaryzacja elektrochemiczna wynika z powstałego oporu przenoszenia elektronów z elektrody do reagentów oraz do produktów. Polaryzacja stężeniowa natomiast spowodowana jest różnicą między stężeniem reagentów na powierzchni elektrody, a ich stężeniem w elektrolicie. Zhang wraz z zespołem udowodnili, że transfer masy jest czynnikiem ograniczającym zdolność ogniwa Li-S do rozładowywania [10, 12].

2. MATERIAŁY AKTYWNE STOSOWANE W OGNIWACH Li-S

Procesy elektrochemiczne zachodzące w dowolnym ogniwie, jak również parametry ilościowe charakteryzujące te procesy, takie jak pojemność ogniwa, napięcie nominalne, wydajność kulombowska, żywotność cykliczna i inne, są bezpośrednią pochodną rodzaju materiałów w nich stosowanych. Materiały stosowane w ogniwach możemy podzielić na aktywne (biorące bezpośredni udział w reakcjach elektrodowych i transporcie jonowym), oraz pasywne (separator, kolektory prądowe, dodatki polepszające przewodnictwo w elektrodach i inne). Poniżej scharakteryzowano zwięźle kluczowe materiały (anodowe, katodowe i elektrolity), z których zbudowane jest typowe ogniwo Li-S.

2.1. SIARKA JAKO MATERIAŁ AKTYWNY KATODY

Siarka jako katoda w ogniwie litowo-siarkowym posiada wysoką teoretyczną pojemność wynoszącą 1675 mAh/g oraz wysoką teoretyczną energię właściwą wynoszącą 2600 Wh/kg. Oprócz zalet pojemnościowych materiał ten jest dodatkowo neutralny dla środowiska naturalnego oraz tani, dlatego też siarka stała się jednym z najbardziej obiecujących materiałów katodowych dla kolejnej generacji wysokoenergetycznego akumulatora litowego [14].

Niska przewodność siarki uniemożliwia zastosowanie jej jako samodzielnego materiału katodowego. Konieczne jest łączenie siarki z materiałami przewodzącymi takimi jak: węgle oraz jego kompozyty z metalami lub też materiały nanostrukturalne. Przewodząca matryca może dodatkowo zapobiegać rozpuszczaniu się polisiarczków w elektrolicie poprzez adsorpcję fizyczną lub wiązania chemiczne poprawiające pojemność oraz stabilność cykliczną ogniwa [15-17].

2.2. MATERIAŁY WĘGLOWE

Jak już wspomniano rozpuszczalność związków pośrednich siarki w elektrolicie przyczynia się do negatywnego efektu tzw. *redox shuttle*, który jest bezpośrednią przyczyną spadku pojemności baterii oraz jej samowyladowanie. Jednym z rozwiązań jakie mogą zostać zastosowane w celu poprawy przewodnictwa oraz stabilności cyklicznej jest zastosowanie kompozytów węgiel/siarka. Cząsteczki siarki są osadzone w nanoporach przewodzącej matrycy węglowej, natomiast sam materiał może zwiększyć zarówno przewodnictwo elektryczne jak i jonowe katody siarkowej, jednocześnie opóźniając efekt *redox shuttle* przez adsorpcję polisiarczków w porach węgla. Metody zatrzymania polisiarczków w materiale matrycy węglowej po raz pierwszy zaproponował Wang i współtwórcy [18]. W celu poprawy właściwości elektrochemicznych katody siarkowej stosowano węgiel aktywny, nanorurki węglowe, węgiel mezoporowaty czy też sadzę. W kolejnych latach pojawiło się wiele doniesień w literaturze o zastosowaniu węgla zarówno mikroporowatych jak i mezoporowatych będących matrycą dla katody siarkowej [19]. Zhang i współpracownicy [20] opracowali węgiel mikroporowaty (o rozmiarach porów rzędu 0,7 nm) będący matrycą dla siarki. Powstały kompozyt stanowił materiał katodowy ogniwa litowo-siarkowego. W wyniku tych prac uzyskano dobrą pojemność właściwą ok. 650 mAh/g.

Zastosowanie mikroporowatego węgla, pomimo początkowej poprawy jakości pracy katody siarkowej, ogranicza możliwości dystrybucji siarki do ich wnętrza z powodu niewielkich rozmiarów porów oraz ich objętości. Skutkuje to limitowaniem osiągniętych pojemności właściwych katody w ogniwach Li-S.

Obecnie nadal poszukuje się rozwiązań wykorzystujących mikroporowate węgle, jednak dodatkowo autorzy prac usiłują stworzyć warunki do zwiększenia ilości adsorbowanej siarki w jego strukturze. Wang oraz Guo wraz z współautorami [21] otrzymali mikroporowaty węgiel domieszkowany Fe oraz otoczony przez nanorurki tworzące swoista powłokę na powierzchni kompozytu. Materiał ten pozwolił na zamknięcie siarki w mikroporach węgla, a dodatkowo Fe zapobiegło jej aglomeracji wewnątrz struktury. Węgiel wyposażony w struktury wychwytyjące

polisiarczki pozwolił na osiągnięcie dobrych wyników pracy ogniwa. Pojemność początkowa wynosiła 1050 mAh/g wykorzystując prąd 0,2 C.

Kolejnym obszarem zainteresowań naukowców były węgle mezoporowate o średniej średnicy porów rzędu 2-50 nm. Węgłe te posiadają większą objętość i rozmiar porów, co poprawia penetrację materiału katodowego przez elektrolit [19]. Li wraz z zespołem poddał ocenie wpływ porowatości oraz rozmiaru porów węgla (o średniej średnicy porów 3, 7, 12 i 22 nm) na parametry pracy ogniwa litowo-siarkowego. Wyniki tych prac wskazują, że w przypadku pełnego wypełnienia porów siarką charakterystyka elektrochemiczna ogniwa jest porównywalna. Natomiast w przypadku częściowego zapelnienia mezoporów zaobserwowano poprawę transportu zarówno elektronowego jak i jonowego. Najlepsze wyniki badań elektrochemicznych osiągnięto wykorzystując węgiel mezoporowaty o średniej średnicy porów wielkości 22 nm oraz 50% wypełnieniu porów przez siarkę. Ogniwo uzyskało pojemność na poziomie 840 mA/g oraz stabilność ok 100 cykli wykorzystując do badań prąd 0,1 C [22]. W 2015 roku Półrolniczak i współtwórcy [23] otrzymali węgiel mezoporowaty powstały z kwasów huminowych, którego kompozyt z siarką wykazał lepsze warunki pracy niż katoda wykonana z komercyjnego węgla mezoporowatego i siarki (pod względem pojemności). Ogniwo przy obciążeniu niskim i średnim prądem uzyskało pojemność początkową na poziomie 1200 mAh/g. Poprawie uległa także stabilność cykliczna. Autorzy zakładają, że kwasy huminowe jako prekursor węgla mogą przyczynić się do korzystnej morfologii oraz porowatej struktury będącej odpowiednią matrycą do zakotwiczenia związków pośrednich siarczku litu powstałych podczas ładowania/wyładowania ogniw Li-S. Kolejnym krokiem w badaniach było wykorzystanie hierarchicznego węgla łączącego w sobie zarówno mikro jak i mezopory. Jednym z zespołów, który otrzymał taki materiał był zespół Półrolniczak [24]. Gąbczasta struktura materiału przyczyniła się do pozytywnych rezultatów badań pojemnościowych ogniw Li-S, które wykorzystywały jako matrycę materiału katodowego otrzymany węgiel pochodzący z biomasy będącej skórkami mandarynek. Materiał okazał się być bardzo dobrze przewodzący, jak również bardzo dobrze zatrzymywał siarkę oraz związki pośrednie zachodzącej reakcji redoks. Kompozyt materiału z siarką przyczynił się do wysokiej pojemności początkowej oraz dobrej stabilności cyklicznej na poziomie 900 mAh przy wykorzystaniu prądu 0,05 C. W kolejnych latach zespół Półrolniczak [25] zastosował hierarchiczny mezo/makroporowaty materiał węglowy otrzymany z butelek PET. Autor publikacji stoi na stanowisku, że porowata struktura otrzymanego materiału odegrała kluczową rolę w enkapsulacji związków siarki oraz związków pośrednich polisiarczków litu. Dokonano także znaczącej poprawy przewodzenia elektronowego, a także zwiększono zwilżalność katody przez elektrolit. Efektem tej pracy było zwiększenie pojemności początkowej do ponad

800 mAh/g oraz stabilności cyklicznej ogniwa litowo-siarkowego przez 50 cykli na poziomie 700 mAh/g. Zespół Song [26] natomiast zbadał interakcję między litem a azotem. Badania wykazały zachodzenie procesu chemisorpcji w przypadku zastosowania heteroatomowo domieszkowanego węgla CNT. Silna interakcja litu oraz azotu pozytywnie wpływa na zatrzymanie polisulfidów w strukturze węgla.

2.3. KOMPOZYTY WĘGLA Z TLENKAMI METALI

W celu zatrzymania polisulfidów w materiale katodowym możliwe jest zastosowanie polarnych nanostrukturalnych związków nieorganicznych takich jak tlenki metali przejściowych, siarczki oraz węgliki. Związki te posiadają wysoką zdolność adsorpcji polisulfidów, tym samym zwiększając wykorzystanie siarki oraz poprawiając ich żywotność cykliczną, a także umożliwiając zwiększenie obciążenia siarką katody ogniwa Li-S [27]. Poniżej dokonano przeglądu postępów dotyczących stosowania nanostrukturalnych tlenków w ogniwach Li-S. Tlenki metali, posiadają silnie polarną powierzchnię. Ze względu na mocne wiązanie między tlenem a metalem tlenki metali są nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych.

Pierwsze badania nad nieprzewodzącymi polarnymi tlenkami metali stosowanymi w ogniwach Li-S opierającymi się na modyfikacji katody węglowo-siarkowej zaproponował zespół Song i współpracownicy [26]. Zespół ten zastosował $Mg_{0,6}Ni_{0,4}O$ jako dodatek do katody siarkowej. Tlenki metali zazwyczaj stosowane są w formie dodatku (mniej niż 10% wag.). W porównaniu z innymi dodatkami m.in. materiałami węglowymi, tlenki metali umożliwiają zwiększenie adsorpcji polisulfidów. Poniżej zostanie dokonany przegląd niektórych najpopularniejszych tlenków metali stosowanych w katodach ogniwa litowo-siarkowego [27].

Ditlenek tytanu jest naturalnie występującym tlenkiem tytanu. Znalazł on zastosowanie również jako dodatek do materiału katodowego ogniwa Li-S. Zespół Nazar jako pierwszy zastosował ditlenek tytanu jako matrycę dla siarki [28]. Zespół naukowców wykorzystał kompozyt α , β , γ - TiO_2 wraz z mezoporowatym węglem. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla α - TiO_2 , kompozyt ten wykazał się dobrą stabilnością cykliczną oraz wysoką pojemnością początkową na poziomie 1201 mAh/g przy zastosowanym prądzie 1,0 C. Pozostałe tlenki tytanu β , γ - TiO_2 wykazały niższą pojemność początkową oraz niższą stabilność cykliczną. Autorzy twierdzą, że przyczyniły się do tego słabe właściwości adsorpcji polisulfidów na cząsteczkach β - TiO_2 . Teorie te zostały potwierdzone przez zespół Yuan [29] który ustalił, że siła oddziaływań między Li_2S z powierzchnią α - TiO_2 jest nieco mniejsza niż z β - TiO_2 .

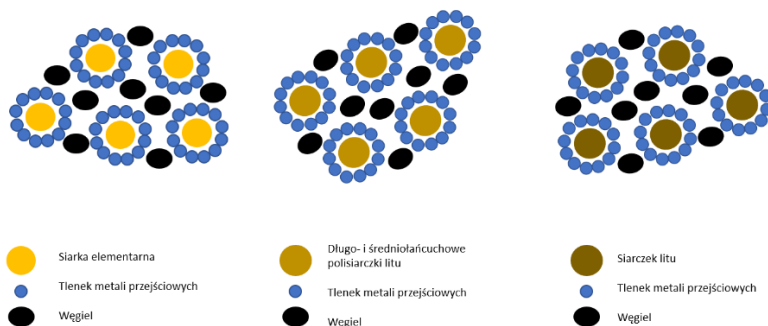
Kolejnym tlenkiem stosowanym jako materiał kompozytowy w katodzie ogniw Li-S jest MnO_2 . Tlenek manganu jest szeroko stosowanym materiałem w bateriach alkalicznych oraz cynkowo-węglowych. Posiada on cztery fazy morfologiczne α , β , γ , δ - MnO_2 . β - MnO_2 wyposażony jest w trójkoodynacyjne centra tlenkowe i oktaedryczne, natomiast δ - MnO_2 jest mało skryształizowaną formą MnO_2 charakteryzującą się dwuwymiarową warstwową strukturą składającą się z oktaedrów MnO_6 o wspólnych obszarach w których kationy oraz cząsteczki wody zajmują obszar warstwowy. MnO_2 natomiast jest zawsze niestechiometryczny i posiada niedobór atomów tlenu. Po raz pierwszy tlenek manganu został zaproponowany jako materiał katodowy przez Liang i współpr. [30], zespół zastosował δ - MnO_2 do otrzymania kompozytu węglowego. Otrzymana katoda posiadała pojemność początkową bliską 1300 mAh/g przy zastosowanym obciążeniu prądowym 0,05 C oraz 1120 mAh/g przy zastosowanym obciążeniu prądowym 0,2 C, a także 950 mAh przy zastosowanym obciążeniu prądowym 1 C.

Otrzymanie kompozytu węglowego zawierającego tlenek manganu, poprawił parametry elektrochemiczne katody siarkowej. Jednak zastosowanie omawianego kompozytu nie umożliwia fizycznego zatrzymania związków pośrednich siarki w strukturze katody, ze względu na nierozwinięta powierzchnię właściwą. Lou i współpr. [31] zaprojektowali, jako matrycę dla siarki, kompozytowe nanowłókna węglowe wypełnione nanoarkuszami MnO_2 . Kompozyt ten posiadał hierarchiczną, mezoporowatą, rozwiniętą powierzchnię właściwą bliską 460 m^2/g . Badania elektrochemiczne wykazały wysoką pojemność wynoszącą 1147 mAh/g oraz stabilność cykliczną do 100 cykli ładowania/wyładowania przy zastosowanym prądzie 0,2 C. Zastosowanie dodatku tlenku do materiału katodowego jako kompozytu w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem [27].

2.4. MATERIAŁY NANOSTRUKTURALNE

Równie ciekawym przykładem zastosowania mechanizmu chemisorpcji jest zastosowanie nanoklasterów metalicznych w postaci wysoko polarnych tlenków metali osadzonych na powierzchni siarki. Wykorzystanie właściwości polarnego oddziaływania tlenków na polisiarczki zapobiega migracji związków od powierzchni elektrody. Proces ten nazywany jest enkapsulacją i polega na wytworzeniu otoczki wokół siarki. Otrzymana powłoka jest barierą dla dyfuzji polisiarczków. Reakcja powstawania polisiarczków, zachodzi wewnątrz kapsułki, a otrzymana warstwa zapobiega rozpuszczaniu się związków pośrednich polisiarczków w elektrolicie. Cały proces znacząco poprawia stabilność cykliczną ogniwa Li-S co udowodniła Nazar i współpr. [4, 31-32]. Rozwiązanie to umożliwia zastosowanie różnych tlenków metali przejściowych, jednak najbardziej obiecują-

cym wydaje się być tlenek manganu ze względu na jego dobre właściwości elektrochemiczne [15, 33]. Poniżej na rys. 4 przedstawiono schemat hipotetycznie zachodzącego procesu w otoczce z tlenku metalu.



Rysunek 4. Schemat kompozytu S-MO oraz procesu zachodzącego wewnątrz otoczki z tlenku metalu
 Figure 4. Scheme of a S-MO composite and processes occurring inside the metal oxide shell

Ciekawą propozycją zastosowania tlenków metali jest wytworzenie kompozytów S-TiO₂. Kompozyty te mogą być otrzymane w formie nanowłókien, nanocząsteczek, nanorurek czy też nanokul [34-35]. Cui i współpr. zastosowali tlenek tytanu jako materiał pokrywający powierzchnię siarki w formie struktury tzw. *york-shell* [36]. Wyniki badań okazały się być obiecujące osiągnięto bowiem początkową pojemność na poziomie 1030 mAh/g przy zastosowanej gęstości prądu 0,5 C oraz sprawność kolumbowską na poziomie 98,4% w ciągu 1000 cykli. Pozytywne parametry elektrochemiczne przypisuje się istnieniu wolnej przestrzeni w powłoce tlenku, która umożliwia siarce zmianę objętości. Uważa się, że zarówno hydrofilowe grupy Ti-O jak i powierzchniowe grupy hydroksylowe w TiO₂ wiążą się z anionami polisulfidkowymi. Li i współpr. [37] również podjął podobne badania, zespół ten otrzymał siarkę kapsułkowaną w otoczce z TiO_{2-x}. Katoda kompozytowa zawierająca otrzymany materiał osiągnęła pojemność 1100 mA/g oraz odwracalną pojemność właściwą na poziomie 890 mAh/g po 200 cyklach ładowania/wyładowania przy zastosowanym prądzie 0,2 C. Zespół ten wykazał również istnienie jonów Ti³⁺ które przyczyniły się do poprawy przewodnictwa elektrycznego. Kolejnym tlenkiem wykorzystywanym jako materiał nanostrukturalny do otrzymania kompozytu tlenek metalu – siarka jest tlenek manganu. Nazar i współpr. [4] opracowali kompozyt siarki typu *york-shell* otoczony przez MnO₂. Częsteczki siarki zostały całkowicie zamknięte w powłoce MnO₂, co stanowiło barierę dla dyfuzji. Zaproponowany przez zespół Nazar tlenek manganu dodatkowo posiada właściwości półprzewodnikowe dzięki czemu elektron może przedostać się przez powłokę tlenkową. Otrzymany materiał posiada

niski współczynnik zanikania pojemności wynoszący 0,048% na cykl. Końcowa pojemność w 800 cyklu wynosiła 480 mAh/g przy obciążeniu prądem 2 C. Podsumowując, nanostrukturalne tlenki metali są najczęściej stosowanymi związkami nieorganicznymi mającymi na celu zakotwiczenie polisiarczków w katodzie ogniwa Li-S. Nanostruktury te dają możliwość znacznej poprawy pracy ogniwa Li-S.

2.5. ANODA LITOWA

W klasycznej konfiguracji ogniwa litowo-siarkowego anodą jest metaliczny lit. Metal ten posiada najwyższą pojemność teoretyczną wynoszącą 3860 mAh/h oraz najniższy potencjał elektrochemiczny z materiałów możliwych do zastosowania. Stabilność anody warunkuje dobrą stabilność cykliczną ogniwa litowo-siarkowego.

Głównym problemem związanym z anodą litową jest powstawanie dendrytów na powierzchni litu podczas pracy ogniwa. Powodem zachodzenia tego procesu jest nierównomierne osadzanie się rozpuszczonego litu na powierzchni anody. Powstałe dendryty przyspieszają zachodzenie szkodliwych reakcji z elektrolitem powodujących korozję anody litowej oraz zużywanie elektrolitu. Dendryty mogą również doprowadzić do zwarcia ogniwa przebijając separator. Jednym z możliwych rozwiązań zniwelowania tego problemu jest zastosowanie warstwy pasywnej, warstwę tę można wytworzyć poprzez dodanie kationów metali przejściowych do elektrolitu, metalami tymi mogą być np.: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . Jednak niska przewodność jonowa elektrolitów oraz słaba stabilność mechaniczna większości ochronnych warstw powoduje, że interfeza często jest skuteczna jedynie przez kilkaset cykli przy stosunkowo niskiej gęstości prądu [38]. Kolejnym sposobem na poprawę właściwości anody jest zastosowanie kompozytu litu wraz z innymi materiałami takimi jak krzem, węgiel lub inne metale.


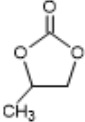
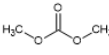
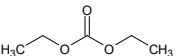
2.6. ELEKTROLITY

Cechą wspólną wszystkich rodzajów ogniw litowych (zarówno pierwotnych, jak i wtórnych), jest stosowanie elektrolitów opartych na polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, a więc takich, które nie posiadają w swojej strukturze kwasowych atomów wodoru, stąd nie są donorami wodoru w wiązaniach wodorowych. Wyróżnia to tę klasę ogniw od źródeł prądu opartych na elektrolitach wodnych (takich jak np. nikielowo-kadmowe, kwasowo-ołowiowe, etc.). Brak możliwości korzystania z rozpuszczalników wodnych w przypadku ogniw litowych wynika bezpośrednio z wysokiego napięcia pracy tych ogniw (powyżej 3 V), przy którym to napięciu następuje rozkład wody. Stosuje się więc elektrolity odporne na elektrochemiczne utlenianie do potencjału co najmniej 4,2 V (względem Li/Li^+),

natomiast w przypadku elektrochemicznej redukcji elektrolity te rozkładają się z utworzeniem stabilnej warstwy pasywnej na anodzie (ang. *solid electrolyte interphase*). W Tabeli 1 zestawiono typowe rozpuszczalniki stosowane w różnych typach ogniwach litowych.

Tabela 1. Zestawienie właściwości fizykochemicznych rozpuszczalników aprotycznych używanych w tradycyjnych ogniwach litowych

Table 1. Physico-chemical properties of aprotic electrolytes utilized in conventional lithium batteries

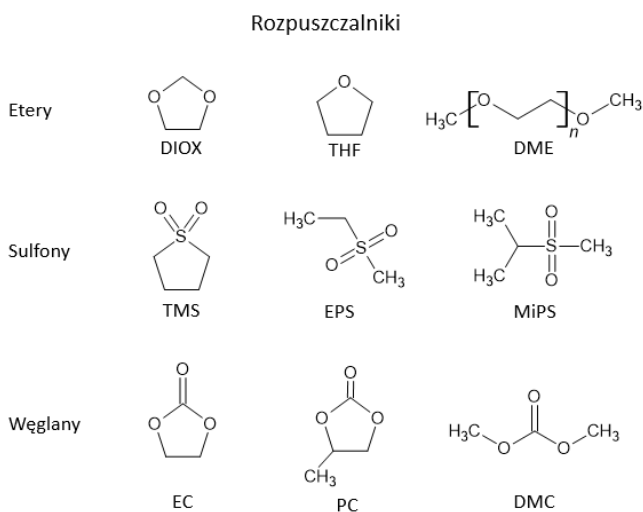
Rozpuszczalnik	Forma molekularna	Masa cząsteczkowa	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]	Przenikalność dielektryczna	Lepkość w 25°C [mPa*s]
EC		88,06	36,4	248	89,78	1,93
PC		102,09	-48,8	242	66,14	2,53
DMC		90,08	2,4	90	3,12	0,585
DEC		118,13	-43	126	2,82	0,748

Również w ogniwach Li-S elektrolity pełnią kluczową rolę, umożliwiając transport jonowy między elektrodami. Dobór odpowiednich rozpuszczalników oraz soli wpływa na prace baterii [39]. Jak już wspomniano, w ogniwach litowo-siarkowych dochodzi do spadku pojemności spowodowaną rozpuszczalnością polisulfidów w ciekłych elektrolitach. Rozpuszczalność polisulfidów prowadzi do korozji elektrody litowej, a także utraty materiału aktywnego, pozostałego na elektrodzie litowej. Najpopularniejszymi elektrolitami obecnie stosowanymi w ogniwach Li-S są elektrolity ciekłe.

Rys. 5 pokazuje struktury molekularne niektórych z częściej rozważanych rozpuszczalników organicznych o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach Li-S. Jak wspomniano wcześniej, najczęściej stosowanymi elektrolitami w tych ogniwach są roztwory soli litu w eterach oraz domieszką azotanu litu. Rozpuszczalniki eterowe są stabilne podczas pracy w ogniwach Li-S, posiadają niską lepkość, dobre przewodnictwo jonowe, a także wysoką stabilność elektrochemiczną.

W pracach naukowych, autorzy stosują różne kombinacje rozpuszczalników. Najczęściej są nimi mieszaniny związków eterowych: 1,2-dimetyksyetan (DME), 1,3-dioksolan (DOL) oraz eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego (TEGDME) [40]. Główną zaletą elektrolitów bazujących na rozpuszczalnikach eterowych jest wysokie wykorzystanie siarki. Jednocześnie jednak związki te zwiększają problem redox shuttle z powodu nadmiernego rozpuszczania długołańcuchowych polisiarczków litu, co finalnie prowadzi do zmniejszenia stabilności cyklicznej ogniwa. Związki te są wysoce lotne co również stanowi wadę w konstruowaniu ogniwa zawierającego elektrolit bazujący na związkach eterowych [41].

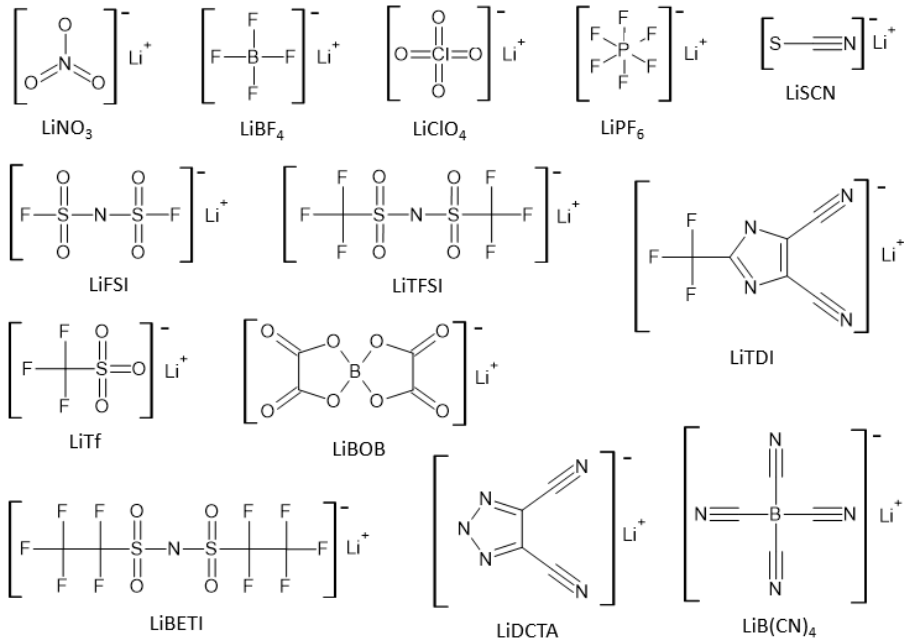
Drugą grupą związków mogącą stanowić rozpuszczalniki elektrolitów w ogniwach litowo-siarkowych są sulfony. Jednym z najpopularniejszych jest sulfon etylometylowy (EMS) zapewniający wysoką odporność na utlenianie przy wysokich napięciach pracy ogniwa oraz niską lepkość, najczęściej stosowany jest on wraz z solami LiPF_6 oraz LiTFSI [41]. Węglały organiczne, pomimo iż rozważane w licznych pracach naukowych, nie znajdują raczej zastosowania w ogniwach Li-S z powodu wspomnianej wcześniej nadmiernej reaktywności.



Rysunek 5. Rozpuszczalniki organiczne najczęściej wykorzystywane w elektrolitach w ogniwach Li-S [41]
Figure 5. Organic solvents most frequently applied in Li-S cell electrolytes [41]

W literaturze można spotkać doniesienia o wielu rodzajach soli litu stosowanych w ogniwach Li-S (niektóre z takich soli pokazano na rys. 6), jednak wydaje się, że największy potencjał praktycznego zastosowania mają sole z rozbudowanym anionem typu LiTFSI lub LiFSI .

Sole litu



Rysunek 6. Sole litu najczęściej wykorzystywane w elektrolitach w ogniwach Li-S [41]

Figure 6. Lithium salts most frequently applied in Li-S cell electrolytes [41]

Oprócz rozpuszczalnika oraz soli litu często stosowane są dodatki poprawiające właściwości elektrolitu czy też zmniejszające szanse na degradację anody podczas pracy ogniwa. Azotan litu jest najczęściej obecny w składzie elektrolitu, ponieważ znacząco wpływa on na wydajność pracy ogniwa, dzięki utworzeniu warstwy pasywacyjnej Li_xNO_y oraz Li_xSO_y na anodzie litowej. Warstwa ta zapobiega redukcji polisiarczków na anodzie litowej zwiększając sprawność kolumbowską ogniwa. Jednocześnie należy pamiętać, że LiNO_3 jest nieodwracalnie redukowany na katodzie poniżej 1,6 V, co negatywnie wpływa na pojemność i odwracalność ogniwa. Kolejnym dodatkiem do elektrolitu mogą być same polisiarczki, gdyż ich obecność może zmniejszać rozpuszczalność polisiarczków pochodzących z katody [41].

3. PROBLEMY I WYZWANIA ZWIĄZANE Z ROZWOJEM OGNIW Li-S

Ogniwa litowo-siarkowe pomimo postępujących prac nie są skomercjalizowane, rozwój technologii baterii Li-S ciągle napotyka na poważne problemy. Ogniwa Li-S już dziś osiągają gęstość energii na poziomie 160-350

Wh/kg, jednak wykorzystanie tej energii możliwe jest jedynie w urządzeniach o niskich poborach mocy oraz nie wymagających dużej żywotności cyklicznej [5].

Poniżej dokonano krótkiej analizy głównych problemów związanych z technologią ogniw litowo-siarkowych. Pierwszym problemem związanym z katodą siarkową jest nieprzewodzący charakter siarki. Siarka elementarna oraz produkt wyładowania Li_2S mają charakter izolacyjny w kwestii transportu elektronów i jonów. Trudno jest osiągnąć teoretyczną wydajność. W materiale katody, nawet po kilku cyklach ładowania i wyładowania, pozostaje nieprzereagowana siarka elementarna. Rozwiązaniem tego problemu jest dodatek przewodzących materiałów katodowych w celu związania przewodności podczas procesu ładowania i wyładowania ogniwa [13, 32]. Kolejnym problemem przed jakim stoi świat nauki, również związany z katodą siarkową, jest łatwe rozpuszczanie produktów pośrednich reakcji. Polisiarczki powstałe w procesie wyładowania ogniwa rozpuszczają się w większości elektrolitów organicznych. Skutkuje to niską wydajnością kulombowską, szybkim spadkiem pojemności oraz samowyładowaniem ogniwa. Pod wpływem różnicy stężeń oraz pola elektrycznego rozpuszczony polisiarczek migruje z katody do anody litowej. Zjawisko to nosi nazwę efektu *redox shuttle*. Efekt ten powoduje rozpuszczanie i osadzanie się polisiarczków na elektrodzie litowej oraz nierównomierny rozkład siarki zwiększając tym samym impedancję oraz polaryzację. Rozpuszczanie polisiarczków jest problemem, ale jednocześnie jest konieczne do poprawnego wykorzystania siarki jako materiału katodowego. Proces ten wymaga jednak kontroli, aby osiągnąć możliwie najlepszą równowagę między stopniem wykorzystania materiałów aktywnych, a stabilnością cykliczną ogniwa [13, 42]. Ważnym czynnikiem wpływającym na pracę ogniwa Li-S, jest także efekt objętościowy elektrody siarkowej. Gęstość siarki elementarnej wynosi $2,03 \text{ g/cm}^3$ i jest wyższa niż Li_2S $1,66 \text{ g/cm}^3$. W procesie rozładowania konwersja S do Li_2S powoduje znaczne zwiększenie objętości – o blisko 80%. Proces cykliczności i związana z nią wielokrotna zmiana objętości prowadzi do degradacji struktury katody, utraty kontaktu między materiałem aktywnym a kolektorem prądowym, przez co dalsza kontynuacja reakcji elektrochemicznej jest znacznie utrudniona. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie materiałów porowatych, co prowadzi do zmniejszenia gęstości energii na jednostkę objętości [43-44]. Czynnikiem hamującym komercjalizację ogniwa litowo-siarkowego związanego z anodą litową jest wzrost dendrytów. Metaliczny lit jest dobrym materiałem anodowym do ogniw o wysokiej gęstości energii ze względu na niską gęstość $0,59 \text{ g/cm}^3$ oraz niski potencjał elektrochemiczny $-3,04 \text{ V}$ wśród wszystkich pierwiastków metalicznych. Metaliczny lit cechuje się wysoką pojemnością teoretyczną sięgającą 3860 mAh/g . Jednak gęstość prądu oraz osadzanie się metalicznego litu nie są jednorodne w procesie ładowania/wyładowania ogniwa.

Jest to powodem powstawania preferowanych miejsc do osadzania litu, co skutkuje tworzeniem dendrytów, które po przebicciu separatora przyczyniają się do zwarcia baterii [45]. Problemem może okazać się także fakt, przeniesienia się polisiarczku litu od strony anody, który następnie może nieodwracalnie reagować z metalicznym litem tworząc nieprzewodzącą warstwę pasywacyjną Li_2S . Jest to poważnym zagrożeniem dla materiału anodowego [13].

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy dokonano przeglądu mechanizmów procesów elektrochemicznych zachodzących w ogniwie litowo-siarkowym z elektrolitem organicznym. Omówiono również budowę i aktualne trendy badawcze w zakresie materiałów stosowanych w tych przyszłościowych źródłach prądu. Przemiany elektrochemiczne obejmujące siarkę i jej związki w elektrolitach organicznych są obecnie przedmiotem intensywnych badań i dalekie są wciąż od pełnego wyjaśnienia. Z punktu widzenia czysto praktycznego, nadal nierozwiązane pozostają pewne ograniczenia wynikające wprost ze złożoności omawianych tu procesów elektrochemicznych, które są dalece bardziej skomplikowane od tych, z którymi mamy do czynienia w przypadku dojrzałych obecnie technologii Li-ion. Opanowanie tych trudności stworzy podstawy do szerokiej komercjalizacji baterii Li-S, które w przyszłości mogą spowodować duży jakościowy skok w parametrach użytkowych baterii do zastosowań mobilnych.

PODZIĘKOWANIA

Praca została sfinansowana w ramach Programu Doktorat Wdrożeniowy Ministerstwa Edukacji i Nauki realizowanego w latach 2021-2025 (Umowa nr DWD/5/0241/2021 z dnia 01.02.2022)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Q. Long, C. Wei-Min, W. Zhao-Hui, S. Qing-Guo, L. Xiang, Y. Li-Xia, H. Xian-Luo, Z. Wu-Xing, H. Yun-Hui, *Advanced Materials*, 2012, **24**, 2047.
- [2] G. Yeqian, J. Han, F. Kun, Z. Changhuan, Z. Jiandeng, C. Chen, L. Yao, Q. Yiping, Z. Xiangwu, *Journal of Power Sources*, 2014, **272**, 860.
- [3] A. Barre, B. Deguilhelm, S. Grolleau, M. Gerard, F. Suard, D. Riu, *Journal of Power Sources*, 2013, **241**, 680.
- [4] X. Liang, L.F. Nazar, *ACS NANO*, 2016, **10**, 4192.
- [5] A. Fotouhi, D. J. Auger, L. O'Neill, T. Cleaver, S. Walus, *Energies*, 2017, **10**, 1937.
- [6] X. Ji, L.F. Nazar, 2010, **20**, 9821.
- [7] A. Kawase, S. Shirai, Y. Yamoto, R. Arakawa et T. Takata, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 9344.

- [8] H. Yamin et E. Peled, «Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell,» *Journal of Power Sources*, vol. 9, pp. 281-287, 1983.
- [9] C. Sang-Eun, K. Ki-Seok, C. Ji-Hoon, K. Sun-Wook, C. Eog-Yong, K. Hee-Tak, 2003, **150**, A800.
- [10] X. Tang, Z. Xu, Z. Sun, J. Zhou, X. Wu, H. Lin, J. Rong, S. Zhuo, F. Li, *Energy Technology*, 2019, **7**, 112.
- [11] D. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, H. Cheng, I. Gentle, G. Lu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **33**, 9382.
- [12] T. Zhang, M. Marinescu, S. Walus, P. Kovalcik, G. Offer, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, **165**, 6001.
- [13] L. Yang, Q. Li, Y. Wang, Y. Chen, X. Guo, Z. Wu, G. Chen, B. Zhong, W. Xiang, Y. Zhong, *Ionics*, 2020, **26**, 5299.
- [14] D. Marmorstein, T. Yu, K. Striebel, F. McLarnon, J. Hou, E. Cairns, *Journal of Power Source*, 2000, **89**, 219.
- [15] F. Li, Q. Liu, J. Hu, Y. Feng, P. He, J. Ma, *Nanoscale*, 2019, **11**, 15439.
- [16] J. Shim, K. Striebel, E. Cairns, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**, A1321.
- [17] R. Rauh, K. Abraham, G. Pearson, J. Surprenant, S. Brummer, *Journal of The Electrochemical Society*, 1979, **126**, 523.
- [18] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, Y. Li, *Electrochemistry Communications*, 2002, **4**, 499.
- [19] P. Półrołniczak et A. Świątkowski, *Przemysł Chemiczny*, 2017, **96**, 1280.
- [20] B. Zhang, X. Qin, R. G. Li, X. P. Gao, *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**, 1531.
- [21] H. Li, Y. Chen, Q. Jin, W. Xiang, W. Zhong, X. Guo, B. Wang, *Green Energy & Environment*, 2021, **6**, 5006.
- [22] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, X. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J. G. Zhang, B. Schwener, J. Liu, *Journal of Material Chemistry*, 2021, **21**, 16603.
- [23] P. Półrołniczak, K. Wasinski, M. Walkowiak, *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, **10**, 9370.
- [24] P. Półrołniczak, P. Nowicki, K. Wasiński, R. Pietrzak, M. Walkowiak, *Solid State Ionics*, 2016, **111**, 59.
- [25] P. Półrołniczak, D. Kasprzak, J. Kaźmierczak-Rażna, M. Walkowiak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Syntetic Metals*, 2020, **261**, 116305.
- [26] J. Song, T. Xu, M. L. Gordin, O. Zhu, D. Lv, Y.B. Jiang, B. Chen, Y. Duan, D. Wang, *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 1243.
- [27] X. Liu, J. Q. Huang, Q. Zhang et L. Mai, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1.
- [28] L. F. Nazar, S. Evers, T. Yim, *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, **116**, 19653.
- [29] C. Yuan, S. Zhu, H. Cao, J. Lin, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 1.
- [30] X. Liang, C. Y. Kwok, F. Lodi-Marzano, Q. Pang, M. Cuisinier, H. Huang, C.J. Hart, D. Houtarde, K. Kaup, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, L.F. Nazar, *Advanced Energy Materials*, 2015, **6**, 1501636.
- [31] Z. Li, J. Zhang, X. Lou, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, **54**, 12886.
- [32] X. Ji, K. Tae, L.F. Nazar, *Nature*, 2009, **8**, 500.

- [33] L. Ni, Z. Wu, G. Zhao, C. Sun, C. Zhou, X. Gong, G. Diao, *Advanced Science News*, 2017, **13**, 1.
- [34] J. Li, B. Ding, G. Xu, L. Huo, X. Zhang, C. Yuam, *Nanoscale*, 2013, **5**, 5743.
- [35] K. Xie, Y. Han, W. Wei, H. Yu, C. Zhang, J. Wang, W. Lu, B. Wei, *Royal Society of Chemistry*, 2015, **5**, 77348.
- [36] Z. Seh, W. Li, J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. McDowell, P. Hsu, Y. Cui, *Nature Communications*, 2013, **4**, 1.
- [37] Z. Liang, G. Zheng, W. Li, Z. Seh, H. Yao, K. Yan, D. Kong, Y. Cui, *ACS Nano*, 2014, **8**, 5249.
- [38] X. Liang, Q. Pang, I. Kochetkov, M. S. Sempere, H. Huang, X. Sun, L. Nazar, *Nature Energy*, 2017, **2**, 117119.
- [39] S. Zhang, *Energies*, 2012, **12**, 5190.
- [40] K. Siczek, *Akumulatory z siarkowymi katodami*, Łódź, Politechnika Łódzka, 2017.
- [41] L. Borchardt, M. Oschatz et S. Kaskel, *Chemistry A European Journal*, 2016, **22**, 7324.
- [42] S. Evers, L.F. Nazar, *Accounts of Chemical Research*, 2012, **46**, 1135.
- [43] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H. Cheng, *Nano Energy*, 2011, **11**, 356.
- [44] F. Li, M.R. Kaiser, J. Ma, Z. Guo, H. Liu, J. Wang, «*Energy Storage Materials*, 2018, **13**, 312.
- [45] H. Wu, D. Zhuo, D. Kong, Y. Cui, *Nature Communications*, 2014, **5**, 1.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 maja 2022 r.