

Sander Høiem

Fordeler og ulemper med litium-svovel batterier for en bærekraftig framtid

Bacheloroppgave i MLREAL

Veileder: Nils Peter Wagner

April 2023



Sander Høiem

Fordeler og ulemper med litium-svovel batterier for en bærekraftig framtid

Bacheloroppgave i MLREAL
Veileder: Nils Peter Wagner
April 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for kjemi



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

Fordeler og ulemper med litium-svovel batterier for en bærekraftig framtid

Tema: Funksjonelle materialer for en bærekraftig framtid

KJ2900: Bachelorprosjekt i kjemi

Veileder: Nils Peter Wagner

Sander Høiem



Kunnskap for en bedre verden

Norges teknisk-naturvitenskapelig universitet

Institutt for kjemi

28. april 2023

Sammendrag

Litium-svovel batterier er et type batteri som har vekket stor interesse på grunn av dens høye spesifikke kapasitet. Det er derimot en del utfordringer assosiert med teknologien som en shuttle effekt, dendrittdannelse, volumekspansjon og svovels dårlige ledningsevne. Disse fører til selvutladning, redusert kapasitet og faremomenter som må fikses før batteriene kan bli brukt kommersielt. Disse blir alle diskutert i denne bacheloroppgaven sammen med noen potensielle løsninger.

Abstract

Lithium-sulphur batteries is a type of battery that has gained a lot of traction due to its high specific capacity. There are however quite a few challenges associated with the technology such as a shuttle effect, dendrite growth, volume expansion and sulphur's low conductive skills. These lead to self-discharge, reduced capacity and risk of use, and must be fixed before the batteries can be used commercially. These are all discussed in this bachelor assignment along with some potential solutions.

Innhold

1 Innledning	4
2 Teori	5
2.1 Batterier	5
2.2 Litium-ion batteri (LIB)	6
2.3 Litium-svovel batteri (LSB)	9
2.3.1 SEI og dendrittdannelse	10
2.3.2 Shuttle effekt	11
2.4 Solid state batteri (SSB)	13
3 Diskusjon	13
4 Konklusjon	18
Referanser	19

1 Innledning

De siste årene har det vært stort fokus på produksjon av batterier, og mye av grunnen til dette er en større etterspørsel for bærbarhet. Altså det å kunne frakte, ta med seg og bruke elektriske apparater utenfor hjemmet sitt. Dette har lagt grunnlaget for enda en post hvor mye CO₂ utslipp kan skje. Det kreves ofte mye energi for å hente ut materialene man bruker for å lage batterier, og det dannes ofte avfallsstoffer eller biprodukt under produksjonen. Hvordan disse blir håndtert varierer veldig og det er ofte land med dårlige arbeidsvilkår som henter ut mineralene. Dette gjelder spesielt kobolt som er et viktig stoff i litium-ion batterier, hvor hele 60% av all koboltproduksjon skjer i den demokratiske republikken av Kongo^[1]. Batterier varer heller ikke for alltid, og det er stor forskjell i hvor resirkulerbare batterier er. Det er derfor viktig å forske videre på hvordan vi kan produsere batterier som er mer bærekraftige.

For øyeblikket er batterimarkedet dominert av litium-ion teknologi, og finnes i alt fra mobiltelefoner til elektriske kjøretøy. Dette er fordi et litium-ion batteri (LIB) har høy spesifikk energi, høy energitetthet og lav selvutladning^[2]. Det er derimot flere ulemper assosiert med et LIB: at materialene brukt for å lage de produseres av land med dårlige arbeidsvilkår, at batteriene er vanskelige å gjenvinne og at de koster mye å produsere^[1;3]. Alle disse diskuteres senere, og da hovedsakelig i lys av en ny type batteri kalt litium-svovel batteri (LSB). Slike batterier har egentlig eksistert helt siden 1960-tallet, men har vært lite forsket på til nå. I det siste har interessen for denne teknologien økt siden mange mener litium-svovel batterier har potensialet for å bli en av fremtidens batterityper som kan imøtekomme vårt økende energibehov^[4;5].

Denne bacheloroppgaven kommer til å forklare hva et LSB er, kjemien bak batterier, hvorfor det er så stor interesse i utviklingen av LSB, og hvilke fordeler og ulemper denne batteritypen står overfor før den kan bli kommersielt brukt. Mer spesifikt kommer oppgaven til å besvare problemstillingen:

Hvilke utfordringer står Li-S batterier overfor før de kan bli kommersielt brukt?

Det har ikke blitt gjort så mye forskning på LSBer før i nyere tid, hvor det nå sees en eksponentiell vekst av antall artikler som lages på fagfeltet^[6]. Mekanikkene som lenge har forhindret teknologien fra å bli kommersielt brukt blir endelig undersøkt, men er langt fra fullstendig. Oppgaven tar derfor utgangspunkt i noen av utviklingene som har skjedd nylig og baserer seg på forståelsen vi har om utfordringene nå.

2 Teori

2.1 Batterier

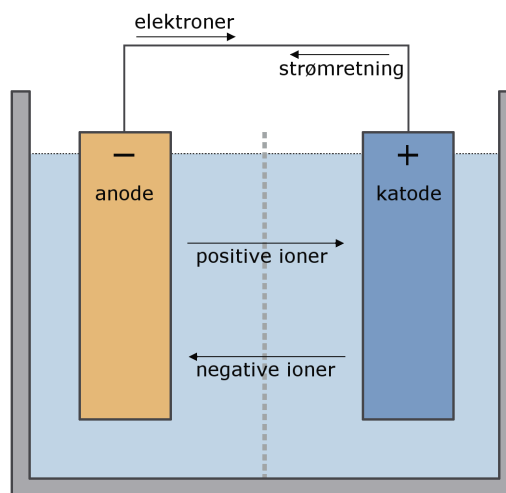
Et batteri er en elektrokjemisk celle som omdanner kjemisk energi til elektrisk energi^[7]. Dette gjøres ved å koble to kjemiske stoffer sammen for å få en redoksreaksjon til å skje. For å forstå metodikken bak batterier er det naturlig å først beskrive hvordan en elektrokjemisk celle er bygd opp. En elektrokjemisk celle som har som formål å generere elektrisk strøm kalles et galvanisk element, mens celler man tilfører strøm for å få en reaksjon til å skje kalles elektrolyseceller^[8;9]. Batterier er hovedsakelig galvaniske elementer, men gjenoppladbare batterier (sekundære batterier) vil også virke som elektrolyseceller.

Et galvanisk element består av to elektroder som er koblet sammen via en ledning. Elektrodene består av ulike stoffer hvor det ene stoffet har et større reduksjonspotensial enn det andre. Dette får stoffet med høyest reduksjonspotensial til å bli redusert til fordel for det andre, som blir oksidert i stedet. En reduksjon er kort sagt opptak av elektroner, mens en oksidasjon gir fra seg elektroner. Elektroden hvor en oksidasjonsreaksjon skjer kalles for anode og vil bli negativt ladet på grunn av alle elektronene som frigis. Elektroden hvor reduksjonsreaksjonen skjer kalles for katode og vil skape en positiv spenning siden den tar opp elektroner. For å motvirke denne spenningsforskjellen har elektronene på anoden lyst til å bevege seg gjennom den ytre ledningen mot katoden^[10]. Det har derfor blitt dannet en elektrisk strøm gjennom ledningen siden elektrisitet er det samme som ladning i bevegelse.

Denne bevegelsen av elektroner vil derimot ikke skje med mindre det er laget en fullstendig lukket krets. Dette gjøres ved å senke elektrodene ned i en elektrolytt hvor ioner kan bevege seg fritt. Dette gjør det mulig å beholde en ladningsbalanse av ioner ved å ha anioner bevege seg fra katoden til anoden og/eller kationer fra anoden til katoden^[10]. Grunnen til at det dannes en ionisk ubalanse til å begynne med er at oksidasjonen av anoden vil friggi elektroner som gir opphav til kationer. Selv hvis det som oksideres er en ion, vil ionene få en høyere positiv ladning siden de har gitt fra seg enda flere elektroner. På katoden skjer det motsatte og det blir flere anioner, færre kationer, eller en lavere ladning totalt sett. Dette fordi det har blitt tilført flere elektroner. Det har blitt dannet en lukket krets ved at ladninger også beveger seg gjennom elektrolytten.

Figur 1 viser hvordan et galvanisk element er bygd opp. Legg merke til at elektrolytten fysisk adskiller de to elektrodene fra hverandre. Dette er viktig siden det tvinger

elektronene til å gå gjennom ledningen. Ved å ta vekk den elektriske lederen som sammenkobler de to elektrodene kan man dermed bryte den elektriske kretsen og med det de spontane reaksjonene som skjer under utladning. Man kan altså putte utladningen på pause og bare gjøre om den kjemiske energien til elektrisk energi når det ønskes. Det er prinsippet bak batterier. Det er i tillegg en semipermeabel membran eller skillevegg mellom hver elektrode, vist som en stiplet linje på bildet, som holder hver halvcelle sitt miljø adskilt. Dette skaper en ladningsforskjell mellom hver halvcelle, som gir opphav til en bevegelse av ioner gjennom membranen. Det kan også brukes en saltbro, men dette vil være mindre ønskelig under en batteriapplikasjon.

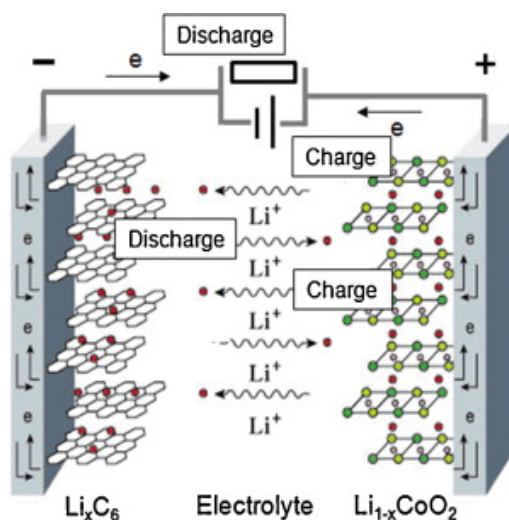


Figur 1: Illustrasjon av et galvanisk element. Laget i GIMP med inspirasjon fra SNL^[7].

Primære batterier er batterier som kun kan brukes en gang. Når de har blitt utladet er de ferdige. Sekundære batterier, derimot, er batterier som kan lades opp igjen. Disse batteriene har reversible elektrokjemiske celler, som betyr at redoksreaksjonen som skjer under utladning kan reverseres ved å tilføre elektrisitet i motsatt retning. Altså lagre den elektriske energien som kjemisk energi. Dette kalles for elektrolyse og gjør det mulig å bruke batteriet på nytt^[11].

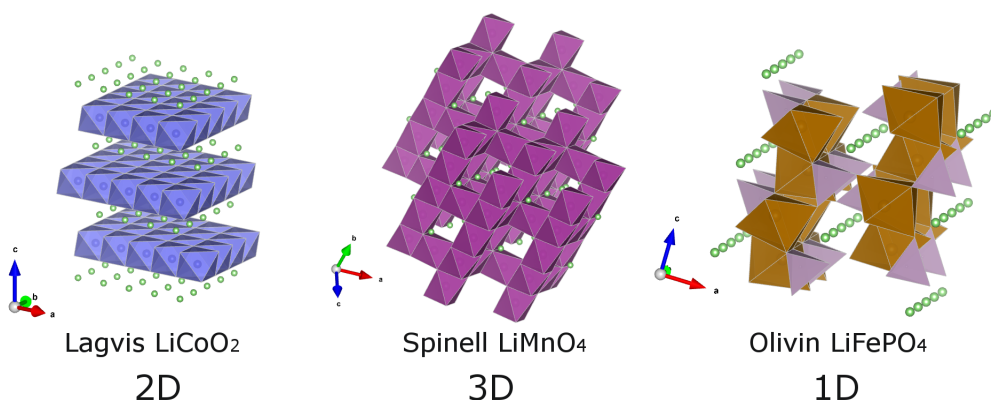
2.2 Litium-ion batteri (LIB)

Figur 2 viser et Li-ion batteri. I et LIB beveger litium-ioner seg mellom to elektroder som litium-ionene kan interkalere seg i^[12]. Anoden er laget av et elektrisk ledende karbonmateriale, som regel grafitt, som kan holde på litium atomer i strukturen sin^[10]. Under utladning vil Li bli oksidert til Li^+ og gi fra seg e^- . Katoden kan være et lagdelt oksid (LiMO_2), en spinell (LiM_2O_4) eller et fosfat (LiMPO_4) hvor M er et d-metall. Typiske d-metall som blir brukt er Co, Ni, Mn og Fe^[12].



Figur 2: Illustrasjon av et litium-ion batteri. Bildet er under en Creative Commons lisens og gjengitt fra Hausbrand et al.^[12] sin artikkel. Copyright 2015, Elsevier B.V.

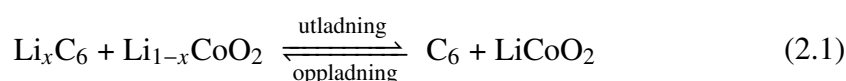
Li-ion transporten gjennom de ulike katodematerialene er derimot ulik. Det er en 2D Li-ion transport gjennom LiCoO_2 på grunn av den lagvise strukturen^[13], 3D transport gjennom den åpne spinell strukturen til LiMn_2O_4 ^[14], og 1D transport gjennom olivin strukturen til LiFePO_4 på grunn av dens rettlinjede transportveier^[15]. Figur 3 viser strukturen til de tre katodematerialene, og gjør det lettere å visualisere Li-ion transportens dimensjonalitet. Styrkene til de ulike transport mekanismene vil ikke diskuteres i denne oppgaven, men blir nevnt for å belyse at litium-ion transport vil variere avhengig av katodematerialet.



Figur 3: Illustrasjon av tre ulike katodematerialer for Li-ion batterier. Dataen er hentet fra Materials Project for LiCoO_2 (mp-22526)^[16], LiMn_2O_4 (mp-25015)^[17] og LiFePO_4 (mp-19017)^[18]. Databasen brukt er v2022.10.28. Strukturene er vist i VESTA med inspirasjon fra Julien et al.^[19]

For å beskrive Figur 2 i større detalj, vil litium atomer som er interkalert mellom lag

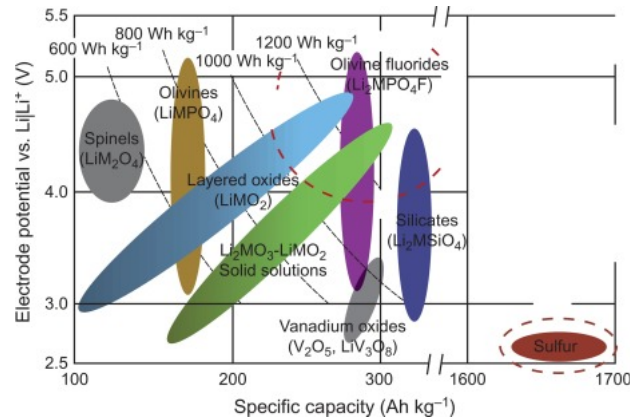
av grafitt bli oksidert til litium-ioner under utladning. Disse vil så diffundere gjennom elektrolytten over til CoO_2 katoden og bli tatt opp i dens struktur. Dette skaper en elektrisk strøm gjennom den ytre ledningen som går til katoden. Elektronene blir brukt til å redusere katodematerialet slik at LiMnO_2 blir dannet. Under oppladning vil den motsatte reaksjonen skje. Litium-ionene vil altså forlate d-metall oksidet og diffundere til grafitt elektroden for å bli redusert tilbake til litium atomer. Reaksjonene som skjer kan beskrives med Ligning 2.1^[12].



Siden batteriet kan lades og brukes om igjen er LIB et sekundært batteri. Litium er svært reaktivt grunnet sitt svært negative reduksjonspotensial, så vandige løsninger kan ikke benyttes som elektrolytt. Det er fordi vann kan reduseres til hydrogengass og hydroksid av sterke reduksjonsmidler. Ofte blir det derfor brukt et organisk løsningsmiddel med salter løst opp i seg i stedet^[10]. På grunn av reduksjonspotensialet sitt gir litium også opphav til store cellepotensial (ca. 4 V med LiCoO_2)^[19], som gjør batteritypen svært attraktiv.

Litium er også et svært lett metall på bare 6,941 g/mol som gjør det godt egnet til bil, mobil og laptop applikasjoner. Litium-ion batterier kan også gjenopplades flere hundre ganger uten nedbrytning eller signifikante kapasitet tap^[10]. Et problem Li-ion batterier derimot står overfor er funksjonalitet ved lave temperaturer. Det er for eksempel observert litium flaking på katoden under utladning og dendrittdannelse under oppladning på grunn av lav temperatur^[3]. Disse er med på å redusere kapasiteten til batteriet og er spesielt viktig for elbiler siden temperaturen ute kan være ganske lav. Det er derimot observert at karbon coating av anoden forhindrer aktive seter og øker dermed både effektiviteten og sikkerheten rundt LIBer.

LIB blir som sagt mest brukt i dag og kan bestå av en rekke ulike katodematerialer. Li-S batterier er spekulert til å være det neste store på grunn av svovels høye spesifikke kapasitet. Figur 4 viser ulike katodematerialers elektrodepotensial og spesifikke kapasitet. De ulike saltstrukturene nevnt tidligere har alle ganske liknende kapasitet, mens svovel er eksemplarisk når det kommer til kapasitet i forhold til dens vekt. Dette er perfekt for bil og romfart hvor man ønsker lette batterier som kan holde på mye energi slik at man kan kjøre langt uten å lade.



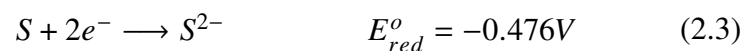
Figur 4: Grafisk framstilling over ulike katodematerialer i Li-baserte batterier og hvordan de presterer med tanke på spenning og kapasitet. Gjengitt med tillatelse fra Kurzweil^[4]. Copyright 2015, Woodhead Publishing.

2.3 Litium-svovel batteri (LSB)

Et Li-S batteri (LSB) er et eksempel på et litium metall batteri (LMB) siden Li blir brukt som anodematerialer. Halvreaksjonen som skjer ved anoden er vist i Ligning 2.2.



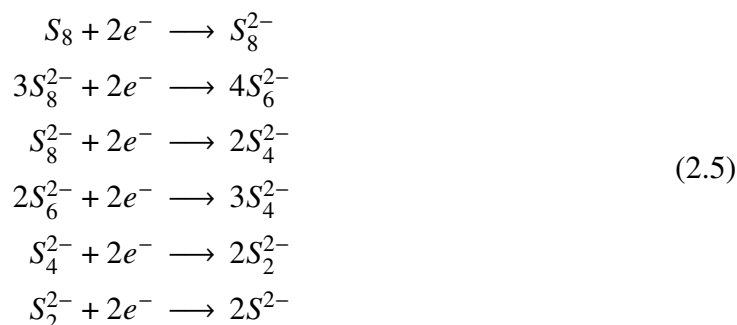
Det at det blir brukt litium metall som anode er felles for alle LSBer, mens katodematerialet varierer. Felles for alle er derimot at svovel blir brukt som oksidasjonsmiddel. Svovel kan bli beskrevet å reduseres etter Ligning 2.3^[4].



Totalreaksjonen er dermed kjent og vist i Ligning 2.4.

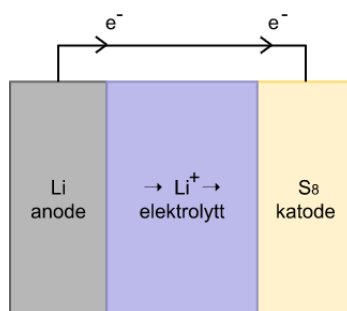


Dette er derimot en forenkling av virkeligheten siden elementær svovel ikke finnes som S , men som S_8 . I prinsippet skjer den samme reduksjonen, men gjennom flere trinn som gjør den litt mer komplisert. En godt akseptert reaksjonsmekanikk for hvordan S_8 reduseres i flere trinn av litium til S^{2-} er beskrevet i Ligning 2.5^[4;20].



Reaksjonene over er regnet ut teoretisk ut i fra en tanke om at svovel ønsker et partall antall atomer. Slik er det ikke nødvendigvis i praksis. Kawase et al.^[21] fant ut gjennom analytiske studier at reduksjonen av svovel kan beskrives i 4 trinn. Det første går ut på at S_8 blir redusert til Li_2S_x hvor $x \in [4, 8]$. Videre blir kjedene redusert til $x \in [2, 3]$. Steg tre reduserer S_3^{2-} til S_2^{2-} , og det siste steget reduserer S_2^{2-} til S^{2-} .

Figur 5 viser hvordan et Li-S batteri kan være bygd opp. Anoden består av rent litium metall og vil oksideres til Li^+ . Litium-ionene vil så diffundere gjennom elektrolytten mot katoden. På katoden vil som sagt en rekke reduksjonsreaksjoner av svovel skje. Dette danner sulfid anioner som litium kationene kan binde seg til. Dette skjer under utladning som betyr at det dannes en elektrisk strøm. Batteriet kan så lades opp igjen, men dette står overfor et par utfordringer som blir belyst under. Det er grunnen til at litium metall batterier historisk sett har vært primær batterier^[7].

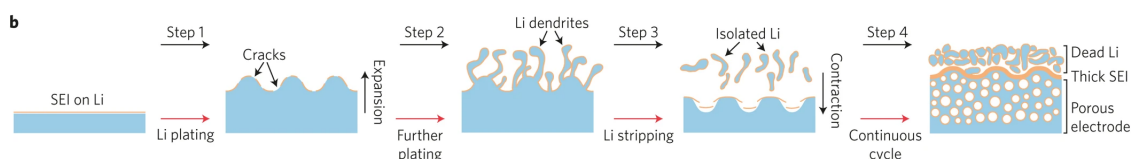


Figur 5: Illustrasjon av et litium-svovel batteri under utladning. Bildet er laget selv.

2.3.1 SEI og dendrittdannelse

For å lade opp batteriet igjen tilføres det elektrisk strøm i motsatt retning, altså fra katoden til anoden. Dette tvinger litium metallet til å bli en katode i stedet for en anode, og svovel en anode. Litium kationene blir så løsrevet fra sulfidene, som blir oksidert tilbake til elementært svovel. Litium kationene går tilbake til det som pleide å være anoden får å bli redusert tilbake til litium metall. Dette er en av de største

utfordringene teknologien står overfor siden nukleeringen av litium kan danne dendritter^[22]. Dendritter er kort sagt en uønsket utvekst på elektroden. Disse kan så falle eller knekke av, og gir opphav til “dødt litium metall”. Det blir referert til som dødt siden det ikke er tilkoblet anoden og vil derfor ikke kunne bli oksidert^[23]. Noe av batteriets energikapasitet har derfor blitt mistet. Figur 6 viser hvordan slike dendritter kan se ut og dannes. Som regel er slike utvekster forårsaket av at det er lettere å nukleere et spesielt sted, for eksempel hvor det er hull i et beskyttelseslag^[23].



Figur 6: Illustrasjon av dendritter på litium metall. Bildet er gjengitt med tillatelse fra Nature Nanotech^[23]. Copyright 2017, Nature Publishing Group.

Siden litium er et såpass sterkt reduksjonsmiddel vil de fleste elektrolytter reagere med anoden. Det vil derfor lages et spontant passiveringslag utenpå litium metallet som beskytter den mot videre korrosjon. Dette kalles for et Solid Electrolyte Interphase (SEI). Det er spesielt organiske løsningsmidler i elektrolytten som blir redusert og danner SEI^[20]. 1,2-dimetoksyetan (DME) og 1,3-dioksolan (DOL) er eksempler på populære organiske løsningsmidler brukt i Li-S batterier^[24]. Beskyttelseslaget er mekanisk svakt og vil ofte vokse uhomogenisk^[25]. Under opplading vil litium elektroden vokse og få en volumekspansjon. Dette kan skape hull i beskyttelseslaget og derfor være en kilde til dendrittdannelse. Dendritter er uønsket både fordi de kan falle av og minke kapasiteten, men også fordi de kan bli så store at de kan penetrere og lage hull i separatorene som holder halvcellene adskilt og forhindrer kortslutning^[20].

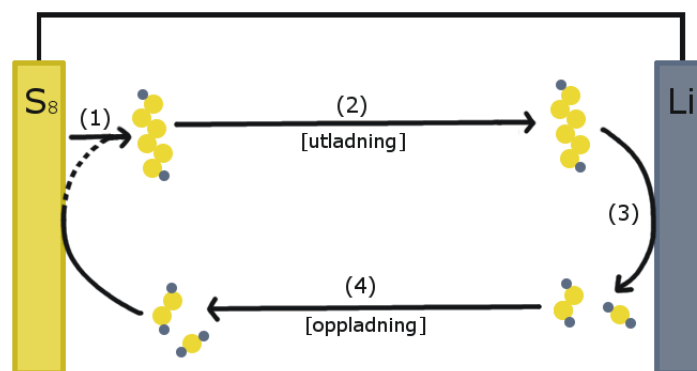
2.3.2 Shuttle effekt

Under utlading vil S_8 reduseres til Li_2S/Li_2S_2 på katoden gjennom en rekke mellomprodukter. De første mellomproduktene som blir laget er langkjedede litium polysulfider (LiPS) og er lettløselige i eter som DME og DOL^[21;26]. Dette gjør det mulig for høy ordens LiPS å forlate katoden og løse seg opp i elektrolytten. Med høy ordens LiPS menes det Li_2S_x $4 \leq x \leq 8$, og da spesielt Li_2S_x $6 \leq x \leq 8$. De vil så bevege seg med konsentrasjonsgradienten, og siden det er en større konsentrasjon av LiPS ved katoden enn anoden, vil de diffundere over mot anoden^[27]. Når de kommer i kontakt med anoden vil de selvutlades gjennom en direkte redoksreaksjon med litium metallet til Li_2S/Li_2S_2 . De kort-kjedede litium polysulfidene som blir laget er ikke løselige i

elektrolytten og vil derfor legge seg som et lag på anoden. Siden noe svovel og litium har gått bort i shuttle effekten får man en lavere coulombs effektivitet enn teoretisk mulig siden noe potensiell elektrisk energi har gått tapt. Sagt med andre ord får man ikke hentet ut all energien som egentlig er lagret i batteriet^[5].

Under oppladning vil de kortkjedede litium sulfidene diffundere tilbake til svovel-elektroden. Dette er fordi konsentrasjonen av sulfider minker rundt svovel-elektroden på grunn av oksidasjon av LiPS tilbake til svovel. $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ som kommer fra litium elektroden vil derfor kunne oksideres tilbake til lengre LiPSer igjen og kan enten løses opp i elektrolytten og diffundere tilbake til anoden eller bli sittende fast i host-materialet. Det er gjort forskning på at selv om man lader opp batteriet 100% vil ikke alt bli oksidert tilbake^[28]. Batteriet vil derfor få en lavere kapasitet over tid på grunn av tap av aktivt materiale. Tapet kan begrunnes med at ikke alle utfellingene blir oksidert tilbake til svovel ved svovel-elektroden. De største ulempene med shuffle effekten for Li-S batterier er derfor minkende kapasitet, lav effektivitet og selvutladning^[29].

Figur 7 illustrerer shuttle effekten i fire steg. Dette gjør den ved å vise hvordan høy ordens LiPS kan gå ut av katoden, løses opp i elektrolytten og bevege seg mot litium-elektroden hvor den kan bli redusert til lav ordens LiPS. Lav ordens LiPS diffunderer så tilbake til svovel-elektroden under opplading og syklusen kan begynne på ny^[27]. Det blir kalt en shuttle effekt siden polysulfider diffunderer fram og tilbake mellom elektrodene.



Figur 7: Shuttle effekten vist i fire steg: (1) høy ordens LiPS forlater katoden og løses opp i elektrolytten, (2) høy ordens LiPS diffunderer over til litium-anoden, (3) høy ordens LiPS blir redusert til lav ordens LiPS, (4) lav ordens LiPS diffunderer tilbake til svovel-elektroden under oppladning. Bildet er laget i GIMP med inspirasjon fra Deng et al.^[27].

En måte å motvirke shuttle effekten på vil derfor være å forhindre diffusjon av høy ordens LiPS fra katoden til anoden^[20]. Eksempler på hvordan det kan gjøres er å putte inn en semipermeabel skillevegg bare Li^+ kan diffundere gjennom, bruke andre

løsningsmidler som LiPS er mindre løslar i, eller fange LiPS i porer eller ved hjelp av additiver slik at LiPS ikke kan forlate host-materialet^[5].

2.4 Solid state batteri (SSB)

I solid state batterier er elektrolytten et fast stoff i stedet for en væske. Dette reduserer diffusjonshastigheten^[25], men har som styrke at man kan mer selektivt velge ut hvilke kjemiske forbindelser man ønsker skal kunne diffundere gjennom elektrolytten. Kurzweil^[4] beskriver for eksempel hvordan faststoff elektrolytter kan være med på å eliminere problemet med diffusjon av litium polysulfid. Det er mulig fordi litium-ioner har en veldig liten ioneradius, mens polysulfidene vil være flere nanometer store. Ved å endre på hvor store hullene eller porene i materialet er, kan man derfor selektivt fjerne muligheten for LiPS å komme seg gjennom materialet. Faststoff elektrolytter kan derfor være med på å forhindre shuttle effekten.

Superioniske ledere som $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ og $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ er eksempler på faststoff elektrolytter som kan være egnet for Li-S batterier. Disse har en ionisk ledningsevne på mer enn 10^{-4} S/cm for Li^+ ved romtemperatur^[4;30]. En typisk verdi for slike superioniske ledere er på rundt 10^{-3} S/cm. Dette er derimot fortsatt lavere enn væsker som er på rundt 10^{-2} S/cm^[5]. Generelt sett bør en faststoffs elektrolytt vise høy litium-ion konduktivitet, være stabil, ikke reagere med litium metal anoden og være i stor kontakt med overflaten til elektrodene^[25]. Det er ikke mye som kan gjøres for å øke konduktiviteten ytterligere, så det er spesielt stor kontaktflate som blir viktig for å få et LSB med gode egenskaper. Dette kan for eksempel gjøres ved å blande det aktive materialet med faststoff elektrolytten siden det sikrer at mest mulig aktivt materiale er i kontakt med elektrolytten.

3 Diskusjon

Som nevnt tidligere er batterimarkedet i dag dominert av litium-ion teknologi og brukes i alt fra mobiltelefoner til elektriske kjøretøy. Hvordan slike batterier er bygd opp er gjennomgått i Seksjon 2.2. Noen av grunnene til at de har blitt så veletablert de siste årene er LIBs høye spesifikke energi, høye energitetthet og lave selvutladning^[2].

Spesielt LiCoO_2 (LCO) har blitt mye brukt som katodemateriale i LIB etter det ble oppdaget i 1980 siden det er lett å syntetisere og dope. LiCoO_2 har en lagvis struktur som gir den en effektiv todimensjonal ionisk og elektrisk ledningsevne, og kan dopes med andre d-metall som nikkell og mangan for å optimalisere batteriets elektrokjemiske

egenskaper^[13]. Man ender da opp med $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) som ofte blir brukt i mobiltelefoner, powerbanker og elektriske biler i dag^[31]. Det har også begynt å bli brukt mer LiFePO_4 (LFP) i elektriske biler siden de ikke bruker d-metall som nikkel og kobolt. Dette gjør de billigere og mer miljøvennlige, og er blant annet brukt i de nyeste modellene av Tesla^[32]. Hvor godt LCO, NMC og LFP presterer er vist i Figur 4 som en grå og gullfarget ellipse. Likevel kan man se av figuren at litium-svovel batterier har enda mer lovende egenskaper så lenge en rekke utfordringer kan overkommes først.

Både LIB og LSB benytter seg av litium som aktivt materiale i anoden. Dette er fordi litium er et ekstremt sterkt reduksjonsmiddel og det letteste metallet i periodesystemet^[10]. Forskjellen ligger i at LIB bruker en anode av grafitt hvor litium atomene er interkalert mellom lagene av grafitt, mens LSB bruker en anode laget av metallisk litium. Ved å erstatte grafitt elektroden med litium metall vil den spesifikke energien øke med omtrent 35% og energi tettheten med hele 50%^[22]. Det er derfor mye å tjene om man kan finne en måte å bruke litium metall som anode uten at gjenbrukbarheten går ned. Det største problemet Li-S batterier står overfor i forhold til LIB er nemlig at LIB kan brukes om igjen over 1000 ganger uten å miste noe særlig kapasitet, mens LSB vil miste mye av den opprinnelige kapasiteten ganske raskt.

Ved å dope overflaten til LiCoO_2 i et litium-ion batteri med Cu^{2+} har det blitt vist at hele 90% av opprinnelig kapasitet ble beholdt etter 1000 sykluser. Hvis man lader opp batteriet en gang hver dag tilsvarer dette ca. 3 år. Tilsvarende skriver samme artikkel at Ti-dopet LiCoO_2 (<0.15%) viste en kapasitet på 205 mAh/g og klarte å bevare hele 97% av kapasiteten sin etter 200 sykluser^[33]. Li-S batterier på den andre siden varierer mer. Det har for eksempel blitt rapportert at etter kun 20 sykluser ble kapasiteten degradert fra 1422 mAh/g til 890 mAh/g. Det tilsvarer en bevaring på kun 62.6%^[28]. Det er derimot også gjort nyere forskning, og Xu et al. lastet en grafitt kompositt med 73 wt% svovel. Dette førte til en kapasitet på 1022 mAh/g med en 87% bevaring etter 450 sykluser^[20]. Det er viktig å legge merke til at til tross for at bevaringen er dårligere for LSB er denne teknologien under kontinuerlig utvikling og det har kommet mange lovende forslag på ulike katodematerialer som kan være med på å bevare kapasiteten bedre. Det er blant annet foreslått porøse karbon-svovel kompositter^[24], lagvise strukturer^[27] og grafitt. Det er derimot viktig å huske på at dette er den spesifikke kapasiteten som ser på vekt, mens siden svovel ofte blir puttet i et host-materiale er den volumetriske kapasiteten ofte mindre. Det er uheldig siden man som regel ønsker at batteriene ikke bare skal være lette, men også ta liten plass.

En tydelig trend man ser av tallene over er at kapasiteten er generelt høyere for Li-S

batterier. Dette er ikke overraskende siden svovel har en stor spesifikk kapasitet som vist i Figur 4. Teoretisk sett kan et LSB ha en spesifikk kapasitet på 1680 mAh/g og en spesifikk energi på 2570 Wh/kg. Denne kapasiteten er seks ganger større enn det som er mulig for et LIB^[21]. Svovel er også et relativt lett grunnstoff. Utvikling av gode Li-S batterier kan derfor være med på å revolusjonere transportsektoren ved å både gjøre elektriske fartøy lettere samt gi de større kapasitet. Det som derimot er negativt med svovel er at det er ionisk og elektrisk isolerende. Man må derfor putte svovel i kontakt med ledende additiver som karbon for at elektronene skal kunne nå og redusere svovel. Mengden svovel i katodematerialet må holdes ganske høyt for at det skal lønne seg å bruke svovel i det hele tatt^[34]. I avsnittet over var for eksempel grafitt kompositten lastet med 73 wt% svovel. I Tabell 3.1 blir de elektrokjemiske egenskapene til LIB og LSB sammenlignet.

Tabell 3.1: Kapasiteten og cellepotensialet til typiske Li-ion batteri sammenlignet med et Li-S batteri

	LIB ^[19;35]			LSB
	Lagvis LiCoO ₂	Spinell LiMn ₂ O ₄	Olivin LiFePO ₄	Svovel i grafitt
Teoretisk kapasitet [mAh/g]	272*	148	170	1680 ^[21]
Cellepotensial [V]	3.6–4.8	4.1	3.45	2.6 ^[4]
Gjenbrukbarhet	God	God	God	Variierende

* LCO leverer som regel rundt 140 mAh/g og NMC rundt 200 mAh/g^[19]. Dette er fordi katoden ville ellers blitt ustabil og falt sammen om alt litium skulle forlatt lagstrukturen.

Nå som det har blitt presisert hvorfor det er så stort engasjement og interesse rundt utviklingen av Li-S batterier er det naturlig å diskutere utfordringene teknologien står overfor før batteriene kan bli solgt kommersielt. En av de største utfordringene handler om shuttle effekten. Som nevnt i Seksjon 2.3.2 handler dette om hvordan langkjedede litium polysulfider kan løses opp i elektrolytten og bevege seg fram og tilbake mellom anoden og katoden. Det fører blant annet til lavere kapasitet siden noe av det aktive svovel materialet som tar del i shuttle prosessen vil reduseres til uløselig LiS₂^[28]. En av de mest effektive løsningene for å forhindre shuttle effekten er derfor å forhindre at LiPS kan løse seg opp eller diffundere gjennom elektrolytten til å begynne med.

Wenchen et al.^[5] så blant annet på hvordan det å fange kortkjedede polysulfider (S₂₋₄) inne i et porøst karbonmateriale kan forhindre at langkjedede polysulfider (S₅₋₈) blir dannet. Det er fordi S₂₋₄ ble målt til å ha en radius på omtrent 0.5 nm og S₅₋₈ en radius på mer enn 0.5 nm. Ved å lage porer med en diameter på 0.5 nm kan dannelse

av Li_2S_x $6 \leq x \leq 8$ dermed forhindres. Et numerisk eksempel er Wang et al.^[36] som lagde en katode med S_2 fanget inne i slike hull på under en nanometer. Batteriet mistet kun 0.0014% av kapasiteten sin per syklus over 4020 sykluser. Det tilsvarer et tap på $1 - (1 - 0.000014)^{4020} = 5.5\%$ totalt sett. Det er mer enn nok bevaring for bruk i biler som krever 80% bevaring ($\leq 0.02\%$ tap per syklus over 1000 sykluser). Dette kan virke motsigende det som har blitt sagt tidligere om en lav gjenbrukbarhet, men det er fordi kapasiteten er mye lavere siden S_2 kan kun reduseres en gang. Kapasiteten er på rundt 500 mAh/g.

Det er også gjort forskning som har vist at det å bruke en faststoff elektrolytt kan være med på å motvirke shuttle effekten. Dette er nevnt kort i Seksjon 2.4 og handler om at ioner lett kan bevege seg gjennom faste stoff ved interkalasjon eller vakansdiffusjon, mens polysulfidene ikke kan det. Det er fordi de ikke har noen ladning og er store. Det gir på mange måter elektrolytten en selektivitet overfor det vi ønsker at skal kunne diffundere, men på bekostning av diffusjonshastighet^[5]. Dette gjøres allerede i en mindre skala ved å bare bruke en faststoff separator mellom de to elektrodene som er semipermeabel for Li^+ . Den er derimot bare noen mikrometer tykk. Det samme prisnippet gjelder også for passiveringslag utenpå elektrodene, som også kan være med på å forhindre at det aktive materialet lekker ut i elektrolytten. Det siste jeg ønsker å bringe fram som en mulighet for å overkomme shuttle effekten er bruk av en lagvis sandwich struktur som katodemateriale. Dette kan forhindre LiPS å forlate host-materialet siden den lagvise strukturen kan forhindre en direkte diffusjon mot Li-elektroden. Lagene står altså ortogonalt på diffusjonsretningen og er kun mulig på grunn av 2D diffusjonen som ble beskrevet tidligere^[27]. Det å forhindre at LiPS kan bevege seg gjennom elektrolytten forhindrer shuttle effekten siden LiPS ikke kan komme seg til anoden og selvutlades.

Over nevntes det faststoff elektrolytt som en mulighet for å forhindre shuttle effekten, men det er mange andre fordeler solid state elektrolytter også kan bidra med. Litium er som sagt et veldig reaktivt metall som spesielt er farlig i kontakt med væsker. Fare for brann og eksplosjoner^[37], overoppheting, SEI-dannelse og litium flaking er alle assosiert med litium metall i en flytende elektrolytt^[3]. Bruk av en faststoff elektrolytt er med andre ord tryggere siden man ikke har like mange usikkerhetsmomenter som kan gå galt. Å bruke et fast stoff er derimot dyrere og har en tregere diffusjon av litium-ioner. En stor styrke er derimot at batteriet kan være mer kompakt siden faststoff elektrolytten vil virke som en fysisk barriere mellom elektrodene og holde de adskilt og på plass. Flytende elektrolytter trenger mer rom for å forsikre seg om at elektrodene

ikke kommer i kontakt og forhindre en elektrisk strøm gjennom elektrolytten. Det er fordi væsker ofte har en større elektrisk ledningsevne enn faste stoff. Å ta liten plass er positivt i applikasjoner som mobiler og biler.

Den siste utfordringen denne teksten skal nevne er volumekspansjon av katoden under utladning. Dette skjer fordi litium polysulfid (Li_2S_x) kan ta opptil 80 ganger så stor plass som elementært svovel (S_8)^[41]. Volumet til katoden vil derfor av den grunn bli omtrent 78% større, avhengig av mengden svovel i katoden^[38]. Dette er nesten en åtte ganger så stor volumendring som i LIB og kan forårsake sprekkdannelse og redusert areal kapasitet. Shaibani et al.^[38] brukte Na-karboksymetylcellulose blandet med vann som et additiv for å motvirke disse negative effektene. De endte opp med en katode med en areal konsentrasjon på 15 mg/cm^2 av svovel som viste god gjenbrukbarhet, mange aktive seter og en høy areal kapasitet ($6\text{-}19 \text{ mAh/cm}^2$). Det har også blitt sett på hvordan det å coate katoden med et eget passiveringslag (SEI) kan forhindre cracking under stor volumendring og stress^[39]. Eventuelt kan det brukes en faststoff elektrolytt for å gjøre det samme^[20].

Til slutt er det naturlig å se på styrkene og svakhetene til Li-S batterier i et bærekraftig lys. Den største ulempen med LSBer er at de ikke er like gjenbrukbare som LIBer. Det betyr at LSBer ikke kan brukes like lenge og må erstattes tidligere - det er ikke bra for naturen. Det koster også en del strøm å produsere batterier (da spesielt bilbatteirer som er store og sammensatte)^[40], men LSBer kan antas å være mer bærekraftige å lage i framtiden når teknologien er utviklet fullstendig. Den påstanden kan støttes ved å se på hvor enkle komponentene er i et Li-S batteri. Anoden er av rent litium metall og katoden er en blanding av karbon, svovel og additiver. Det er vanskelig å forutse hvordan de kommer til å se ut i framtiden, men kan antas å se relativt like ut. LIB på den andre siden bruker en del d-metaller (som kobolt og nikkel) som kan koste mye energi å smelte sammen til et salt. Det er fordi det er lettere å dope materialer under høye temperaturer. Kobolt blir dessuten hentet ut fra land med generelt dårlige arbeidsvilkår og må reise langt før de kan settes sammen til batterier^[40]. Det er viktig å se på den samlede mengden energi brukt og utslipp gjort i produksjonen av batteriet for å vurdere hvor bærekraftig produksjonen er. På et økonomisk nivå er det stor forekomst av litium og svovel på jorda som gjør de billige å få tak i. Kobolt og nikkel, på den andre siden, er mer sjeldne og koster ofte mer. LSBer har derfor definitivt potensialet til å være mer bærekraftige enn LIBer, men vi får bare vente å se hvor utviklingen tar veien. Kanskje det ikke er mulig å overkomme utfordringene teknologien står overfor uten at det går på bekostning av bærekraft?

4 Konklusjon

Ulike utfordringer ved utviklingen av Li-S batterier har blitt diskutert. Shuttle effekten er kanskje den viktigste og handler om hvordan høy ordens LiPS kan løse seg opp i mange typiske elektrolytter som DME og DOL, og diffundere direkte til anoden hvor en selvutladning kan skje. Dette betyr at batteriet vil miste aktivt materiale selv når batteriet ikke er i bruk. Dette er selvfølgelig ikke ønskelig og er en av grunnene til at Li-ion batterier dominerer markedet siden de har generelt lav selvutladning. For å forhindre shuttle effekten ble det bragt fram flere mulige ideer for å motvirke den, som å bruke en faststoff elektrolytt som er selektiv for Li-ioner, ha et beskyttelseslag som forhindrer diffusjon av aktivt materiale ut av katoden, og fange det aktive materialet i små porer inne i katoden.

Ellers er dendrittdannelse, volumekspansjon og svovels isolerende egenskaper andre store utfordringer teknologien står overfor. Disse utgjør en sikkerhetsrisiko og motvirkes ofte ved å fortynne mengden aktivt materiale, som vil minke batteriets volumetriske kapasitet. På bakgrunn av det, er det ikke naturlig å bruke Li-S batterier kommersielt ennå siden det finnes bedre alternativer. Det er derimot et stort potensial innenfor LSBer som ingen har klart å utnytte til sitt fulleste. Bruk av en faststoff elektrolytt ser ut til å være en av de mest lovende løsningene, men kanskje andre teknologier vil tjene like mye om ikke mer på utviklingen av faststoff elektrolytter? Likevel ser LSBer lovende ut. Mer forskning må bare gjøres før de kan brukes i kommersielle produkter. Hvis disse utfordringene kan overkommes vil nok LSB-teknologien kunne utfordre andre batteriteknologier som LIB.

Trondheim 28. april 2023

Sander Høiem

Referanser

- [1] Célestin Banza Lubaba Nkulu, Lidia Casas, Vincent Haufroid, Thierry De Putter, Nelly D Saenen, Tony Kayembe-Kitenge, Paul Musa Obadia, Daniel Kyanika Wa Mukoma, Jean-Marie Lunda Ilunga, Tim S Nawrot, Oscar Luboya Numbi, Erik Smolders, and Benoit Nemery. Sustainability of artisanal mining of cobalt in dr congo. *Nature sustainability*, 1(9):495–504, 2018. ISSN 2398-9629. doi: <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0139-4>.
- [2] Fangfang Zhu, Guoan Liu, Cai Tao, Kangli Wang, and Kai Jiang. Battery management system for li-ion battery. *Journal of engineering (Stevenage, England)*, 2017(13):1437–1440, 2017. ISSN 2051-3305. doi: <https://doi.org/10.1049/joe.2017.0569>.
- [3] J. Jaguemont, L. Boulon, and Y. Dubé. A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures. *Applied Energy*, 164:99–114, 2016. ISSN 0306-2619. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.034>.
- [4] P. Kurzweil. 7 - post-lithium-ion battery chemistries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles. In Bruno Scrosati, Jürgen Garche, and Werner Tillmetz, editors, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, pages 127–172. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-377-5. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-377-5.00007-8>.
- [5] Wenchen Ren, Wei Ma, Shufen Zhang, and Bingtao Tang. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 23:707–732, 2019. ISSN 2405-8297. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.022>.
- [6] Michael A. Pope and Ilhan A. Aksay. Structural design of cathodes for li-s batteries. *Advanced energy materials*, 5(16):1500124–n/a, 2015. ISSN 1614-6832. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500124>.
- [7] Ivar Gunvaldsen, Steinar Mathiesen, and Knut A. Rosvold. Batteri i store norske leksikon. URL <https://snl.no/batteri>. Hentet 17.03.2023.
- [8] Jakob Sandstad. Galvanisk element i store norske leksikon. URL https://snl.no/galvanisk_element. Hentet 12.04.2023.

- [9] Bjørn Pedersen. Elektrolysecelle i store norske leksikon. URL <https://snl.no/elektrolysecelle>. Hentet 12.04.2023.
- [10] Raymond Chang and Ken Goldsby. *General Chemistry: The Essential Concepts*. McGraw-Hill Education, New York, 7th edition, 2014.
- [11] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Mary Finch, Belmont, 9th edition, 2014.
- [12] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, and W. Jaegermann. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches. *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*, 192 (C):3–25, 2015. ISSN 0921-5107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.014>.
- [13] Hui Yang, Jia-yue Yang, Christopher N Savory, Jonathan M Skelton, Benjamin J Morgan, David O Scanlon, and Aron Walsh. Highly anisotropic thermal transport in licoo2. *The journal of physical chemistry letters*, 10(18):5552–5556, 2019. ISSN 1948-7185. doi: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.8874404>.
- [14] Bo Xu and Shirley Meng. Factors affecting li mobility in spinel limn 2o 4—a first-principles study by gga and gga+ u methods. *Journal of power sources*, 195 (15):4971–4976, 2010. ISSN 0378-7753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.060>.
- [15] Cristina Tealdi, Jennifer Heath, and M. Saiful Islam. Feeling the strain: Enhancing ionic transport in olivine phosphate cathodes for li- and na-ion batteries through strain effects. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 4(18):6998–7004, 2016. ISSN 2050-7488. doi: <https://doi.org/10.1039/c5ta09418f>.
- [16] The Materials Project. Materials data on licoo2 (sg:166) by materials project. November 2014. doi: <https://doi.org/10.17188/1200264>.
- [17] The Materials Project. Materials data on limn2o4 (sg:227) by materials project. April 2016. doi: <https://doi.org/10.17188/1200415>.
- [18] The Materials Project. Materials data on lifepo4 by materials project. August 2020. doi: <https://doi.org/10.17188/1193803>.
- [19] Christian M. Julien, Alain Mauger, Karim Zaghbi, and Henri Groult. Comparative

- issues of cathode materials for li-ion batteries. *Inorganics*, 2(1):132–154, 2014. ISSN 2304-6740. doi: <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>.
- [20] Tao Li, Xue Bai, Umair Gulzar, Yu-Jun Bai, Claudio Capiglia, Wei Deng, Xufeng Zhou, Zhaoping Liu, Zhifu Feng, and Remo Proietti Zaccaria. A comprehensive understanding of lithium–sulfur battery technology. *Advanced functional materials*, 29(32), 2019. ISSN 1616-301X. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201901730>.
- [21] Ayako Kawase, Soichi Shirai, Yoshinari Yamoto, Ryuichi Arakawa, and Toshikazu Takata. Electrochemical reactions of lithium-sulfur batteries: An analytical study using the organic conversion technique. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(20):9344–9350, 2014. ISSN 1463-9076. doi: <https://doi.org/10.1039/C4CP00958D>.
- [22] P. Albertus, S. Babinec, S. Litzelman, and et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nature Nanotech*, 3:16—21, 2018. ISSN 1996-1073. doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0047-2>.
- [23] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotech*, 12:194—206, 2017. ISSN 1996-1073. doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>.
- [24] Da-Wei Wang, Qingcong Zeng, Guangmin Zhou, Lichang Yin, Feng Li, Hui-Ming Cheng, Ian R. Gentle, and Gao Qing Max Lu. Carbon-sulfur composites for li-s batteries: Status and prospects. 1(33):9382–9394, 2013. ISSN 2050-7488. doi: <https://doi.org/10.1039/C3TA11045A>.
- [25] Mukul D. Tikekar, Snehashis Choudhury, Zhengyuan Tu, and Lynden A. Archer. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries. *NATURE ENERGY*, 1(9):1–7, 2016. ISSN 2058-7546. doi: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.114>.
- [26] Liwen Yang, Yang Wang, Qian Li, Yuan Li, Yanxiao Chen, Yuxia Liu, Zhenguo Wu, Gongke Wang, Benhe Zhong, Yang Song, Wei Xiang, Yanjun Zhong, and Xiaodong Guo. Inhibition of the shuttle effect of lithium-sulfur batteries: Via a tannic acid-metal one-step in situ chemical film-forming modified separator. *Nanoscale*, 13(9):5058–5068, 2021. ISSN 2040-3364. doi: <https://doi.org/10.1039/D1NR00034A>.

- [27] Chao Deng, Zhuowen Wang, Shengping Wang, and Jingxian Yu. Inhibition of polysulfide diffusion in lithium-sulfur batteries: mechanism and improvement strategies. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 7(2):12381–12413, 2019. ISSN 2050-7488. doi: <https://doi.org/10.1039/C9TA00535H>.
- [28] Yan Diao, Kai Xie, Shizhao Xiong, and Xiaobin Hong. Shuttle phenomenon – the irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in li-s battery. *Journal of power sources*, 235:181–186, 2013. ISSN 0378-7753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.132>.
- [29] Hong-Jie Peng, Jia-Qi Huang, Xin-Bing Cheng, and Qiang Zhang. Review on high-loading and high-energy lithium-sulfur batteries. *Advanced energy materials*, 7(24):1700260–n/a, 2017. ISSN 1614-6832. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700260>.
- [30] Hiroshi Nagata and Yasuo Chikusa. An all-solid-state lithium-sulfur battery using two solid electrolytes having different functions. *Journal of power sources*, 329:268–272, 2016. ISSN 0378-7753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.058>.
- [31] Jie Yang, Fu Gu, Jianfeng Guo, and Bin Chen. Comparative life cycle assessment of mobile power banks with lithium-ion battery and lithium-ion polymer battery. *Sustainability (Basel, Switzerland)*, 11(19):5148, 2019. ISSN 2071-1050. doi: <https://doi.org/10.3390/su11195148>.
- [32] Henry Man. What are lfp, nmc, nca batteries in electric cars? URL <https://zecar.com/resources/what-are-lfp-nmc-nca-batteries-in-electric-cars>. Hentet 27.04.2023.
- [33] Yingchun Lyu, Xia Wu, Kai Wang, Zhijie Feng, Tao Cheng, Yang Liu, Meng Wang, Riming Chen, Leimin Xu, Jingjing Zhou, Yuhao Lu, and Bingkun Guo. An overview on the advances of licoo2 cathodes for lithium-ion batteries. *Advanced energy materials*, 11(2):n/a, 2021. ISSN 1614-6832. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000982>.
- [34] Scott Evers and Linda F Nazar. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes. *Accounts of chemical research*, 46(5):1135–1143, 2013. ISSN 0001-4842. doi: <https://doi.org/10.1021/ar3001348>.
- [35] Chaofeng Liu, Zachary G. Neale, and Guozhong Cao. Understanding elect-

- rochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials today (Kidlington, England)*, 19(2):109–123, 2016. ISSN 1369-7021. doi: <http://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.
- [36] Yunhua Xu, Yang Wen, Yujie Zhu, Karen Gaskell, Katie A. Cychosz, Bryan Eichhorn, Kang Xu, and Chunsheng Wang. Confined sulfur in microporous carbon renders superior cycling stability in li/s batteries. *Advanced functional materials*, 25(27):4312–4320, 2015. ISSN 1616-301X. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201500983>.
- [37] Neil Samaddar, N Senthil Kumar, and R Jayapragash. Passive cell balancing of li-ion batteries used for automotive applications. *Journal of physics. Conference series*, 1716(1):12005, 2020. ISSN 1742-6588. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1716/1/012005>.
- [38] Mahdokht Shaibani, Meysam Sharifzadeh Mirshekarloo, Ruhani Singh, Christopher D. Easton, M.C. Dilusha Cooray, Nicolas Eshraghi, Thomas Abendroth, Susanne Dörfler, Holger Althues, Stefan Kaskel, Anthony F. Hollenkamp, Matthew R. Hill, and Mainak Majumder. Expansion-tolerant architectures for stable cycling of ultrahigh-loading sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries. *Science advances*, 6(1):eaay2757–eaay2757, 2020. ISSN 2375-2548. doi: <http://doi.org/10.1126/sciadv.aay2757>.
- [39] Teyeb Ould Ely, Dana Kamzabek, Dhritiman Chakraborty, and Michael F. Doherty. Lithium–sulfur batteries: State of the art and future directions. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5):1783–1814, 2018. doi: <https://doi.org/10.1021/acsam.7b00153>.
- [40] Klaus Lieutenant, Ana Vassileva Borissova, Mohamad Mustafa, Nick McCarthy, and Ioan Iordache. Comparison of “zero emission” vehicles with petrol and hybrid cars in terms of total co2 release—a case study for romania, poland, norway and germany. *Energies (Basel)*, 15(21):7988, 2022. ISSN 1996-1073. doi: <https://doi.org/10.3390/en15217988>.

