SPIS TREŚCI

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

8. MATERIAŁY UJEMNEJ ELEKTRODY (ANODY) 66
8.1. Mechanizmy powstawania dendrytów litowych 66
8.2. Anoda litowa 67
8.2.1. Chronione anody z metalicznego litu 68
8.3. Anoda grafitowa 70
8.4. Anoda krzemowa 70
9. SEPARATORY 72
10. AKUMULATORY TERMICZNE 74
10.1. Akumulatory typu Li-Al/siarczek żelaza 74
10.1.1 Anody 75
10.1.2. Katody 76
10.1.3. Elektrolit 78
10.1.4. Prototypy 78
10.2. Akumulatory typu Li-CoS_2 79
10.3. Akumulatory typu Li-NiS_2 79
10.4. Akumulatory siarkowo-sodowe 80
10.4.1. Konstrukcja akumulatora Na-S i jego katody 82
10.4.2. Anoda akumulatora Na-S 82
10.4.3. Elektrolit akumulatora Na-S 82
10.4.4. Konfiguracja akumulatora Na-S 83
10.4.5. Czynniki wpływające na pracę akumulatora Na-S 84
10.5. Akumulatory Al-S 88
11. AKUMULATORY Mg-S 90
12. AKUMULATORY Zn-S 95
13. MODELOWANIE AKUMULATORÓW 97
13.1. Modele akumulatorów kwasowo-ołowiowych i litowo-jonowych 97
13.2. Modele akumulatorów Li-S 97
13.3. Modele akumulatorów Na-S 99
13.3.1. Prosty model akumulatora 99
13.3.2. Model Thevenin akumulatora 100
13.3.3. Zmodyfikowany model akumulatora 100
13.3.3.1. Oporności ładowania i rozładowania, R_c i R_d 101
13.3.3.2. Oporność podczas cykli ładowanie-rozładowanie, R_{lc} 101
13.3.3.3. Napięcie obwodu akumulatora E 101
13.3.3.4. Model symulacyjny w programie PSCAD/EMTDC 102
14. PODSUMOWANIE 103
BIBLIOGRAFIA 104

WPROWADZENIE

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

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

Mają one jednak szereg ograniczeń:

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

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

1. POJĘCIA PODSTAWOWE

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

1.1. Pojęcia ogólne akumulatorów

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

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

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

1.2. Wielkości charakteryzujące stan akumulatora

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

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

1.3. Dane techniczne akumulatora

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

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

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

2. WPROWADZENIE DO AKUMULATORÓW LITOWO-SIARKOWYCH

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

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

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

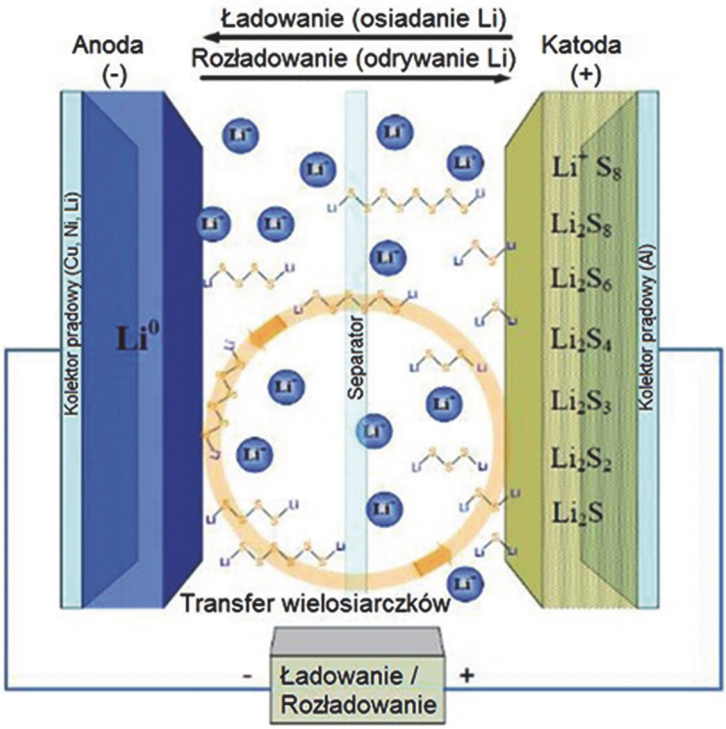
Tabela 1. Porównanie materiałów katody dla baterii litowych

Materiał katody	Napięcie znamionowe (V)	Pojemność (mAh g-1)	
		Teoretyczna	Praktyczna
$LiCoO_2$	3,6	274	110-140
$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	4,1	278	210
$LiMn_2O_4$	3,7	148	110-120
$LiFePO_4$	3,6	170	150
S	2,2	1672	–

Źródło: opracowani własne.

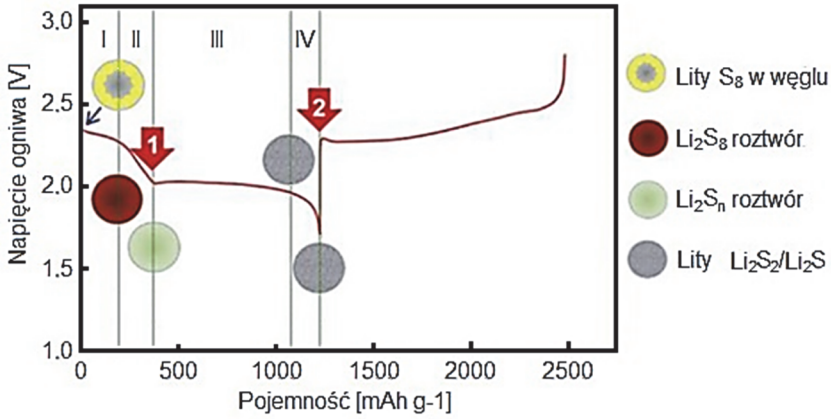
Ostatnio wiele uwagi poświęca się akumulatorom litowo-siarkowym (Li-S), gdyż mogą one dostarczyć gęstość energii trzy do pięciu razy wyższą niż akumulatory litowo-jonowe [24].

Typowe ogniwo Li-S, pokazane na rys. 1 [25], wykorzystuje kompozyt węgiel-siarka jako katodę i metaliczny lit jako anodę, z ciekłym elektrolitem organicznym między nimi. Podczas rozładowywania, siarka jest elektrochemicznie redukowana do Li_2S na elektrodzie poprzez złożony proces z szeregiem pośrednich wielosiarczków.



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

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



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

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

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

$$S_8 + 16Li \leftrightarrow 8Li_2S \ (E^0 = 2.2 \text{ V vs } Li^+/Li^0) \qquad (1)$$

Dzięki tej reakcji, każdy atom siarki przyjmuje dwa atomy litu, bez konieczności stosowania dodatkowych atomów dla zachowania struktury krystalicznej, która jest wymagana w baterii litowo-jonowej wykorzystującej tlenki metali przejściowych lub fosforany jako materiały katodowe. Z prostej reakcji elektrochemicznej opisanej równaniem (1) wynika, że każdy atom w akumulatorze Li-S przyczynia się do magazynowania energii elektrycznej. W związku z tym, dla tej samej ilości elektronów, przenoszonych w reakcjach elektrochemicznych, ciężar substancji aktywnych w akumulatorze Li-S jest znacznie zmniejszony. Chociaż akumulatory Li-S posiadają siły elektromotoryczne {EMF – electromotive force} równe około dwóch trzecich oferowanych przez tradycyjne materiały katodowe, siarka może osiągnąć znacznie większą gęstość energii od 2500 Wh kg^{1} (2800 Wh L^{-1}), przy założeniu całkowitego zredukowania elementarnej S, do Li_2S [38-41]. Ponadto, siarka występuje obficie w przyrodzie, jest bardzo tania i nietoksyczna. Dla tych wszystkich intrygujących właściwości system Li-S był jednym z pierwszych intensywnie badanych akumulatorów pomocniczych. Pojęcie akumulatora Li-S wprowadzono w 1962 r. [42]. Kilka lat później, pierwsze ogniwo zostało opracowane z pierwiastkową (elementarną) siarką jako dodatnią elektrodą (katodą), litem jako ujemną elektrodą (anodą) i solami litu rozpuszczonymi w rozpuszczalnikach organicznych jako elektrolitami [40]. Większość badań akumulatorów Li-S zostało przeprowadzonych w latach 1970 i 1980. W tym okresie, zostało zdobyte bogate zrozumienie chemii baterii Li-S. Niemniej jednak, w niewielkim stopniu rozważano zastosowanie akumulatorów Li-S do magazynowania energii ze względu na ich słabą zdolność do pracy cyklicznej. Niskie wewnętrzne przewodnictwo jonowe i elektroniczne siarki elementarnej i produktów jej końcowego rozładowania upośledzają odwracalność reakcji elektrochemicznych na katodzie [40, 43-45]. Ponadto, rozpuszczalne długołańcuchowe postaci wielosiarczków mogą powodować „chemiczne zwarcia" ogniwa elektrochemicznego poprzez „transfer wielosiarczków", dobrze udokumentowane zjawisko występujące w ogniwach Li-S, gdy stosuje się ciekły elektrolit [38, 43, 46-48]. Transfer wielosiarczków zmniejsza możliwość wykorzystania siarki i sprawność kulombowską [38, 47], zaś nierozpuszczalność Li_2S i/lub Li_2S_2 skutkuje wytrąceniem się substan-cji stałych zarówno na katodzie [45, 48], jak i anodzie [39, 49], które sprawia, że obie elektrody są elektrochemicznie niedostępne, powodując zanik pojemności [45, 48]. Wszystkie z powyższych problemów przyczyniają się do hamowania komercjalizacji akumulatorów Li-S.

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

$$S_8 + 2e^- \rightarrow S^{2-}{}_8 \tag{2}$$

$$S^{2-}{}_8 + 2e^- \rightarrow 2S^{2-}{}_4 \tag{3}$$

$$(2x+2y)\ Li^+ + 0.25(2x+y)S^{2-}_4 + 0.5\ (2x + 3y)e^- \rightarrow xLi_2S_2 + yLi_2S \quad (4)$$

$$2Li^+ + Li_2S_2 + 2e^- \rightarrow 2Li_2S \quad (5)$$

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

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

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

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

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

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