



高稳定高容量锂硫电池研究进展及超薄固态化技术展望

朱志豪^{1,2}, 董运发^{1,2}, 周生字^{1,2}, 仲士杰^{1,2}, 何玉辉^{1,2}, 谢浩东^{1,2}, 韩杰才¹, 何伟东^{1,2*}

1. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150080

2. 哈尔滨工业大学重庆研究院, 重庆 401151

* E-mail: weidong.he@hit.edu.cn

收稿日期: 2024-10-26; 接受日期: 2025-02-21; 网络版发表日期: 2025-04-15

重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(编号: CSTB2023TIAD-KPX0010)、重庆市技术创新与应用发展重大项目(编号: CSTB2023TIAD-STX0033)和重庆市自然科学基金(编号: CSTB2022NSCQ-MSX0246, CSTB2022NSCQ-MSX1572, CSTB2022NSCQ-MSX0310)资助项目

摘要 锂硫电池因其高能量密度和低成本等优势, 被视为下一代储能技术候选者之一。然而, 硫正极导电性差和多硫化物的“穿梭效应”等问题限制了其实用化发展。本文综述了锂硫电池在解决上述两个难题方面的研究进展, 并对未来超薄固态化技术研发进行了展望。针对硫正极导电性差的问题, 分别从提升硫宿主材料的导电性及硫正极本身的导电性两方面进行优化。在抑制多硫化物的“穿梭效应”问题上, 分别从硫正极、隔膜、黏结剂及电解质4个电池组成部分的研究开发进行了改性综述。其中, 重点介绍了不同类型电解质, 包括液态、凝胶半固态和几种全固态电解质的研究进展。最后, 本文对超薄固态锂硫电池技术发展进行了展望, 提出通过设计优化固态电解质组分和结构以及界面处理工艺技术迭代等, 发展超薄固态化技术, 不仅能有效提升锂硫电池的比容量和能量密度, 还能兼顾安全性。通过材料创新、制备工艺升级和界面工程等方法, 锂硫电池有望实现高稳定高容量、快速充电和长循环寿命, 满足未来能源存储需求。

关键词 锂硫电池, 导电性, 穿梭效应, 结构设计, 极性调控

1 引言

传统锂离子电池因容量低而引发充电焦虑问题, 科学界正积极探索新型高能量密度电池以解困境。锂硫电池是一种以硫为正极、锂为负极的锂离子电池, 作为一种新型高能量密度电池, 具有极高的理论容量(1675 mAh g^{-1})和能量密度(2600 Wh kg^{-1}), 远超传统锂离子电池^[1,2]。锂硫电池正极使用的硫在地球上极为

丰富, 不仅低成本、易回收, 还具有环境友好性。特殊的8个硫原子组成的冠状结构使其具有非常稳定的热力学性能(图1)^[3,4]。同时, 负极使用的锂金属是各种天然金属材料中密度最小(0.53 g cm^{-3})、化学当量($0.26 \text{ g A}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和理论比容量最高(3861 mAh g^{-1})的材料, 其在各种电池中展现出优异的能量密度和高工作电压^[5]。因此, 锂硫电池成为下一代储能技术的有力竞争者。

引用格式: 朱志豪, 董运发, 周生字, 等. 高稳定高容量锂硫电池研究进展及超薄固态化技术展望. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 765–806
Zhu Z H, Dong Y F, Zhou S Y, et al. Research progress in highly-stable high-capacity lithium sulfur batteries and prospects for ultra-thin solid state technology (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 765–806, doi: 10.1360/SST-2024-0283

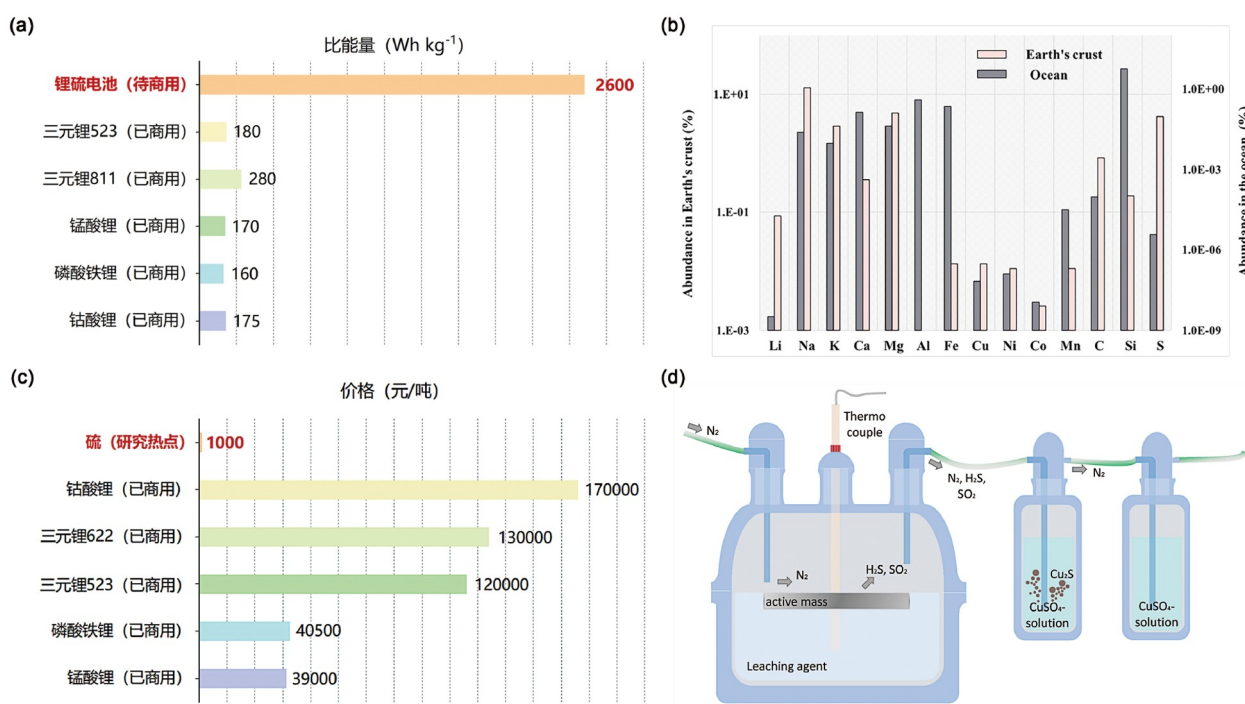


图1 (网络版彩图) 锂硫电池在(a) 比能量、(b) 硫元素储量、(c) 成本以及(d) 易回收方面的优势^[3,4], Copyright©2020, American Chemical Society; Copyright©2020, MDPI

Figure 1 (Color online) Advantages of lithium-sulfur batteries in terms of (a) specific energy, (b) elemental sulfur reserves, (c) cost, and (d) ease of recycling^[3,4], Copyright©2020, American Chemical Society; Copyright©2020, MDPI.

近年来, 国内外在锂硫电池研发和产品化方面取得了显著进展. 美国的Sion Power和Lyten、韩国的LG新能源和澳大利亚的Li-S Energy等公司在推动锂硫电池技术应用方面走在了前列. 例如, Sion Power公司的锂硫电池在2014年助力Zephyr7无人机完成了连续11 d的飞行, 该电池具有350 Wh kg⁻¹的高能量密度. Lyten公司于2021年推出了一款能量密度高达900 Wh kg⁻¹的石墨烯锂硫电池, 其设计的原型产品循环寿命超过1400次. LG新能源在2023年的世界动力电池大会上展示了其基于液态电解质的锂硫电池技术, 并推出一款基于该锂硫电池的能在平流层连续飞行7 h的无人机. 同年, Li-S Energy公司推出能量密度超过400 Wh kg⁻¹的半固态锂硫电池, 该产品通过了多项民用和军用标准的安全测试. 在中国, 宁德时代和比亚迪等电池企业也在锂硫电池技术上投入巨大, 并取得了一系列研究成果.

全球众多国家和地区高度重视锂硫电池技术的发展, 并通过政策支持和资金投入来推动其产业化进程. 2021年6月, 美国能源部公布了《美国国家锂电发展蓝

图2021~2030》, 明确了远期目标, 其中包括将电动车电池组制造成本进一步降低50%, 实现包括固态电池和锂金属电池在内的前沿电池规模化量产, 能量密度达到500 Wh kg⁻¹, 实现电池100%去钴化和去镍化. 韩国政府发布了《2030二次电池产业(K-电池)发展战略》, 计划在2023至2028年间投入3066亿韩元, 以加速固态电池、锂硫电池和锂金属电池的商业化进程. 我国在锂硫电池研发上的投入尤为突出, 专利申请量占全球总量的48.60%, 位居世界第一. 中国政府在“十三五”和“十四五”规划中均明确提出了发展高能量密度锂硫电池的目标, 并在科技创新规划中强调了对储能型锂硫电池技术装备及系统集成技术的攻关. 此外, 中国的科学技术部、工业和信息化部等部委通过国家重点研发计划、国家重点基础研究发展计划(973计划)、国家高技术研究发展计划(863计划)等科研项目, 为锂硫电池技术的发展提供了强有力的支持.

尽管锂硫电池已展现出优异的理论性能, 并获得广泛的关注和投入, 但其商业化应用仍面临诸多挑战. 例如, 硫正极导电性差以及多硫化物的“穿梭效应”等

问题导致其实际容量远未达到理论值, 且稳定性也不及其他已商用的锂离子电池, 这些问题限制了锂硫电池的进一步应用^[6,7]. 传统的液态锂硫电池具有低成本、高理论能量密度和环境友好性等优点, 在先进能源存储系统中显示出巨大潜力^[8]. 然而, 基于液态电解质的锂硫电池的实际应用仍受到多硫化物的“穿梭效应”导致其循环性能差和由易燃液态有机电解质泄漏和锂枝晶生长引起的安全问题的限制^[9,10].

针对硫正极导电性差的问题, 研究人员主要从提升硫正极本身的导电性以及硫宿主材料的导电性两方面进行优化. 在硫宿主材料的改性方面, 通过精细的纳米复合结构设计, 渗硫工艺的改进以及三维导电网络构筑等策略, 可极大地提升硫正极的导电性. 在硫正极本身的导电性提升上, 通过引入合金元素对硫进行带隙调控, 可从本征上提升硫正极的导电性.

在抑制多硫化物“穿梭效应”问题上, 对硫正极、隔膜、黏结剂以及电解质4个方面进行了改性综述.

在硫正极方面, 主要策略有采用物理限域与化学吸附锚定多硫化物, 使其被阻挡在正极一侧; 在正极中引入电催化剂加速可溶性多硫化物向不溶性多硫化物的转变, 缩短溶解时间, 显著抑制多硫化物的“穿梭效应”; 利用喷雾热解, 高通量气溶胶辅助工艺等优化硫正极的内部结构.

在隔膜方面, 主要从以下3个方面优化: 通过定位屏障或吸附效应进行修饰, 赋予隔膜对多硫化物的吸附性, 将多硫化物固定在正极; 通过静电效应进行修饰, 使隔膜具有排斥性, 抑制多硫化物的穿梭; 引入电催化剂, 促进可溶性多硫化物向不溶性多硫化物的转化.

在黏结剂方面, 致力于研发新型结构黏结剂以提升黏性, 提高对多硫化物的吸附能力; 通过静电和化学作用捕获多硫化物并控制其穿梭; 在黏结剂中引入氧化还原活性介质, 使其还原电位略低于多硫化物, 加速可溶性多硫化物的转化.

在固态电解质方面, 因其规避了多硫化物的溶解, 有望彻底解决“穿梭效应”, 提升电池的安全性及能量密度^[11~13]. 但电解质固态化存在锂离子电导率低、界面接触不良等问题. 近年来, 研究人员在提高固态电解质的离子电导率、改善界面接触以及开发新型固态电解质方面取得了显著进展^[9,14,15]. 例如, 通过优化聚合物基质、选择适当的锂盐、添加无机填料等方法来

提高凝胶半固态电解质和聚合物固态电解质的离子电导率^[16~18]; 在硫化物基和氧化物基固态电解质的研究中, 通过引入活性填料和优化制备方法、制备人工界面层、应用锂合金负极、掺杂合适的锂盐以及添加柔性聚合物和无机填料等改善离子输运^[19~22]; 结合不同组分优势的新型复合固态电解质也在推陈出新, 各种巧妙的组分结构设计使其展现出优异的性能和巨大的应用潜力. 通过精心设计和实施这些策略, 有效地应对固态电解质在锂硫电池中存在的挑战, 为推动固态锂硫电池成为更高能量密度和高安全的储能技术提供了强有力的支持.

特别值得关注的是, 超薄化固态电解质的阶段性研究成果为固态锂硫电池的发展提供了新机遇. 当下, 科研与产业领域均致力推动于电池的超薄化变革, 这一研究趋势蕴含着巨大潜力. 超薄化固态电解质不仅可以提高电池能量密度、降低电池内阻, 同时还可以提高离子传输效率, 提升电池的倍率性能(图2). 此外, 超薄固态电解质有效减轻了电池的质量、压缩了体积, 显著提高了电池的能量密度和便携性.

本文综述了锂硫电池领域的最新研究进展, 特别关注了锂硫电池的两个主要障碍, 即正极导电性差和多硫化物“穿梭效应”. 在抑制“穿梭效应”应对策略部分, 着重剖析不同类型固态电解质的设计与优化. 随后, 挖掘了超薄化固态电解质在提高电池性能方面的潜力和优势. 在此基础上, 探讨了锂硫电池面临的挑战和展望了未来的发展方向, 为实现高稳定高容量的下一代电池技术提供了参考.

2 锂硫电池工作原理及挑战

2.1 锂硫电池基本原理

锂硫电池的正极反应过程和原理相当复杂, 涉及多步的电化学反应和物质相变, 包括离子和电子的迁移、硫-硫键的断裂和形成以及一系列中间产物多硫化物的形成和转化^[23]. 如图3所示, 一般认为锂硫电池硫正极放电过程反应主要包括4个步骤^[2].

(1) 第一阶段. 在放电开始时, 环状的 S_8 (固态)与锂离子反应, 通过固液两相还原形成易溶解的 Li_2S_8 . 对应于较高的电压平台约2.4 V vs. Li/Li^+ .

(2) 第二阶段. 溶解的 Li_2S_8 进一步与锂离子反应, 通过液液还原过程生成链状的多硫化物(Li_2S_n , $4 \leq n \leq$

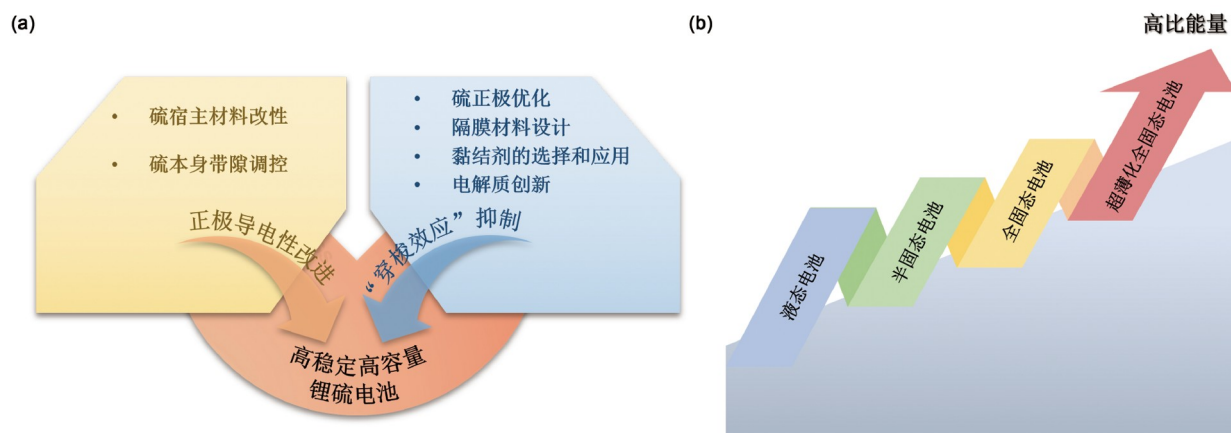


图 2 (网络版彩图)(a) 高稳定高容量锂硫电池发展主要障碍和解决策略; (b) 从液态电池逐步向超薄全固态电池发展

Figure 2 (Color online) (a) Main obstacles and solution strategies for the development of highly stable and high capacity lithium-sulfur batteries; (b) transition from liquid batteries to ultra-thin all-solid-state batteries.

8) 中间体。这些长链 Li_2S_n 在有机电解液中具有较高的溶解度, 并逐渐从正极分离并扩散到电解液中。前两步的理论容量贡献为 419 mAh g^{-1} [24]。

(3) 第三阶段。长链 Li_2S_n 进一步还原为短链的 Li_2S_2 或 Li_2S , 其在电解液中的溶解度极低。这一液固两相还原过程对应于充放电曲线中的较低且较长的放电平台($1.9 \sim 2.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 贡献了最多的理论容量(1256 mAh g^{-1})。

(4) 第四阶段。 Li_2S_2 固-固还原为硫化锂(Li_2S), 反应物和产物都是低电导率和不溶的, 因此出现较大的极化和反应动力学的显著减缓。

在充电过程中发生与放电过程相反的转化, Li_2S_2

和 Li_2S 逐渐被氧化最终转化为硫, 锂离子则还原沉积在锂金属负极上 [25-27]。

在对锂硫电池正极发生反应的研究中, 美国加利福尼亚大学洛杉矶分校段镶峰教授和Philippe Sautet 教授课题组 [28] 取得了新的突破, 揭示了硫还原反应的复杂反应网络。硫正极的还原反应涉及从固态环状 S_8 分子到 Li_2S 固体的复杂多步16电子转换反应, 中间反应步骤生成的多硫化物中间体之间还存在多个反应分支(图4(a))。通过循环伏安(CV)法、原位拉曼光谱分析和密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 确定了在不同电位下形成的关键多硫化物中间体, 包括 S_8 、 Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 和 Li_2S , 并且阐释了它们之间的转化途径。其中, Li_2S_4 和 Li_2S_6 是主要检测到的中间体。 Li_2S_4 对整个硫还原反应的动力学起着决定性作用, 而 Li_2S_6 虽然不直接参与电化学反应(歧化反应生成或消耗), 但其是多硫化物“穿梭效应”的主要“元凶”。

他们通过循环伏安曲线发现放电时出现两个峰, 一个出现在 $2.2 \sim 2.5 \text{ V}$, 另一个在 $1.9 \sim 2.1 \text{ V}$, 通过从CV曲线中积分面积计算电子转移数得出约1:3的电荷转移比, 进一步得出 Li_2S_4 是分离这两个还原峰的主要中间体(图4(b))。 $\text{S}_8 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4$ 反应涉及第一个峰对应的4电子反应, $2\text{Li}_2\text{S}_4 + 12\text{Li}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ 则是第二个峰的12电子反应。但是中间体的反应过程并非如此简单, 他们在两个峰之间观察到一个非零平台。通过使用第一性原理计算多硫化物中间体之间转化的能量, 提出硫还原的主要反应机制: $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$

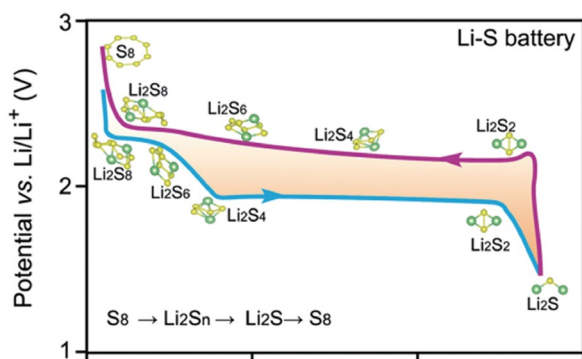


图 3 (网络版彩图)典型的液态锂硫电池充放电曲线 [2]。Copyright©2013, Royal Society of Chemistry

Figure 3 (Color online) Typical charge-discharge curves of liquid-state lithium-sulfur batteries [2]. Copyright©2013, Royal Society of Chemistry.

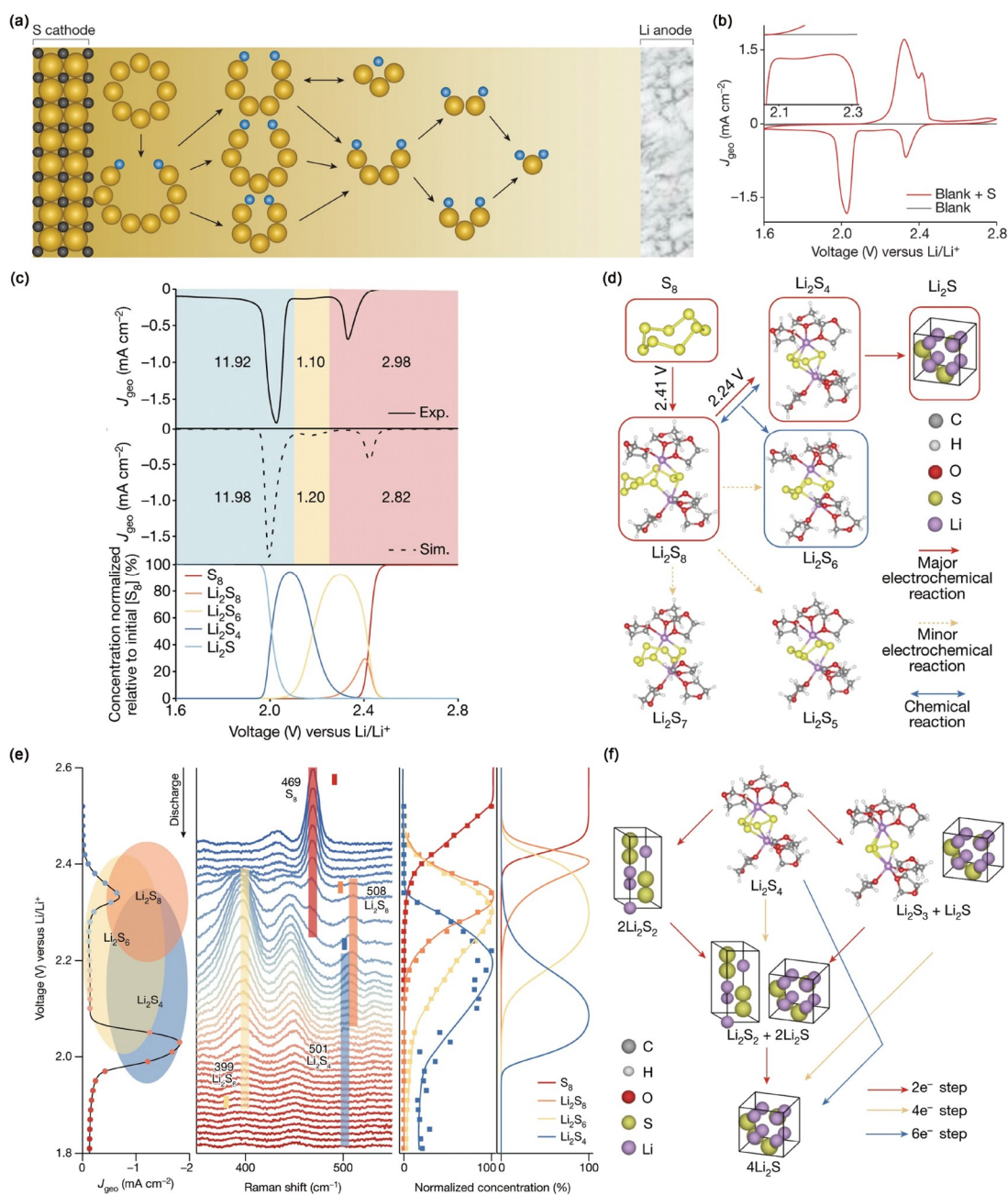


图 4 (网络版彩图)(a) 锂硫电池中硫还原反应网络示意图, 蓝色和黄色小球分别代表锂和硫; (b) 锂硫电池中硫还原反应的 CV 曲线图; (c) CV 曲线、第一性原理模拟 CV 曲线与电荷积分结果以及主要中间浓度与电位关系; (d) 第一性原理计算提出的主要反应机制, 红线代表主要电化学反应、黄线代表次要电化学反应、蓝线代表化学反应; (e) CV 曲线与原位拉曼光谱 (左)、原位拉曼光谱与 DFT 模拟浓度的电压-实验浓度/模拟浓度比较 (右); (f) 从 Li₂S₄ 到 Li₂S 的转化^[28], Copyright©2024, Springer Nature

Figure 4 (Color online) (a) Schematic representation of the sulfur reduction reaction network in lithium-sulfur batteries. Blue and yellow spheres denote lithium and sulfur, respectively; (b) cyclic voltammetry (CV) curve of the sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries; (c) experimental CV curves, first-principles simulated CV curves, and charge integration results, as well as the relationship between the concentration of major intermediates and potential; (d) the primary reaction mechanism proposed by first-principles calculations, red lines indicate the major electrochemical reactions, yellow lines indicate minor electrochemical reactions and blue lines indicate chemical reactions; (e) CV curves with *in situ* Raman spectroscopy (left), and a comparison of *in situ* Raman spectroscopy with DFT simulated concentration in terms of voltage versus experimental concentration/simulated concentration ratio (right); (f) the transformation from Li₂S₄ to Li₂S^[28], Copyright©2024, Springer Nature.

$\rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}(\text{Li}_2\text{S}_8 + \text{Li}_2\text{S}_4 \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{S}_6)$ (图4(d)), 发现 $\text{Li}_2\text{S}_8 + \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_6$ 是唯一放热的反应(反应吉布斯自由能为 -0.16 eV), 该反应与其他反应网络形成强烈竞争. 此外, 检测出存在 Li_2S_8 和 Li_2S_4 以及 Li_2S_4 和 Li_2S_6 的歧化反应, 可能对应于两峰之间的非零平台. 通过原位拉曼光谱进一步验证了该反应网络及反应机制: 在放电过程中, 随着电位的降低, S_8 的特征信号减弱, 而 Li_2S_8 的特征信号开始出现, 同时检测出 Li_2S_6 的峰. 在大约 2.32 V 的电位时 Li_2S_8 信号达到峰值, 同时检测到 Li_2S_4 的解卷积峰. 电位进一步降低, Li_2S_4 成为主要的多硫化物, 而 Li_2S_6 通过配位反应产生. 最后, Li_2S_6 和 Li_2S_4 的信号逐渐降低, 最终转化为 Li_2S (图4(e)). 通过估算, 放电过程中 Li_2S_8 、 Li_2S_6 和 Li_2S_4 的最大浓度比约为 $1.7:5.5:0.4$, 表明 Li_2S_6 是放电过程中存在的主要多硫化物, 是导致“穿梭效应”的主要中间体. 此外, Li_2S_4 到 Li_2S 的反应路径也由第一性原理计算得出, 见图4(f). 这些发现为理解和优化锂硫电池中的硫还原反应提供了重要的理论基础和指导.

2.2 锂硫电池发展主要障碍

锂硫电池发展面临着诸多障碍, 其中既包括界面兼容性差、电解质或正负极化学/电化学不稳定、锂枝晶生长等所有类型锂离子电池中普遍存在的问题, 也有其特有的障碍. 锂硫电池特有的障碍中, 硫正极导电性差和多硫化物“穿梭效应”尤为突出, 对锂硫电池的性能突破和产业发展形成了阻碍. 因此本节和下一节将分别针对上述两个锂硫电池主要障碍进行详细阐述.

深入探究研究人员为解决这些问题已经付诸实施的方法和举措, 力求为锂硫电池技术的突破与发展带来参考和助力, 推动锂硫电池在能源领域展露更广阔的应用发展空间.

2.2.1 硫正极导电性差

针对硫正极导电性差的问题, 首先聚焦于硫的原子结构特性. 从原子及分子水平来看, 锂硫电池中硫正极导电性差的原因如下.

(1) 硫的原子结构特性

电子构型与迁移困难. 如图5(a)和(b)所示, 硫原子的最外层有6个电子($3s^2 3p^4$), 在形成单质硫时, 硫原子之间通过共价键结合成环状或链状分子. 这些分子之间的相互作用相对较弱, 电子在这些分子结构之间的传导受到较大阻碍. 同时, 硫原子的电子构型使得其电子云分布较为分散, 不利于电子的自由移动, 导致其自身的导电性基础薄弱. 此外, 硫的带隙为 2.15 eV , 表明其本征导电性很差(图5(c))^[29,30].

固态硫的分子排列限制. 硫在正极材料中通常以固态形式存在, 固态硫的分子排列相对有序. 然而, 这种有序排列反而限制了电子的自由移动. 相比之下, 金属等良好导体的原子结构具有大量自由电子, 能够在电场作用下自由移动形成电流, 而硫的原子结构缺乏这种大量自由且易于移动的电子.

(2) 硫正极中的化学反应与分子变化影响

复杂化学反应过程. 在锂硫电池充放电过程中, 硫会经历复杂的化学反应. 硫首先与锂反应生成 Li_2S_n 等

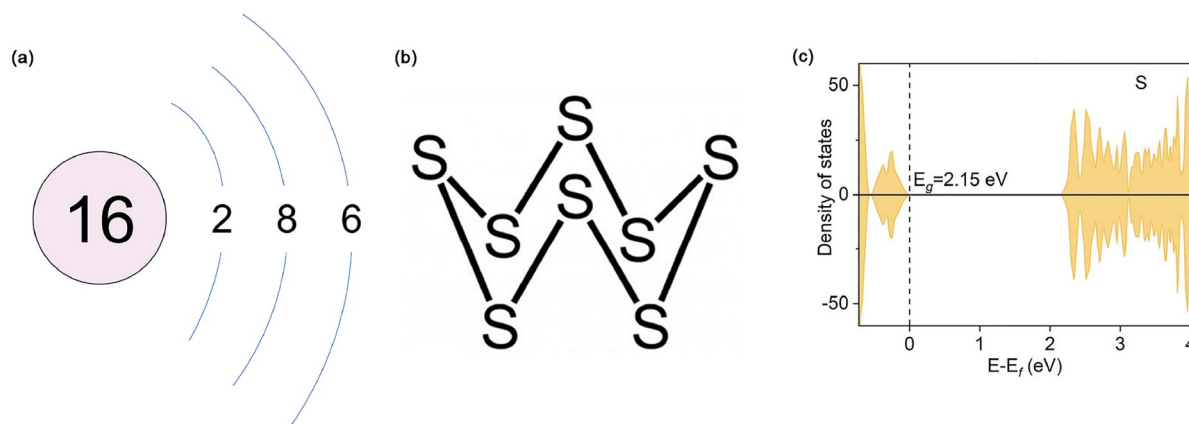


图5 (网络版彩图)(a) 硫的外层电子分布图; (b) 硫的共价键成键方式; (c) 硫的态密度^[29], Copyright©2024, Springer Nature
Figure 5 (Color online) (a) The distribution diagram of sulfur's outer electrons; (b) the bonding mode of sulfur's covalent bond; (c) density of states of sulfur [29], Copyright©2024, Springer Nature.

中间产物, 这些多硫化锂在电解液中溶解并穿梭于正负极之间. 多硫化锂的形成和溶解过程会改变硫正极的微观结构, 导致电极材料的导电性发生变化^[31].

放电产物的导电性问题. 在放电过程中, 随着多硫化锂逐渐被还原为不溶性的硫化锂, 硫化锂在正极表面沉积. 硫化锂是一种半导体材料, 其电子电导率非常低(约为 $10^{-8} \sim 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$), 大大降低了硫正极整体的导电性, 使得电子在正极中的传输变得困难, 从而影响了电池的容量和稳定性.

(3) 硫正极导电性差导致的电池电化学性能问题

影响充放电速率. 由于导电性差, 在充电时, 外部电路的电子难以快速地转移到硫正极表面参与反应, 导致充电速度缓慢. 放电时, 硫正极内部产生的电子也难以迅速传导至外电路, 使得放电功率受到限制. 比如在实际应用场景中, 可能表现为需要较长时间才能将电池充满电, 或者在高功率设备中无法满足快速放电的需求.

导致电极极化. 差的导电性会引起电极极化现象加剧. 极化使得电池的实际工作电压偏离其理论电压, 降低电池的能量转化效率. 研究数据显示, 相比导电性良好的正极材料, 硫正极的极化电压可能会增加数倍甚至更高.

对自放电的影响. 导电性差会使硫电极内部电荷分布不均匀, 容易在局部区域形成较高的电势差, 从而引起局部的自放电反应加剧. 但从整体来看, 由于大部分区域电子传输受阻, 综合作用下可能使自放电现象的表现变得更为复杂, 难以简单地判断其是增强还是减弱总体自放程度. 不过总体而言, 可能会使电池在储存过程中的电量损失规律变得不稳定.

材料结构设计挑战. 为改善硫正极的导电性, 需要采用各种策略, 如改善硫本身的带隙, 或与导电硫宿主材料复合. 但这也增加了电极制备的复杂性和成本. 例如, 常用的碳材料与硫复合时, 需要精确控制碳的结构和形态, 以确保与硫的良好接触和导电网络的形成.

硫的放电中间产物导电性差, 影响反应动力学. 差的导电性使得中间产物的氧化还原反应速率变慢, 影响电池的整体性能. 例如, 在充放电过程中, 多硫化物的转化反应可能会出现迟缓现象, 导致电池的充放电平台不稳定, 电压波动较大; 迟缓的反应动力学还可能导致硫的利用率低, 严重影响电池能量密度.

2.2.2 多硫化物“穿梭效应”

前文阐述了硫正极导电性差这一关键障碍, 其内在的原子结构特性决定了硫在电子传导方面的劣势, 进而影响锂硫电池的性能表现. 无独有偶, 另一个关键问题多硫化物“穿梭效应”同样制约着锂硫电池的发展. 在锂硫电池运行过程中, 硫还原生成的高阶多硫化物中间体(Li_2S_x , 其中 $6 < x < 8$)在常用的有机电解液(如1,3-二氧戊环/1,2-二甲氧基乙烷, DOL/(Dimethoxyethane, DME))中具有较高的溶解度, 从正极迁移至锂负极表面^[13]. 在锂负极上, 这些多硫化物被还原成不导电且不易溶的 Li_2S , 形成钝化层. 而其他中间体则可返回到硫正极, 并且可以在正负极之间来回穿梭, 这一现象被称作“穿梭效应”, 其会导致活性材料的不断流失和锂金属表面的钝化, 最终造成锂硫电池容量的快速衰减以及较差的倍率性能^[31]. 此外, 即使在没有充放电时, 锂硫电池依然会产生“穿梭效应”, 导致电池自放电, 造成活性物质持续消耗, 电池开路电压降低、容量损失^[32,33]. 并且溶解在电解液中的多硫化物会增加电解液的黏度, 使得电池阻抗提升、电池整体性能降低. 同时, “穿梭效应”还会导致电池持续地充电, 显著降低库仑效率, 严重时甚至会导致电池报废. “穿梭效应”严重影响了锂硫电池的稳定性, 阻碍了其进一步发展.

近年来, 研究人员对多硫化物的穿梭机制进行了深入研究. Mikhaylik和Akridge^[34]推导出描述穿梭行为的方程, 该方程考虑了充电电流和多硫化物的扩散性对穿梭行为的影响. 充电穿梭因子(f_c)定义为

$$f_c = \frac{k_s q_{up} [S_{total}]}{I_c}, \quad (1)$$

其中, k_s 为穿梭常数、 q_{up} 为上电位平台硫贡献的比容量、 S_{total} 为总的硫浓度、 I_c 为充电电流. q_{up} 的值被设定为 419 mAh g^{-1} , 相当于锂硫电池全理论容量的25% (每个硫原子得到0.5个电子). 当 $f_c < 1$, 即充电电流足够大或穿梭常数值较低时, 电池可以完全充满, 此时电池电压会急剧增长. 而当 $f_c > 1$ 时, 电池不能完全充满, 电压会趋于平稳. 并且, f_c 的值越大, 电池达到的稳定电压也就越低.

此外, “穿梭效应”还会降低高电压平台的充电效率. f_c 大于0但小于1时, 需要过充才能将多硫化物完全转化为硫. 过充量计算公式为

$$H_{OC} = -\frac{1}{f_C} \ln(1 - f_C) - 1. \quad (2)$$

在理想情况下, 当电池完全充电时, 高电压平台的过充量主要取决于 f_C . 当 f_C 在0.1~0.2之间时, 完全充电所需的过充量非常小. 然而, 随着 f_C 增加, 过充量可能会显著增加, 甚至超过100%. f_C 越接近1所需的过充量就越大. 如果 f_C 超过1, 即使充电时间无限延长, 电池中的高阶多硫化物也无法完全转化为元素硫. 由此可见, f_C 对锂硫电池的性能具有显著影响. 多硫化物在电解液中的高溶解度导致严重的“穿梭效应”. 因此, 抑制多硫化物的“穿梭效应”是高稳定高容量锂硫电池的关键挑战之一.

通常, 锂硫电池的充放电过程涉及一系列复杂的固态-液态-固态相变, 同时伴随着“穿梭效应”. 只有有效地抑制“穿梭效应”, 锂硫电池才能实现其高能量密度和稳定的循环性能, 从而进一步向商业应用推进. 数十年来, 科研人员在抑制锂硫电池的“穿梭效应”方面做出了十足的努力. 他们从可溶性多硫化物的迁移路径着手, 探索了多种策略, 包括对正极材料的精心设计、开发功能性隔膜、着手新型结构黏结剂的选择和应用、研制新型电解质等方法, 这些研究方向都得到了广泛的研究和讨论.

3 正极导电性改进策略

3.1 提升硫宿主材料导电性

为改进硫正极导电性, 许多种类的碳材料被用作导电硫宿主材料, 如多孔碳、空心碳球、碳纳米管(carbon nanotube, CNT)和还原氧化石墨烯(rGO)等. 表1详细统计了硫宿主材料相关研究的电解质组分、正负极活性材料、电池性能数据等. 尽管基于rGO的材料在导电率提升方面表现出色, 但rGO的二维开放结构不利于抑制多硫化物的溶解. 针对上述情况, 韩国首尔大学的朴元哲团队^[35]通过铸造的方法将硫融入rGO中, 后又通过冷冻铸造工艺将石墨烯片转化为石墨烯纳米卷(S/GNSC) (图6(a)). 这种材料在保证rGO导电优势的同时, 抑制了多硫化物的溶解, 由于精细的纳米结构设计, 正极的电化学性能显著提高. 所制备的硫负载量为76 wt.%的S/GNSC复合材料作为正极材料时, 在0.2 C下表现出1295 mAh g⁻¹的高初始容量和100次循环后744 mAh g⁻¹的可逆容量, 而负载在还

原氧化石墨烯片上的硫的容量由于多硫化物的不可逆损失而持续衰减至100次循环后的510 mAh g⁻¹ (图6(b)和(c)).

常用的碳基材料虽然具有良好的导电性, 但其非极性导致与极性Li₂S的相互作用较弱, 大大降低了其在循环过程中限制这些物质在碳壳内的能力. 虽然可以将极性含氧官能团引入碳中以改善其与Li₂S的相互作用, 但这种氧化处理会极大地降低碳的导电性. 因此在使用碳基材料作为Li₂S正极的包覆材料时, 存在一个主要的限制: 很难同时实现高导电性和与Li₂S的强结合. 针对这一问题, 斯坦福大学的崔屹团队^[36]首次证明了使用一种二维(2-dimensional, 2D)层状二硫化钛(TiS₂), 作为Li₂S正极的有效包覆材料可以克服这一限制. TiS₂具有高电导率和极性Ti-S基团, 可以与Li₂S发生强相互作用. 崔屹团队合成了Li₂S@TiS₂核壳纳米结构, 与纯Li₂S相比, 其电子电导率高10个数量级. 分子动力学模拟的结果表明Li₂S和TiS₂之间存在强结合, 计算出的结合能比Li₂S和碳基石墨烯之间的结合能高10倍. 使用Li₂S@TiS₂纳米复合物作为正极材料, 实现了在高倍率条件(4 C)下503 mAh g⁻¹的比容量, 以及在高质量负载条件下3.0 mAh cm⁻²的面积容量(5.3 mg_{Li₂S} cm⁻²) (图6(d)和(e)).

滑铁卢大学的Nazar团队^[37]报道了一类新型硫宿主材料——多层MXene. 其具有高导电性(远高于氧化石墨烯的电子电导率)和高活性2D自功能化表面, 并能通过金属-硫相互作用与多硫化物形成化学键合. 该团队将MXene相Ti₂C作为锂硫电池正极主体材料, 即使S含量为70 wt.%也能提供稳定的循环性能和高容量. 通过熔融扩散将硫掺入Ti₂C基质中, 从而得到复合正极, 以其组装的电池在0.5 C下650次循环后的放电容量为723 mAh g⁻¹.

东京工业大学的Masaaki Hirayama团队^[38]另辟蹊径, 报道了一种Li₂S基正极复合材料(图7(a)). 其特征是: (1) 用LiI改性Li₂S增强其离子导电性和Li₂S/S的氧化还原动力学; (2) 活性材料与具有~10 nm大小孔径的碳复型(CR10)混合, 建立紧密接触, 提升正极导电性能并可以适应循环引起的应力和应变; (3) 通过液相法合成获得Li₆PS₅Br固态电解质(SE-liq); (4) 使用液相法制备的气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber, VGCF)具有稳定的正极结构并辅助正极形成稳定的三维(3-dimensional, 3D)导电通路. 复合正极稳定的物理结

表 1 各种类型硫宿主材料优化正极相关研究的硫宿主材料、电解质组分、活性材料、电池性能统计**Table 1** Statistics of sulfur host materials, electrolyte components, active materials, and battery performance in the research related to optimizing the positive electrodes with various types of sulfur host materials

硫宿主材料	电解质组分	活性材料	电池性能	参考文献
rGO	LiTFSI/LiNO ₃ /DOL/DME	S@GNSC//Li	0.2 C 下 1295 mAh g ⁻¹ , 循环 100 圈后 744 mAh g ⁻¹	[35]
TiS ₂	LiTFSI/LiNO ₃ /DOL/DME	Li ₂ S@TiS ₂ //Li	4 C 下 503 mAh g ⁻¹	[36]
多层 Ti ₂ C MXene 相	LiTFSI/LiNO ₃ /DOL/DME	S@多层 Ti ₂ C//Li	0.5 C 下 循环 650 圈后, 723 mAh g ⁻¹	[37]
介孔碳衍生物	LiPS ₅ Br	Li ₂ S-LiI@介孔碳衍生物、 LiPS ₅ Br、气相生长碳纤维 共混复合正极//LiIn 合金	0.107 mA cm ⁻² 下第 20 次循环时为 1009 mAh g ⁻¹ ; 0.214 mA cm ⁻² 下 100 次循环后的容量 保持率 82.8%	[38]
科琴黑	LiPS ₅ Cl	S/C@LiI//LiIn 合金	0.1 C 下 循环 275 圈后 2016.9 mAh g ⁻¹ , 容量保持率 100%; 1 C 下 627.1 mAh g ⁻¹ , 最多可循环 450 次	[39]
rGO/CoP	Li ₂ S ₆	S@rGO/CoP//预锂化 rGO/CoP	40 C 下 417.3 mAh g ⁻¹ , 功率密度 137.3 kW kg ⁻¹ ; 在 4 C 下, 循环 1200 圈后 504.0 mAh g ⁻¹	[40]

构、高锂存储能力和三维混合导电结构(图7(b)), 提供了高放电比容量(0.107 mA cm⁻²下第20次循环时为 1009 mAh g⁻¹)、优异的循环稳定性(0.214 mA cm⁻²下 100次循环后的保留率为82.8%) (图7(c)). 从本质上讲, 这项研究肯定了使用液相方法设计Li₂S复合正极的策略, 以提高Li₂S复合正极的导电性, 抑制正极内的体积变化, 并改善Li₂S和S之间的固-固界面接触, 从而有助于实现高性能锂硫电池。

武汉理工大学的唐浩林团队^[39]使用气相沉积法用科琴黑(ketjen black, KB)捕获硫(S/C), 并以锂卤化物(LiF、LiCl、LiBr和LiI)作为正极添加剂制备正极复合材料, 如图7(d)所示. 制备了含有LiX添加剂的S/C(其中, X = F、Cl、Br和I)复合材料, 该复合材料用作锂硫电池的正极材料. 硫在碳材料内的均匀分布和深度限制有利于活性材料的电子导电性. 此外, LiX添加剂促进了S/C复合材料表面的离子扩散和反应活性. 锂硫电池中使用的含有LiI添加剂的S/C复合正极(S/C@LiI)在 275次循环后表现出2016.9 mAh g⁻¹的高放电容量, 容量保持率为100%, 在1 C下可逆放电容量高达 627.1 mAh g⁻¹, 最多可循环450次(图7(g)).

此外, 中国科学技术大学的王功名团队^[40]从另一个角度进行了研究, 制备了一系列具有固定金属阳离子和不同非金属阴离子的钴基化合物(Co₃O₄、CoS₂、Co₄N和CoP), 系统性的研究了非金属阴离子的p轨道对锂硫电池正极性能的影响. 对称电化学研究表明,

由于p轨道随着阴离子的变化而变化, 这些钴基化合物在多硫化物转变过程中表现出明显不同的反应动力学. 由于P的p轨道中心向费米能级移动, 导致Co 3d和P 2p轨道中心之间的间隙较窄. 因此, 锚定在分级还原氧化石墨烯(rGO)纳米片(rGO/CoP)上的CoP拥有最低的电化学势垒, 并且利用rGO/CoP作为硫宿主的锂硫电池表现出最佳的倍率性能和功率密度. 即使在40 C下, 该锂硫电池仍然能够提供417.3 mAh g⁻¹的超高比容量和137.3 kW kg⁻¹的功率密度. 此外, 在4 C倍率下, 稳定循环1200次后仍保持504.0 mAh g⁻¹的高比容量, 这表明rGO/CoP可以很好地抑制“穿梭效应”. 另外, 用恒电流间歇滴定技术(galvanostatic intermittent titration technique, GITT)原位监测不同充电/放电阶段的界面反应电阻. rGO/CoP在放电和充电过程中均始终显示出最低的反应电阻, 表明rGO/CoP上的界面反应势垒最小. CoP超高的电化学性能可以归因于适中的吸附能力和优异的扩散动力学. 通过对非金属阴离子p带和Co d带的态密度分析, CoP中的p带中心相对于费米能级有明显的上移, 从而降低了Co 3d和阴离子2p轨道中心之间的能隙. P原子的阴离子比O和S原子的电子吸引力更小, 导致键合态能量增加, 键合轨道和反键轨道之间的能隙减小, 进一步提高了电子能量. 因为阴离子具有更多的杂化和对价带电子的贡献, 促进了电子交换, 从而促进了界面多硫化物氧化还原动力学. 此外, 观察到了d和p带中心的能隙与S₆/S₂氧化还原电

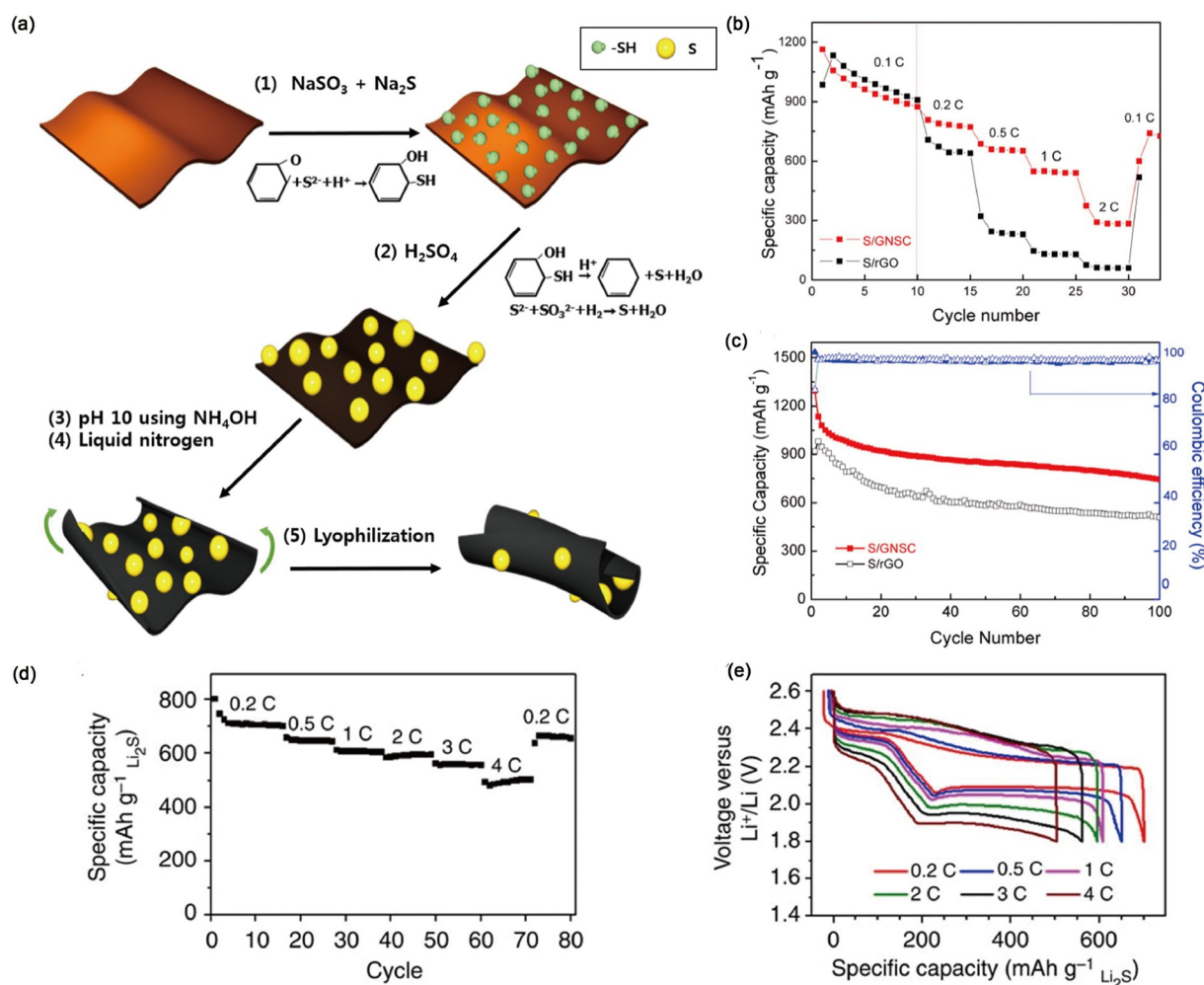


图6 (网络版彩图)(a) S/GNSC制备示意图; (b) S/rGO和S/GNSC电极在不同电流密度(0.1~2 C)下的倍率性能; (c) S/rGO和S/GNSC电极在0.2 C下循环100次的性能和库仑效率^[35]; Copyright©2016, Elsevier; $\text{Li}_2\text{S}@ \text{TiS}_2$ 正极从0.2 C循环至4 C的(d)比容量和(e)充放电曲线^[36]; Copyright©2014, Springer Nature

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the procedure for preparing S/GNSC; (b) rate performances of S/rGO and S/GNSC electrodes at different current densities ranging from 0.1 to 2 C; (c) cycling performances and coulombic efficiency of S/rGO and S/GNSC electrodes at 0.2 C for 100 cycles^[35]; Copyright©2016, Elsevier; (d) specific capacity and (e) charge-discharge voltage profiles of $\text{Li}_2\text{S}@ \text{TiS}_2$ cathodes cycled from 0.2 to 4 C^[36]; Copyright©2014, Springer Nature.

位之间的比例关系,清楚地表明源自非金属阴离子的p带位置通过调节界面电子转移动力学对硫正极电化学性能起着至关重要的作用。

3.2 硫材料本身带隙调控

硫与其放电产物硫化锂的导电性均很低,造成锂硫电池正极反应动力学较差。针对上述问题,研究人员提出在纳米尺度实现导电添加剂和硫的复合、构筑三维导电网络结构、导电碳材料的化学改性等方法能

显著提高硫正极性能^[41~43]。但是,单一的优化导电添加剂和电极结构并不能有效地提高活性物质的负载量^[44]。改善电极反应动力学性能,同时抑制多硫化锂的溶解和穿梭仍是关键课题^[31]。

涉及表面吸附和界面电荷转移的界面相互作用对硫正极的电化学性能起着至关重要的作用。清华大学张强教授课题组^[45]研究了几何结构、电子结构、电荷转移、Li化学位移等因素对硫正极电化学性能的影响。中国科学院金属研究所李波团队^[46]系统地研究了

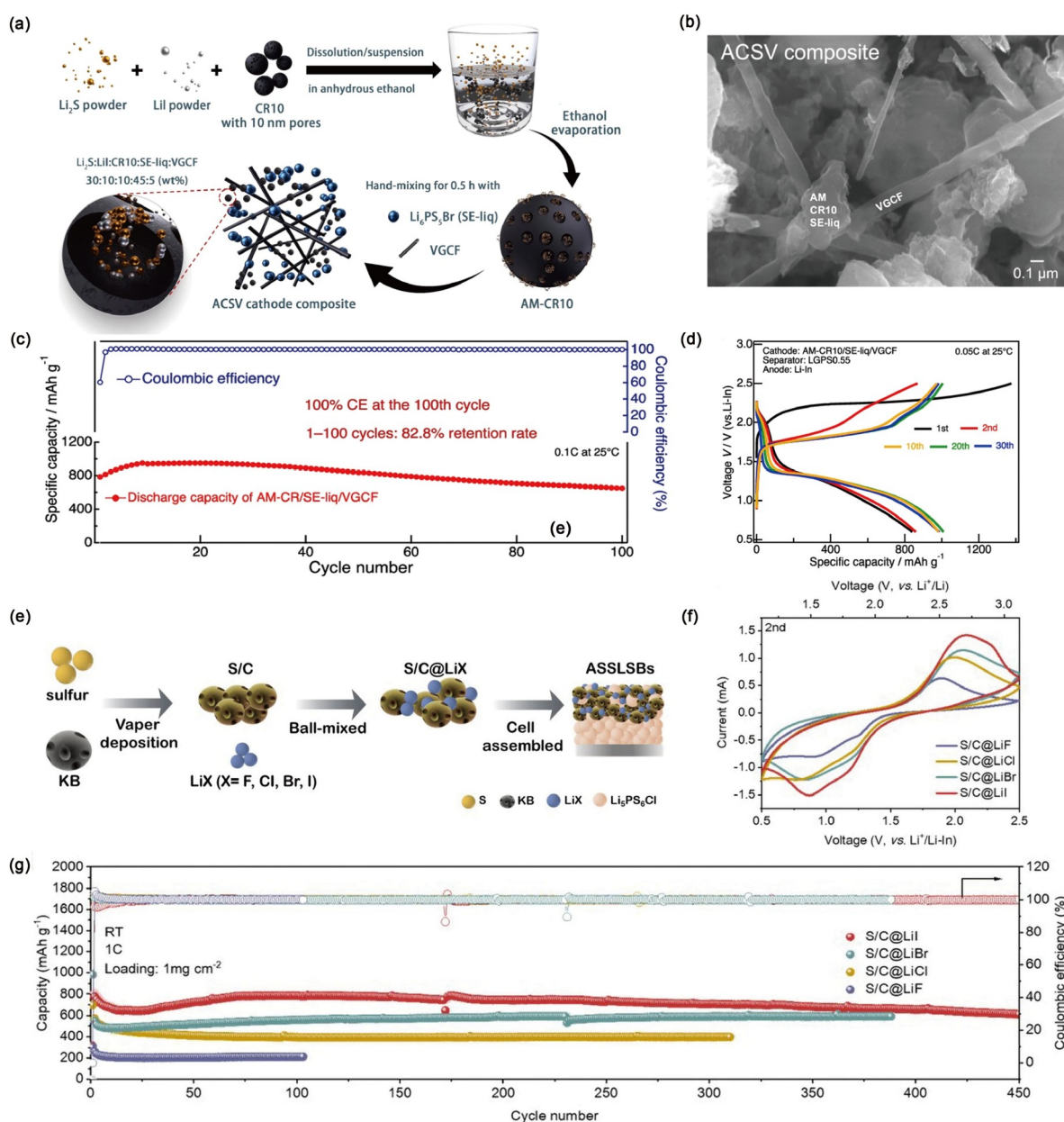


图 7 (网络版彩图)(a) ACSV正极复合材料合成示意图; (b) ACSV正极复合材料的FE-SEM 图像; (c) ACSV正极在 0.214 mA cm^{-2} (0.1 C)下的循环性能; (d) ACSV在 0.107 mA cm^{-2} (0.05 C)下的恒电流充放电曲线^[38], Copyright©2024, Springer Nature; (e) 使用 LiX 作为S/C正极添加剂的全固态锂硫电池的制备示意图; (f) S/C@LiX 正极在扫描速率为 0.05 mV s^{-1} 时的CV 曲线; (g) S/C@LiX 正极在1 C下的循环性能^[39], Copyright©2023, Springer Nature

Figure 7 (Color online) (a) Schematic illustrating the synthesis of the ACSV cathode composite; (b) morphology of ACSV cathode composite; (c) cycling performance of ACSV cathode at 0.214 mA cm^{-2} (0.1 C); (d) galvanostatic charge-discharge profiles of ACSV at 0.107 mA cm^{-2} (0.05 C) ^[38], Copyright©2024, Springer Nature; (e) schematic of preparation procedures of ASSLSBs with LiX as S/C cathode additives; (f) CV curves of S/C@LiX cathode at a scan rate of 0.05 mV s^{-1} ; (g) cycling performance of S/C@LiX cathode at 1 C ^[39], Copyright©2023, Springer Nature.

各类杂原子掺杂石墨烯纳米带作为硫宿主材料的性能。通过分析结合能、几何构型和电子结构,认为强度适度的相互作用能有效提高界面电荷转移。与此同时,

太弱的相互作用不利于界面电荷转移,而太强且构型稳定的相互作用也可能阻碍氧化还原转化,减少后续反应的活性位点^[47,48]。因此,调节本质上由基质表面

电子态决定的界面相互作用对于界面氧化还原反应至关重要。清华大学张强教授课题组^[49]通过DFT计算探索了过渡金属硫化物与多硫化锂中的硫原子间的电荷转移。根据进一步的分波态密度分析, 电荷转移主要归因于过渡金属硫化物和多硫化锂之间的d-p轨道相互作用。因此, 为适当的调控硫正极的表面吸附作用和界面电荷转移, 在电子结构水平上了解界面相互作用的内在机理是非常重要的。

通过对硫材料本身带隙的调控, 同样能够提高硫正极的导电性并改善多硫化锂的反应动力学^[50-52]。例如美国加利福尼亚大学圣地亚哥分校刘平教授课题组^[29]报道了一种在25℃时显示出半导体级电导率($\sim 5.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)的 $\text{S}_{9,3}\text{I}$ 分子晶体(图8(a)), 该晶体电导率比硫本身提高了11个数量级。通过将 I_2 插入晶体硫结构, 在硫的带隙中引入了新状态, 并促进了电化学循环过程中反应性多硫化物的形成。此外, 该材料的熔点较低, 约为65℃, 可通过定期重熔正极材料来修复因循环而损坏的界面。因此, $\text{Li-S}_{9,3}\text{I}$ 全固态电池可实现400次的稳定循环, 容量保持率为87%。通过计算得到的S和 $\text{S}_{9,6}\text{I}$ 的部分状态密度可以解释这一观察结果。纯S的Heyd-Scuseria-Ernzehof (HSE)功能带隙为2.92 eV。 I_2 的引入增加了带隙内的状态, 并将HSE带隙降低至1.65 eV(图8(b)), 从而提高了硫正极电子导电性, 并改善了多硫化锂的反应动力学。

4 锂硫电池“穿梭效应”应对方案

4.1 硫正极优化

在探索应对锂硫电池中多硫化物“穿梭效应”的道路上, 向硫正极中添加金属氧化物是一种有效的方法。该方法可以有效提高锂硫电池的库仑效率和循环性能, 因为氧化物在硫正极中充当多硫化物吸附剂。在众多金属氧化物中, TiO_2 对硫和多硫化物具有强吸附能力, 可以明显抑制“穿梭效应”。然而, 低电导率是其不容忽视的短板。因此与良好导电性的碳材料形成复合结构是改善硫正极电化学性能的方法具备一定应用前景。在此背景下, 黄炳照团队^[53]报道了一种微孔碳(microporous carbon, MC)-介孔碳掺杂二氧化钛/硫复合材料(MC-Meso C掺杂 TiO_2/S)作为锂硫电池的正极材料, 如图9(a)。 TiO_2 可以有效吸附多硫化物以抑制其溶解, 从而实现长循环稳定性, 但因其电导率低, 需要介孔碳掺杂来提高电导率并在短时间内捕获多硫化物。然而介孔中的硫仍然可以被电解质溶剂渗透, 因此不能有效抑制溶解, 尤其是在长循环过程中, 研究者又加入微孔碳作为“硫载体”以实现所需的循环稳定性。以该复合正极组装的电池首次放电容量为 802 mAh g^{-1} , 在0.1 C下经过140次循环后仍保持在 578 mAh g^{-1} , 库仑效率大于97.1%(图9(b)和(c))。

韩国高丽大学Yun Chan Kang团队^[54]也在积极探索材料和实验方法, 利用超声波喷雾热解技术合成了

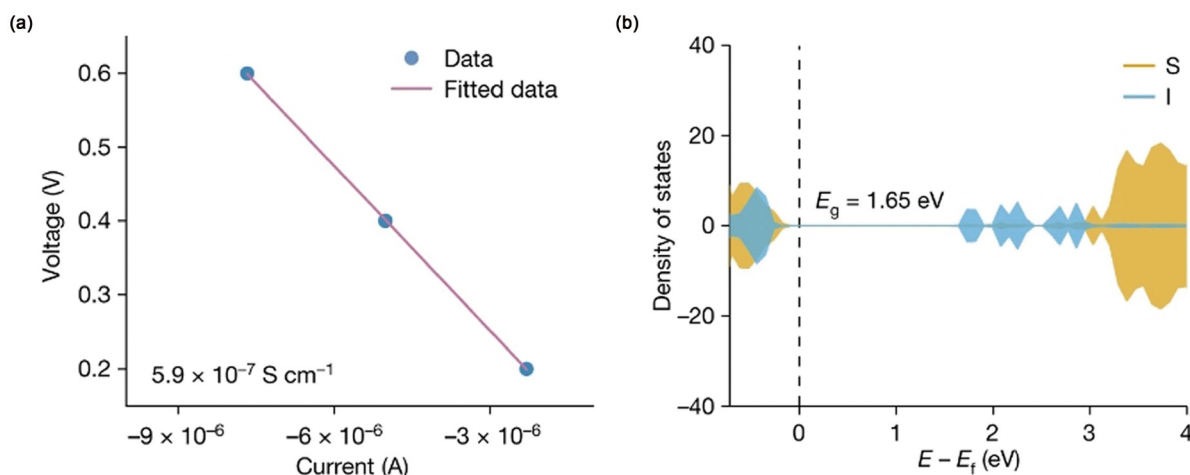


图8 (网络版彩图)(a) 通过平衡电流与施加电压的关系测量得到的 $\text{S}_{9,3}\text{I}$ 在25℃下的电导率; (b) HSE计算中 $\text{S}_{9,6}\text{I}$ 的元素投影态密度^[29], Copyright©2024, Springer Nature

Figure 8 (Color online) (a) Electrical conductivity of $\text{S}_{9,3}\text{I}$ at 25℃, measured by the equilibrium current versus applied voltages; (b) elemental projected density of states for $\text{S}_{9,6}\text{I}$ from HSE calculations ^[29], Copyright©2024, Springer Nature.

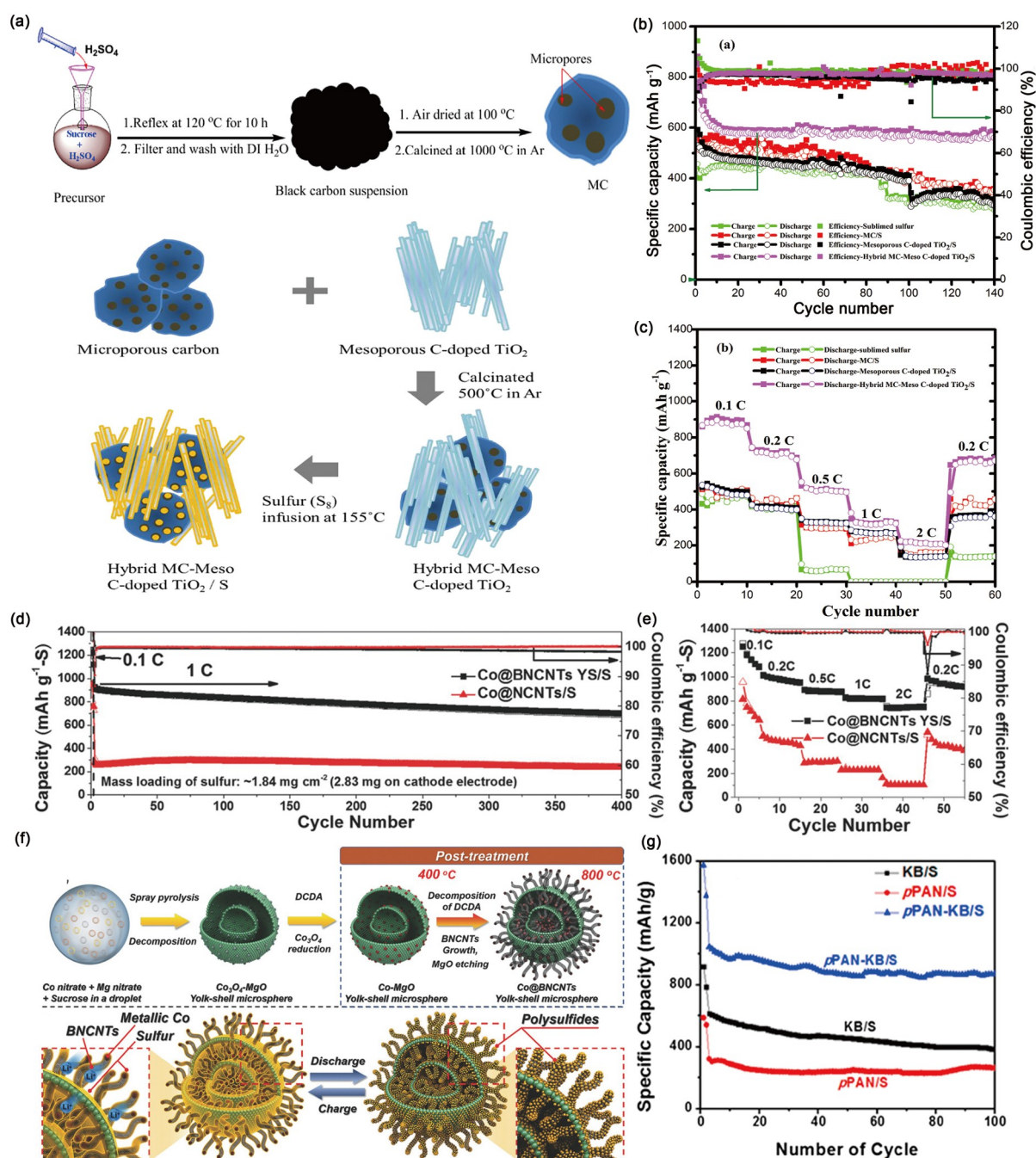


图 9 (网络版彩图)(a) MC和混合MC-Meso C掺杂 TiO_2/S 复合材料结构设计的方案; (b) 升华硫、MC/S、介孔碳掺杂 TiO_2/S 和混合MC-Meso C掺杂 TiO_2/S 复合材料的循环性能和库仑效率; (c) 升华硫、MC/S、介孔碳掺杂 TiO_2/S 和混合MC-Meso C掺杂 TiO_2/S 复合电极的倍率性能^[53], Copyright©2016, Elsevier; (d) Co@BNCNTs YS/S微球和Co@NCNTs/S的循环性能以及(e) 倍率性能^[54], Copyright©2017, John Wiley and Sons; (f) Co@BNCNTs YS微球的形成机理及充放电机制示意图; (g) KB/S、pPAN/S、pPAN-KB/S的循环性能^[55], Copyright©2016, Elsevier

Figure 9 (Color online) (a) Proposed scheme for the structural design of MC and hybrid MC-Meso C-doped TiO_2/S composite; (b) cycling performance and columbic efficiency of sublimed sulfur, MC/S, mesoporous C-doped TiO_2/S and hybrid MC-Meso C-doped TiO_2/S composite; (c) rate performance of the sublimed sulfur, MC/S, mesoporous C-doped TiO_2/S and hybrid MC-Meso C-doped TiO_2/S composite electrodes at 0.1 C [53], Copyright ©2016, Elsevier; galvanostatic charge/discharge profiles of (d) cycling performances and (e) rate capabilities of the Co@BNCNTs YS/S microspheres and Co@NCNTs/S [54], Copyright©2017, John Wiley and Sons; (f) formation mechanism of the Co@BNCNTs YS microsphere and schematic of discharge and charge mechanism; (g) cycling performances of KB/S, pPAN/S, pPAN-KB/S [55], Copyright©2016, Elsevier.

由一维竹子状氮掺杂碳纳米管(bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotube, BNCNT)包裹钴纳米粒子组成的分层多壳蛋黄壳微球(Co@BNCNTs YS微球)。这种材料作为锂硫电池的正极宿主具有以下优势: 首先, 分层的蛋黄壳结构不仅有利于电解质渗透, 而且还为硫的储存提供了足够的空间。其次, BNCNT和金属Co对硫具有很强的化学亲和力, 可以促进多硫化锂的捕获。最后, 相互连接的导电BNCNT网络可以提高硫的利用率并降低电极的电阻。因此, 含有64 wt.%硫的 Co@BNCNTs YS微球基正极在1 C电流密度下经过400次循环后表现出 700.2 mAh g^{-1} 的高放电容量和良好的倍率性能(图9(d)和(e))。

此外, 宾夕法尼亚大学的王东海团队^[55]展示了通过高通量气溶胶辅助工艺制备硫与热解聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)-科琴黑碳($p\text{PAN-KB/S}$)的新型多孔球形纳米复合材料, 并将其用作高硫负载锂硫电池的正极材料。 $p\text{PAN-KB/S}$ 复合材料(硫负载量: 约72%)的优势在于KB的高导电性和物理吸附能力与 $p\text{PAN}$ 的强化学键合能力的结合; 内部硫通过物理吸附被捕获在KB内部, 而外部硫通过化学相互作用锚定在 $p\text{PAN}$ 的框架上(图9(f))。利用这些特性, $p\text{PAN-KB/S}$ 复合材料在0.5 C倍率下经过100次循环后表现出 856 mAh g^{-1} 的高容量及优异的高倍率能力(图9(g))。

随着对多硫化物“穿梭效应”研究的不断深入, 多硫化物的催化转化于2014年由加拿大滑铁卢大学Nazar团队^[56]提出, 他们开发了一种具有强极性和高比表面积金属氧化物(Ti_4O_7)作为硫宿主材料, 并获得了优异的电池性能。催化剂能够促进电极界面的电子转移, 降低电池极化并促进多硫化物转化反应动力学。一方面, 催化剂多样的物理尺寸和独特可控的电子结构可实现多硫化物的限域与加速转化; 另一方面, 催化剂的引入不仅可以提高锂离子在硫正极中的传导速率, 而且通过降低不溶性多硫化物($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)的成核势垒加速了其在正极中的沉积, 从而提高硫的利用率并增强多硫化物的氧化还原反应动力学。到目前为止, 碳材料、非金属元素掺杂、金属氧化物、氮化物、硫化物和金属单原子等催化剂已被广泛应用到硫正极中^[57-60]。

例如, 美国斯坦福大学崔屹教授^[61]在MXenes上引入了一系列表面基团, 包括N、P、O、S、F和 Cl_3C_2 (图10(a)), 并系统地探究了表面功能化调节MXenes对

多硫化物锚定强度和催化活性的机制。所有的改性 Ti_3C_2 保持了优异的导电性, 而由O和S基团功能化的MXenes凭借适当的表面吸附强度和较低的还原能垒而表现出最佳的多硫化物催化性能。锂硫电池正极侧的反应是化学反应和电化学反应的耦合, 即均相反应和异相反应同时发生。因此, 清华大学张强教授课题组^[62]将卟啉活性位点共价接枝在导电且柔性的高分子链上, 提出了活性位点“半固定”的催化剂设计策略。导电聚合物将卟啉活性位点整合到非均相电催化的导电途径中, 与此同时, 柔性的高分子链将卟啉活性位点的电催化功能从二维导电表面扩展到三维电解质, 从而实现均匀的电催化。相应的锂硫软包电池具有 343 Wh kg^{-1} 的实际能量密度。

在众多用于硫正极的催化剂中, 单原子催化剂的研究备受关注。多种含单金属原子(如Fe、Co、Ni、Cu、V、Ru等)均匀分散在不同底物上的单原子催化剂被用作硫宿主材料, 这些单原子催化剂具有良好的催化活性和吸附能力, 可以提高硫正极的性能^[59]。例如, 为优化锂硫电池中多硫化锂的吸附-催化过程, 哈尔滨工业大学张乃庆教授团队^[63]制备了一种Fe-NC材料, 其具有配位不饱和的Fe- N_2 中心。相较于 CN@S 正极, 这种Fe- $\text{N}_2/\text{CN@S}$ 正极的循环性能优势显著(2 C下2000次循环后容量衰减仅为0.011%/次), 可逆容量高(0.1 C时比容量达 1451 mAh g^{-1})且库仑效率稳定在约98%。不饱和的Fe- N_2 中心不仅可以锚定多硫化锂, 还可以促进其转化, 降低 Li_2S 分解的反应势垒。除此之外, 可以在碳材料中间层嵌入单原子催化剂来增强对多硫化锂的吸附和催化转化, 显著提高电池循环性能。

进一步地, 全固态锂硫电池可以有效避免多硫化物的“穿梭效应”产生, 添加适当的催化剂同样能够有效的改善硫正极的反应动力学并提高活性物质的利用率。加拿大西安大略大学孙学良教授团队^[64]利用X射线吸收光谱和飞行时间二次离子质谱法, 发现全固态锂硫电池的放电产物并非仅由 Li_2S 组成, 而是由 Li_2S 和 Li_2S_2 的混合物组成, 且 Li_2S_2 比 Li_2S 具有更高的电化活性, 体积膨胀也相对较小。据此提出了调节放电截至电压促进 Li_2S_2 生成, 并在硫正极中引入微量固态催化剂LiI的策略, 以提高全固态锂硫电池的循环稳定性(图10(b)~(d))。相应的全固态锂硫电池在 2.0 A g^{-1} 、 25°C 下经过1500次循环后可提供 979.6 mAh g^{-1} 的可逆

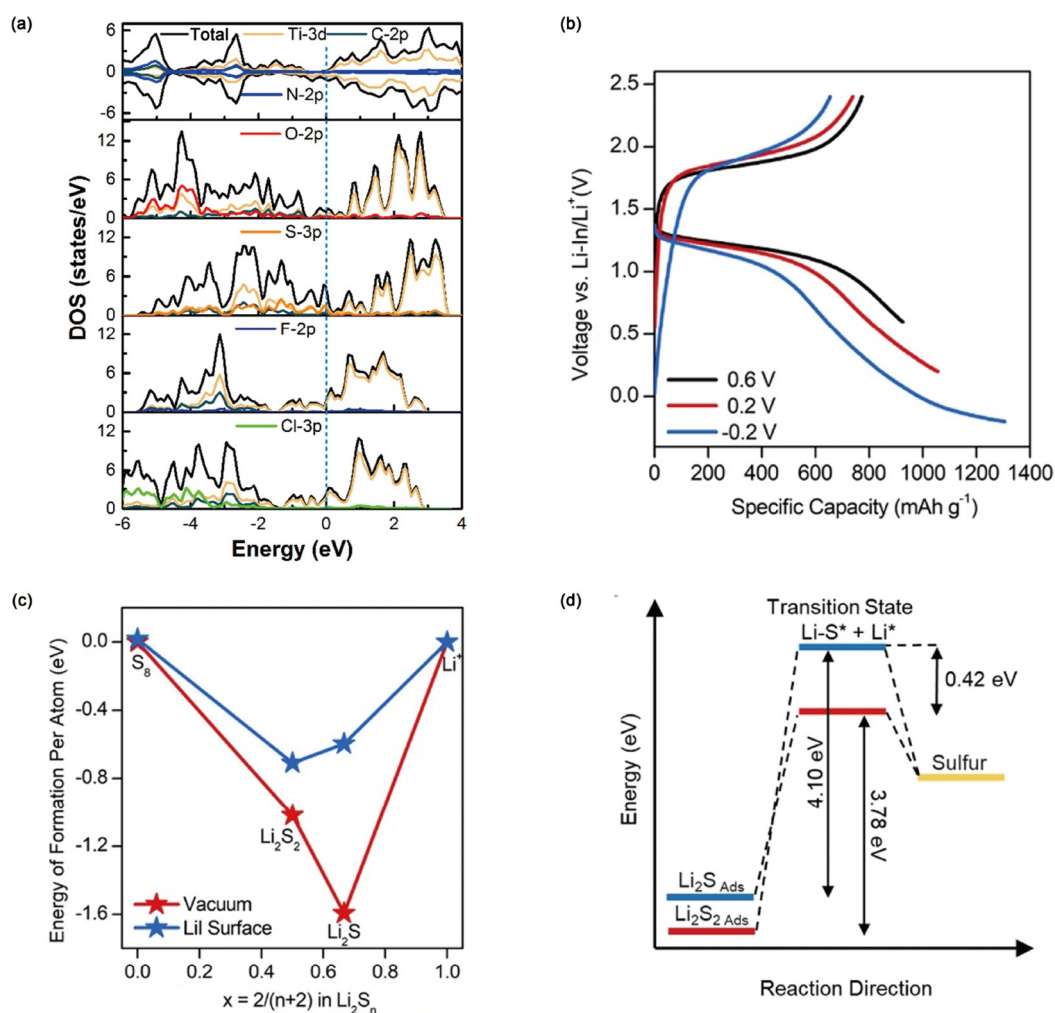


图 10 (网络版彩图)(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ ($T = \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}$) 的态密度图^[61], Copyright©2019, American Chemical Society; (b) 使用不同下限电位测试的ASSLSB的容量-电压曲线; (c) 真空(红线)和LiI(100)表面(蓝线)中的 Li_2S_2 和 Li_2S 的理论吉布斯自由形成能; (d) LiI表面吸附相中 Li_2S_2 (红线)和 Li_2S (蓝线)氧化需要的活化能垒^[64], Copyright©2023, Springer Nature

Figure 10 (Color online) (a) Density of states of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ ($T = \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}$), respectively ^[61], Copyright©2019, American Chemical Society; (b) capacity-voltage profile of the ASSLSB tested using different lower limit potentials; (c) computational Gibbs-free formation energies of Li_2S_2 and Li_2S per atom in vacuum (red line) and on the LiI (100) surface (blue line); (d) simplified activation diagram illustrating the energy landscape of Li_2S_2 (red line) and Li_2S (blue line) oxidation in the adsorbed phase on the LiI surface ^[64], Copyright©2023, Springer Nature.

容量,并在很宽的温度范围内(-10°C 、 25°C 和 60°C)表现出优异的循环稳定性。

4.2 隔膜材料设计

锂硫电池的“穿梭效应”被认为是限制其实际应用的一个重要因素。隔膜作为锂硫电池的关键部件,尽管不直接参与电池的电化学反应,却是多硫化物的扩散通道,其结构、组分与性能极大地影响着锂硫电池的电极反应和长循环稳定性。然而,目前商业上主流的

聚烯烃隔膜具有较大的孔径,与多硫化物相互作用弱,因此无法抑制锂硫电池两电极之间多硫化物的穿梭^[65,66]。因此,在确保基于聚烯烃的隔膜的基本功能的前提下,对其进行修饰具有吸附和转化多硫化物的功能材料,对抑制多硫化物的“穿梭效应”和提升锂硫电池循环稳定性有着至关重要的意义^[24,67-68]。

当前锂硫电池隔膜的修饰方法主要基于在它们迁移到负极的过程中将多硫化物限制在电池的正极区域以及加速多硫化物转化。可以从3个角度实现: (1) 通过

定位屏障或吸附效应进行修饰,使隔膜具有吸附性,将多硫化物固定在正极;(2)通过静电效应进行修饰,使隔膜具有排斥性,抑制多硫化物的穿梭;(3)引入电催化剂,加速可溶性多硫化物向不溶性多硫化物的转化。此外,隔膜的润湿性、热稳定性、机械性能、孔隙率、吸液率等基本参数同样影响着锂硫电池的比容量和循环寿命。理想的锂硫电池隔膜需在保持润湿性、热稳定性、机械性能、孔隙率和吸液率等优势的同时兼具抑制多硫化物“穿梭效应”的功能^[69,70]。

在众多抑制“穿梭效应”的策略中,在商业聚烯烃隔膜的基础上进行功能化修饰与改性是最直接和有效的手段。常通过各种涂层来实现对多硫化物的吸附或排斥,其中,碳基材料是最常见的锂硫电池功能化涂层,多孔的碳基材料提供的大量吸附位点可以通过物理吸附作用有效限制多硫化物的迁移。例如,中国科学院陈成猛教授团队^[71]利用真空抽滤法将还原氧化石墨烯(rGO)与碳黑(carbon black, CB)以1:1的比例抽滤到隔膜表面,石墨烯片的阻挡作用和碳黑颗粒的吸附作用可以有效地抑制锂硫电池中多硫化物的“穿梭效应”,该复合隔膜不仅作为捕获器抑制多硫化物的“穿梭效应”,而且还作为上部集流体,用于捕获的多硫化物的再利用。使用该复合隔膜装配的锂硫电池在0.2 C时容量为1014.5 mAh g⁻¹,在1 C下循环500次之后容量保持率达75.47%,展现出了优异的电化学性能。无机材料也是常见的涂层材料之一,可通过物理屏障或化学吸附实现对多硫化物的限制。

除了碳基材料,无机材料也是隔膜涂层材料的一种选择。其能够通过形成物理屏障或化学吸附等作用机制实现对多硫化物的限制。在电子科技大学曾广锋等人^[72]的研究中,通过在锂硫电池的隔膜上应用锂云母作为改性材料,成功构建了强化学作用的Si-S键,显著提升了锂离子的吸附选择性和迁移速率,同时加速了多硫化物的转化,从而有效控制了多硫化物的穿梭问题(图11(a)~(e))。锂云母的加入,使得锂离子的迁移能垒从0.31 eV降低到了0.081 eV,并且显著减少了Li₂S分解所需的能量。这种改进的锂云母@聚丙烯(C-锂云母@PP)隔膜,使得高负载的锂硫电池在7 C的充放电倍率下,容量能够达到703 mAh g⁻¹,并且在15 d的测试后,电池的自放电率下降了85%。Waqas等人^[73]设计了一种由微米级玻璃纤维(microfiber glass filter, μ FGF)、二硫化钼(MoS₂)和氮化钛(TiN)组成的多层复

合隔膜。TiN的高极性特性使其能够高效捕获并选择性吸附多硫化物。利用这种复合隔膜的锂硫电池,在1000余次循环中展示了卓越的稳定性,单圈容量衰减率低至0.05%,同时电池的自放电率也降至0.3%/d(图11(f)和(g)),有效地促进了高稳定高容量锂硫电池的发展进程。具有特定官能团的聚合物材料也可作为商业隔膜的改性涂层,利用其官能团与多硫化物之间的化学反应或氢键作用来捕获多硫化物。

此外,具有特定官能团的聚合物材料被研究人员发现,通过其自身官能团与多硫化物之间的化学反应或氢键作用,捕获多硫化物抑制其穿梭行为。如图12所示,雷天宇等人^[70]为解决传统隔膜与硫正极界面作用弱的难题,通过分析建立了多硫化物溶解度与其化学势之间的数学关系,并发展了一个数学模型来阐释隔膜的“电荷排斥”效应,以及如何通过电荷作用抑制多硫化物的穿梭行为。利用这一理论基础,他们在聚丙烯隔膜上集成了木质素磺酸钠(sodium lignosulfonate, SL),以增强隔膜与电极之间的电荷排斥和选择性吸附。这种改进的隔膜设计有助于加速锂离子的传输,同时限制了多硫化物的穿梭,进而提高了锂硫电池的循环寿命。

除对商业聚烯烃隔膜进行改性以外,新型隔膜的开发与设计可在自由选择材料的基础上调控隔膜的组分、孔隙结构、极性和厚度等参数,在抑制锂硫电池“穿梭效应”的同时进一步提升电池的电化学性能。如图13所示,南京大学周豪慎教授课题组^[74]利用抽滤的方法制备了一种基于金属有机框架(metal organic framework, MOF)的微孔MOF@GO隔膜。在电化学过程中MOF@GO隔膜在阻挡向负极迁移的多硫化物方面发挥了高效离子筛的作用,同时对隔膜上Li⁺的传输几乎没有影响。此外,所制备的隔膜可以在电化学条件下保持其结构稳定性和可靠性。归因于隔膜均匀多孔框架所产生的尺寸效应,配备该MOF基隔膜的锂硫电池展现出了良好的循环稳定性和较低的容量衰减率(循环1500次,单次容量衰减率仅为0.019%)。

综上所述,与传统的聚烯烃隔膜相比,改性隔膜通过吸附效应、排斥作用和物理阻隔等不同机制在抑制锂硫电池中多硫化物的“穿梭效应”方面具有显著作用,通过最大化锂硫电池中活性物质的利用,在长循环条件和高硫负载下展现出卓越的循环和倍率性能。未来锂硫电池隔膜的设计应集中于离子选择性隔膜和多

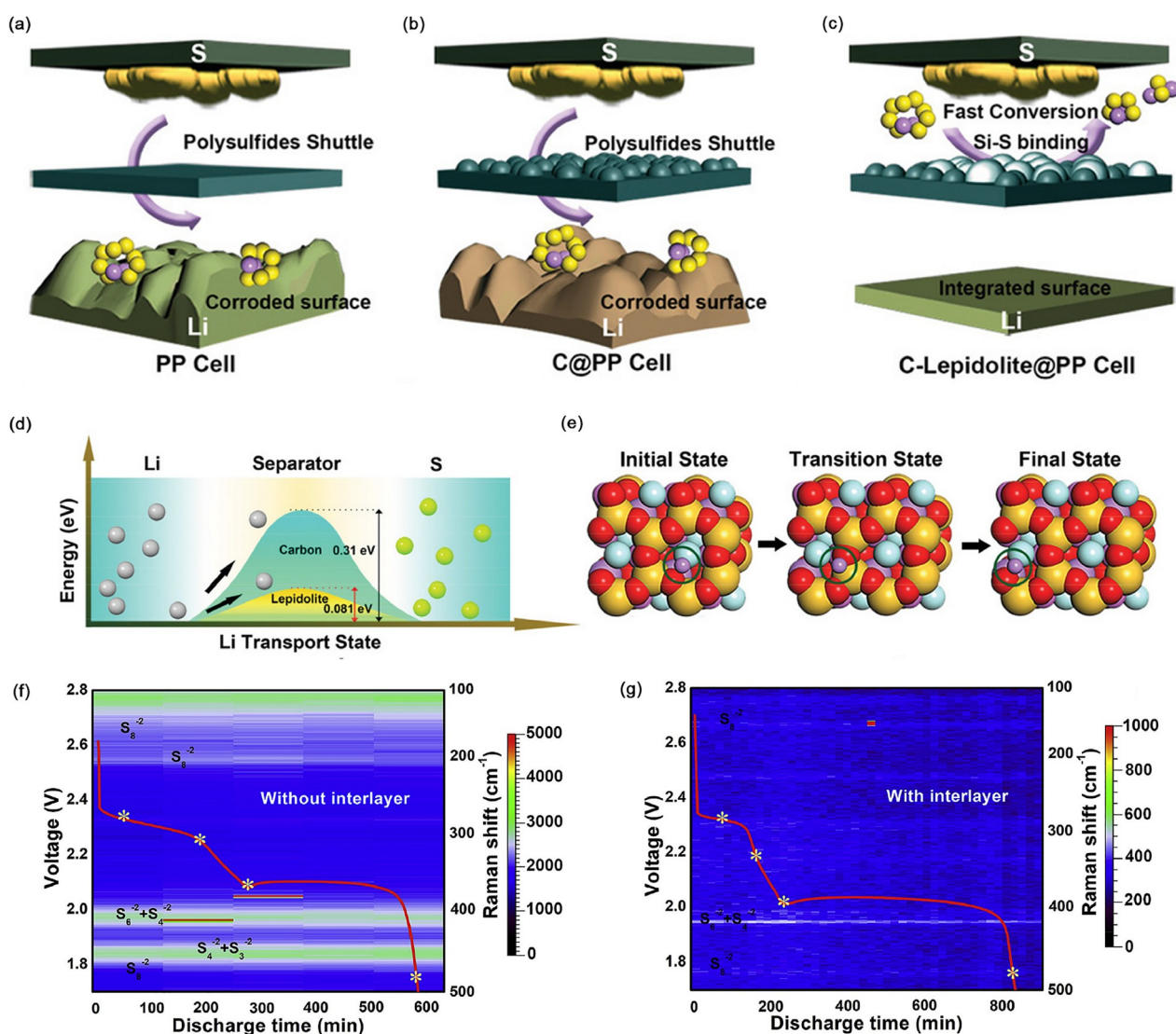


图 11 (网络版彩图)多硫化物在不同隔膜上的吸附和转换示意图: (a) PP、(b) C@PP、(c) C-锂云母@PP; (d) 在(6 × 6)碳层及锂云母(001)面上的锂离子扩散能垒; (e) 在优化的锂云母(001)面上的总锂离子扩散路径^[73], Copyright©2021, John Wiley and Sons; 原位拉曼图谱: (f) 没有隔膜夹层、(g) 有MoS₂/TiN夹层^[73], Copyright©2020, Elsevier

Figure 11 (Color online) Schematics of the polysulfides absorption and conversion on (a) PP, (b) C@PP, and (c) C-lepidolite@PP separators; (d) Li diffusion energy barriers on (6 × 6) carbon layer and lepidolite (001) surface, respectively; (e) the total Li-ion diffusion paths on the optimized lepidolite (001) surface ^[73], Copyright©2021, John Wiley and Sons; *in-situ* Raman spectra (f) without interlayer, (g) with MoS₂/TiN interlayer ^[73], Copyright©2020, Elsevier.

层结构隔膜, 在实现对多硫化物穿梭抑制的同时提高其离子传输效率; 同时探索可生物降解和环境友好的新型隔膜材料, 促进锂硫电池的可持续发展; 还要进一步使隔膜超薄化(3~5 μm), 充分发挥锂硫电池的高能量密度优势; 最后研究和开发适合规模化生产的隔膜制造工艺, 以降低成本并满足日益增长的市场需求。

4.3 黏结剂的选择和应用

在过去的几十年中, 研究人员尝试使用各种方法来提高锂硫电池的容量和循环稳定性, 主要集中在硫正极、电解质和隔膜等方面。相比之下, 对于硫正极中非活性组分黏结剂却很少有人关注。尽管黏结剂在正极整体中所占比例很小(通常< 10%), 但其在硫正极中扮演着重要角色, 包括确保活性硫颗粒与导电碳之

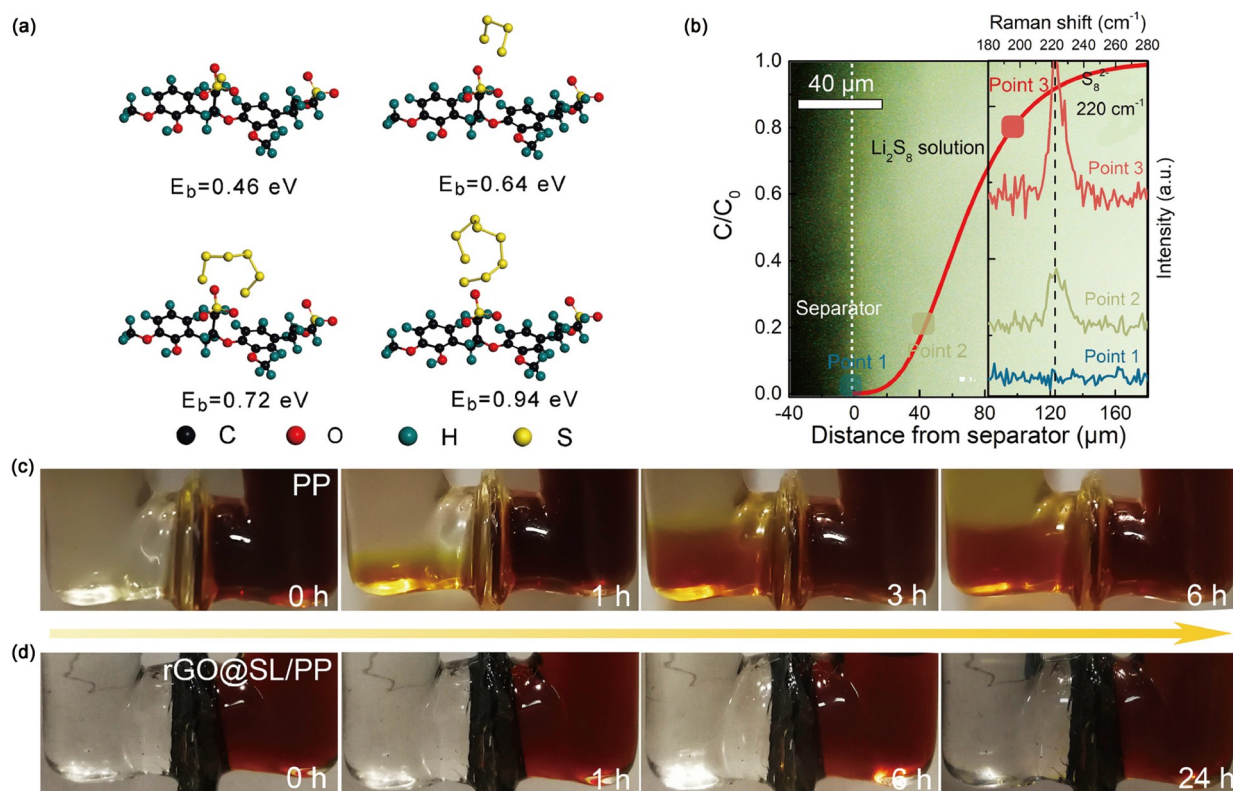


图 12 (网络版彩图)木质素磺酸钠(SL)/多硫化物(PS)“电荷排斥”效应分析. (a) SL/PS空间构形和理论计算; (b) PS拉曼光谱; PS渗透性测试: (c) PP和(d) rGO@SL/PP隔膜^[70], Copyright©2021, Elsevier

Figure 12 (Color online) Analysis of the “charge repulsion” effect of sodium lignosulfonate (SL)/polysulfide (PS). (a) Spatial configuration and theoretical calculations of SL/PS; (b) Raman spectroscopy of PS; permeability tests of PS: (c) PP and (d) rGO@SL/PP separator ^[70], Copyright©2021, Elsevier.

间的紧密接触、提供强大的黏合力将硫/碳活性材料结合到集流体上、缓解充放电期间硫的体积变化并保持电极结构的完整性, 以及促进硫正极中的锂离子传输和电子转移. 此外, 为了应对锂硫电池中的“穿梭效应”, 研究人员还开发了能够与多硫化物相互作用的功能性黏结剂, 以捕获可溶性多硫化物并促进多硫化物的氧化还原反应动力学, 从而调节可溶性多硫化物中间体的溶解和扩散. 聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)是一种含氟的线性聚合物, 具有较宽的电化学稳定窗口(0~5 V vs. Li/Li^+)、高热稳定性和优异的耐氧化特性, 成为锂硫电池中应用最广泛的黏结剂^[75]. 然而, 传统PVDF黏结剂也存在着诸多缺点. (1) 黏附能力不够强, 妨碍了其维持电极完整性的能力. PVDF仅通过范德华力与电极材料相互作用. PVDF中的C-F键不活泼, 因此无法与活性材料和基底建立化学键^[76]. 在干燥过程中, 只有部分PVDF用于黏附, 其

余部分倾向于结晶, 进一步降低了黏附强度, 因为结晶部分对黏附贡献很小, 导致活性材料容易从基底上脱落并粉碎, 同时伴随着容量损失^[77]. (2) PVDF对抑制“穿梭效应”没有任何积极作用. PVDF对极性活性硫物种的亲和力弱, 导致含硫活性相的损失^[78]. (3) PVDF价格昂贵且难以回收, 还需要非常昂贵且有毒的有机溶剂如N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)作为溶剂^[79]. (4) 导电性有限. 由于PVDF的非导电行为, 需要加入导电添加剂材料, 如电化学惰性的碳黑, 降低了电池的能量密度. 此外, 这些惰性黏结剂也限制了系统中锂离子的扩散.

为克服传统黏结剂的不足, 迫切需要设计功能化的新型聚合物黏结剂, 使活性材料和导电添加剂紧密接触, 并将活性材料牢固地锚定到集流体上, 针对锂硫电池导电性差和“穿梭效应”严重的本质问题, 提供以下4个方面的帮助, 改善锂硫电池的容量以及长循

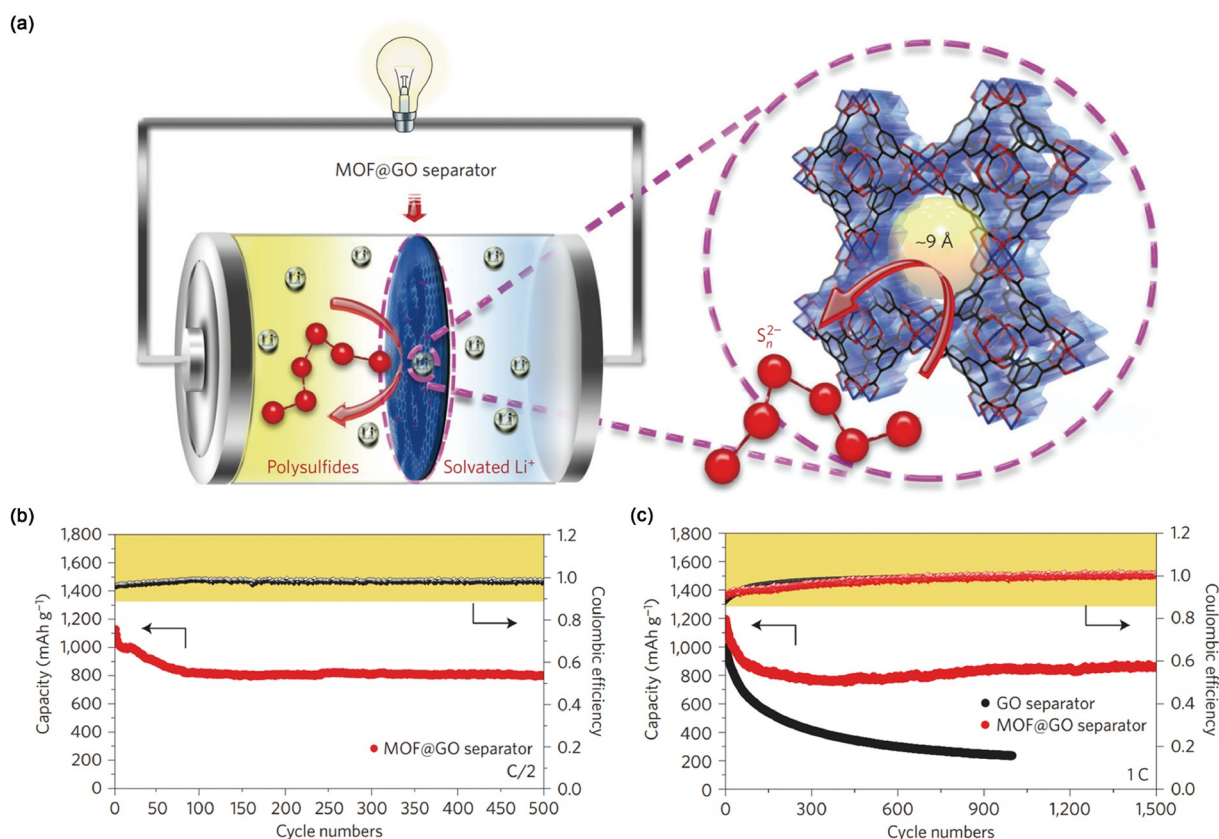


图 13 (网络版彩图)(a) MOF@GO隔膜抑制多硫化物示意图; 使用MOF@GO隔膜的锂硫电池在(b) 0.5 C和(c) 1 C下的循环性能^[74], Copyright©2016, Springer Nature

Figure 13 (Color online) (a) Schematic illustration of the MOF@GO separator inhibiting polysulfide; cyclic stability of Li-S batteries with the MOF@GO separators at (b) 0.5 C and (c) 1 C ^[74], Copyright©2016, Springer Nature.

环稳定性.

(1) 克服体积膨胀, 提高电极在循环过程中的结构稳定性. 与锂硫电池的工作相关联的主要问题之一是硫在循环过程中的剧烈体积变化, 这导致正极结构的粉碎和开裂. 因此, 设计具有较高机械强度的聚合物黏结剂可以在一定程度上克服这种体积变形问题. 传统黏结剂如PVDF和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)在大多数情况下无法提供这种机械强度并适应在循环过程中产生的应变. 因此, 通常使用具有三维结构的聚合物网络黏结剂来稳定正极并增强电极的整体机械性能. 例如, 韩国科学技术院Do等人^[80]合成了一种基于聚乙烯亚胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧化乙烯和柠檬酸的交联聚合物(PPCP), 具有卓越的机械性能和丰富的官能团, 被用作锂硫电池的黏结剂. 这种柔性黏结剂保持了正极的结构稳定性并控制了多硫化物穿梭, 使电池能够提供长期的循环稳定性, 循环1800

次后单次容量衰减率仅为0.0278%(图14(a)和(b)). 滑铁卢大学李玉宁教授课题组^[81]为锂硫电池合成了一种离子交联的多功能聚合物黏结剂PEDOT:PSS-Mg²⁺. PEDOT:PSS与Mg²⁺的交联形成了一个连续的路径, 克服了正极在循环过程中的体积膨胀问题. 使用这种新型黏结剂的锂硫电池初始比容量为1097 mAh g⁻¹, 并且在250个循环后仍保持良好的容量保持率.

(2) 提升正极的离子和电子导电性. 作为电池的一个关键组成部分, 在正极中使用具有高电子和离子导电性的新型聚合物黏结剂对于保持活性物质和导电添加剂的完整性以及将它们锚定到集流体上至关重要. 中山大学符若文教授团队^[82]提出了一种新型的超分子共晶液体(supramolecular eutectic liquid, SEL)黏结剂, 其中含有二苯胺(diphenylamine, DP)和二苯基甲酮(benzophenone, BP), 为高性能锂硫电池提供了连续的电子传输网络以及多硫化物锚定能力. 由SEL/碳纳米

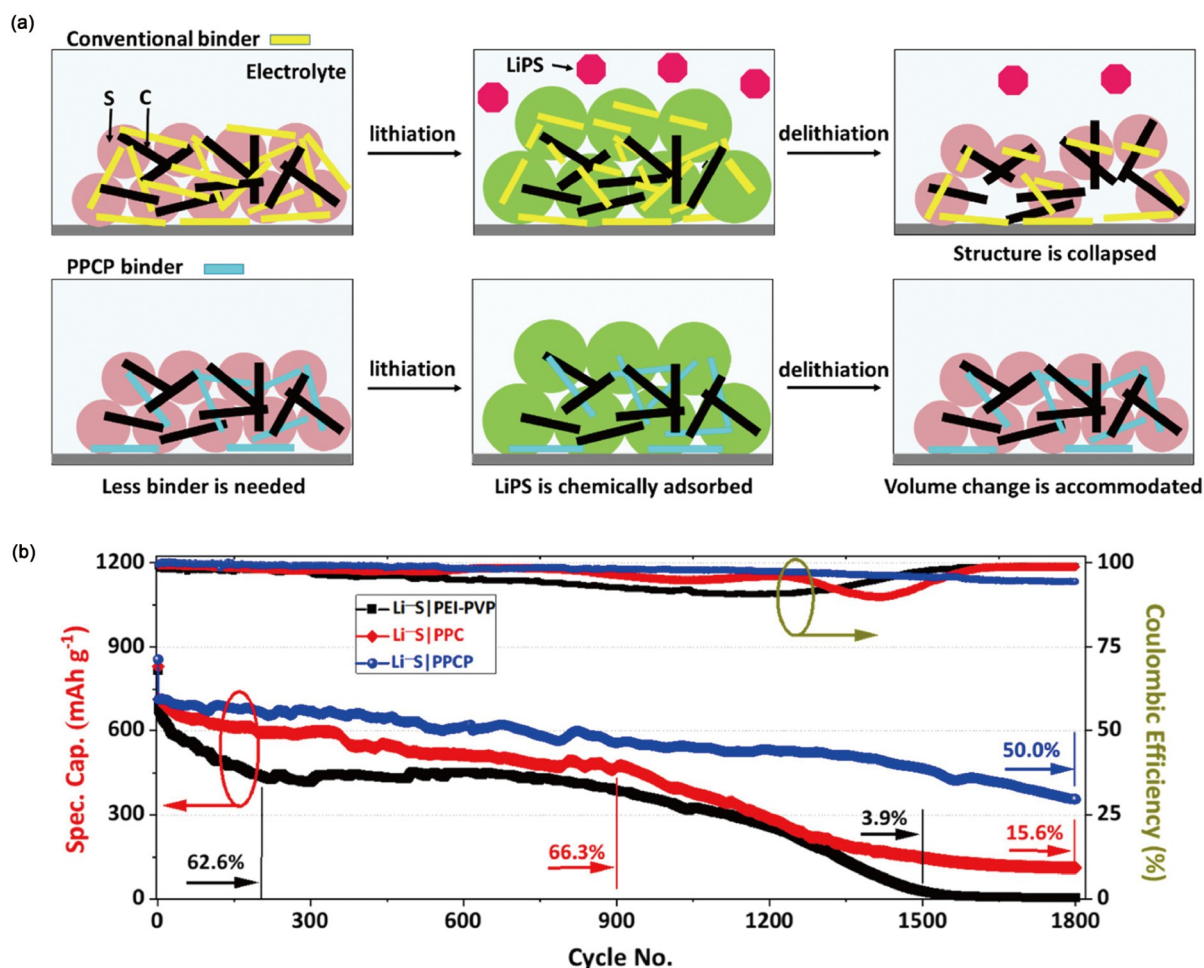


图 14 (网络版彩图)(a) PPCP黏结剂保持正极稳定性的机理图; (b) 使用PPCP黏结剂的锂硫电池循环性能^[80], Copyright©2022, American Chemical Society

Figure 14 (Color online) (a) Schematic illustration of PPCP binder stabilizing the S cathode; (b) long-term stability of the Li-S battery with the PPCP binder ^[80], Copyright©2022, American Chemical Society.

管链构成的导电网络提供了电荷转移路径,从而显著提高了电化学性能。S/CNTs-SEL正极的电荷转移电阻小于S/CNTs-PVDF正极,表明SEL黏结剂提供了更好的电接触,同时SEL黏结剂众多的胺和酮基团对捕获多硫化物具有显著的作用。使用该新型黏结剂的锂硫电池在1 C下循环200圈后容量保持率可达83%,明显优于传统黏结剂。

(3) 加速多硫化物的氧化还原动力学。在黏结剂中引入氧化还原活性介质可使其还原电位略低于多硫化物物种。因此,可以很容易地协助将多硫化物还原为锂硫化物,从而有效抑制“穿梭效应”并提高硫的利用率。中国科学院陈立桅教授团队^[83]采用了一种新型黏结

剂聚(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基-4-甲基丙烯酸酯)(PTMA),具有多功能活性。聚合物结构中存在的硝基氧化物自由基通过电化学激活过程转化为高度活性的氧化铵阳离子,激活聚合物为PTMA⁺。氧化铵阳离子对多硫化物阴离子具有较好的亲和力,从而作为电催化剂促进了溶解在电解液中的高阶多硫化物的快速还原。黏结剂PTMA⁺还表现出了良好的柔韧性,并提供了反应的电子路径。凭借PTMA黏结剂增强的氧化还原动力学和多硫化物捕获能力,使用该黏结剂的锂硫电池即使在4 C倍率下也展现出了690 mAh g⁻¹的放电比容量。

(4) 抑制多硫化物“穿梭效应”。多硫化物穿梭是由

多硫化物的溶解、扩散和寄生反应引起的, 可以通过阻碍多硫化物的扩散来有效地控制. 作为电池的关键组成部分之一, 黏结剂对电池性能有极大的影响. 使用能够化学和静电捕获多硫化物并控制多硫化物穿梭的功能性材料作为黏结剂是一种有效的方法. 例如, 本团队^[84]发展了一种新型超支化-交联聚醚基功能黏结剂体系(PPA黏结剂), 揭示了黏结剂分子物理限域和强化学键合增强吸附多硫化物的作用机理(图15(a)). 黏结剂与硫正极衍生物形成的Li-O、Li-N和S-O之间的强相互作用提高了正极对多硫化物中间产物的锚定能力, 进而改善锂硫电池的循环稳定性, 使用该聚醚基黏

结剂的锂硫电池在1.5 C的倍率下循环400次后容量保持率高达72%, 如图15(b)所示.

在锂硫电池的未来发展中, 黏结剂的设计和应用将依旧是研究的重点. 研究人员需要进一步探索具有高机械强度、自愈合能力、高电子/离子导电性的功能性黏结剂, 以加速锂硫电池商业化进程. 同时, 随着对黏结剂作用机制的深入理解, 通过材料科学、电化学、计算模拟、原位谱学等多学科交叉的方法, 有望实现电催化剂的高活性设计及工作机制的清晰化, 助力锂硫电池成为高性能能源存储系统的重要组成部分.

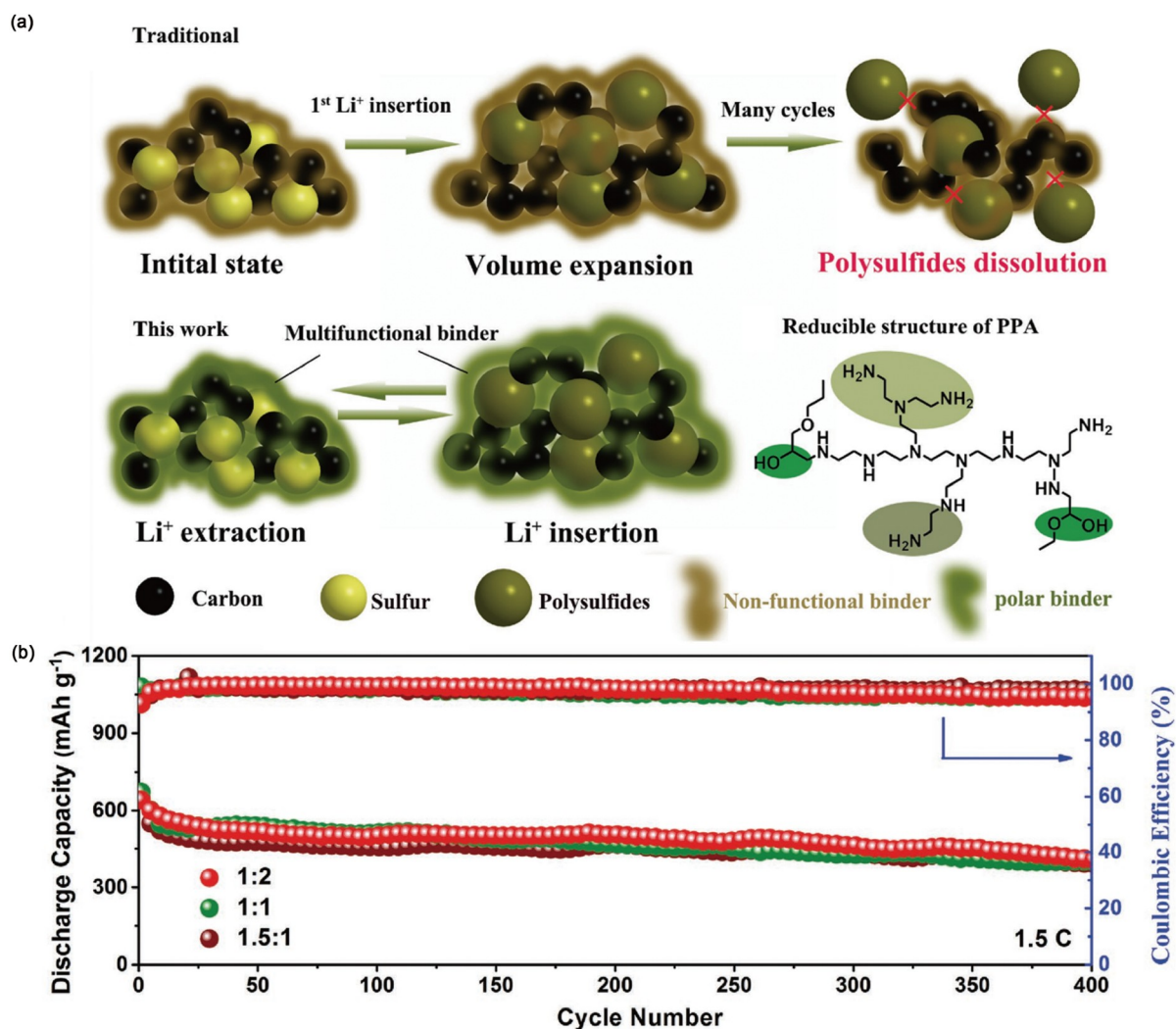


图 15 (网络版彩图)(a) PPA黏结剂抑制多硫化物穿梭示意图; (b) 使用PPA黏结剂锂硫电池的长循环稳定性^[84], Copyright©2018, John Wiley and Sons

Figure 15 (Color online) (a) Schematic illustration of the PPA binder inhibiting polysulfides; (b) long-term stability of the Li-S batteries with the PPA binder^[84], Copyright©2018, John Wiley and Sons.

4.4 电解质创新

4.4.1 液态电解质

液态电解质在锂硫电池系统中起到传输离子的作用, 其理化性能在很大程度上决定了锂硫电池的电化学性能。其中, 多硫化物在液体电解质中的溶解和跨膜穿梭对锂硫电池来说是一个巨大的挑战, 会严重削弱锂硫电池的能量密度和循环稳定性。针对这一问题, 改变锂硫电池电解质成分、提高盐浓度、调控电解质/电极界面等策略已经被广泛研究, 并用于优化锂硫电池电化学性能。

醚基电解质是目前锂硫电池中广泛应用的溶剂, 如四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)、1,3-二氧戊环和1,2-二甲氧乙烷等。但基于醚基电解质的锂硫电池最严重的问题仍然是多硫化物“穿梭效应”导致的电池性能下降。如何缓解并消除上述“穿梭效应”成为锂硫电池电解质研究的重点方向。氟醚溶剂, 具有低熔点、低黏度、低可燃性、高化学和电化学稳定性等优越的物理性质。与DME等氢饱和醚溶剂相比, 氟醚中的F原子具有更高的空间位阻, 可以抑制醚氧与多硫化物之间的相互作用, 从而缓解多硫化物的“穿梭效应”, 使其成为有前途的电解质助溶剂或锂硫电池添加剂。滑铁卢大学Nazar教授团队^[85]设计了一系列具有不同溶剂/盐摩尔比的二甘醇二甲醚电解质体系(G2:LiTFSI, 氢氟醚(hydrofluoroether, HFE)为稀释剂)。结合拉曼光谱和核磁共振谱图(图16(a)和(b)), 从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)(图16(c))计算表明低G2:LiTFSI比率电解质的每个TFSI⁻与多个锂阳离子结合, 形成增强的3D网络结构, 同时溶剂活性会降低, 留下较少的氧基团来溶解多硫化物或与锂反应, 从而减缓多硫化物的“穿梭效应”, 抑制了与锂负极的寄生反应(图16(d))。基于该G2:LiTFSI (0.8:1)电解质组装的低E/S比(5 $\mu\text{L mg}^{-1}$)软包锂硫电池在0.2 C的电流密度下循环100次后仍具有720 mAh g^{-1} 的放电容量(图16(e))。与此同时, 华中科技大学谢佳教授团队^[86]制备了一种由双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、DME、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)、双(三氟甲磺酰)酰亚胺锂(LiTFSI)和DOL组成的复合电解质(MDHCE)。其中, LiFSI和DOL有助于形成富含LiF和有机聚合物的固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)和正极电解质界面(cathode-electrolyte inter-

face, CEI), 而LiTFSI可以避免DOL在高浓度下的聚合, 从而提高硫利用率。因此, 基于该电解质的锂硫电池在26 mg cm^{-2} 的高负载下具有325 Wh kg^{-1} 的能量密度, 在60次循环后容量保持率为80%。

加拿大西安大略大学孙学良教授团队^[87]将1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)稀释剂引入到四乙二醇二甲醚高浓度电解质(high-concentration electrolyte, HCE)中, 得到一种在高温下运行的多硫化物穿梭抑制、阻燃双功能电解质。添加的TTE稀释剂可在不改变原有溶剂化结构的情况下降低锂盐浓度和黏度, 从而提高离子传导能力(25 $^{\circ}\text{C}$ 下 $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), 如图17(a)所示。同时, 多硫化物溶解性测试也表明该电解质有利于缓解多硫化物的“穿梭效应”及副反应发生(图17(b))。对该电解质进行点火和燃烧实验, 发现该电解质难以被点燃且无法持续燃烧, 具有优异的阻燃性(图17(c))。基于该电解质的锂硫电池在0.1 C的电流密度下循环200次后仍具有65%的容量保持率, 明显优于未添加TTE的锂硫电池(图17(d))。此外, 氟化溶剂可以部分分解, 在锂负极表面形成坚固的SEI层, 进一步提高电池的循环性能。华中科技大学谢佳教授团队^[88]则利用氟苯(FB)为改性剂, 对电解质/电极界面进行调控。该电解质有利于构建富含LiF的混合正极电解质界面层和SEI层, 从而促进锂离子的均匀稳定传输(图17(e)和(f))。基于该电解质的锂铜电池在1 mA cm^{-2} 的电流密度下循环200圈, 具有99.4%的稳定库仑效率(图17(g))。同时, 展现出更加均匀和紧凑的锂沉积(图17(h))。

离子液体是仅由离子组成的特殊溶剂, 在室温下通常为液体, 阴离子和阳离子之间的相互作用较弱。其具有作为电解质的理想特性, 例如高热稳定性(> 200 $^{\circ}\text{C}$)、蒸气压可忽略不计、不可燃性、高离子电导率、宽电化学窗口(> 4 V)。此外, 多硫化物在离子液体中的溶解度较低, 可以缓解多硫化物的“穿梭效应”。同时, 可以通过对离子液体的离子调控, 进而对锂硫电池的电化学性能进行调节。中国科学院长春应用化学研究所彭章泉研究员团队^[89]合成了一种新型两性离子液体三(二氧-3,6-庚基)胺硫酸盐耦合双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(TLTFSI), 用作锂硫电池的电解质组分。基于该离子液体组成的复合电解质具有 $4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率、4.4 V的电化学窗口和优异的阻燃性。相较于未添加TLTFSI的常规醚基电解质, 基于该复合电解质的锂硫电池在0.5 C的电流密

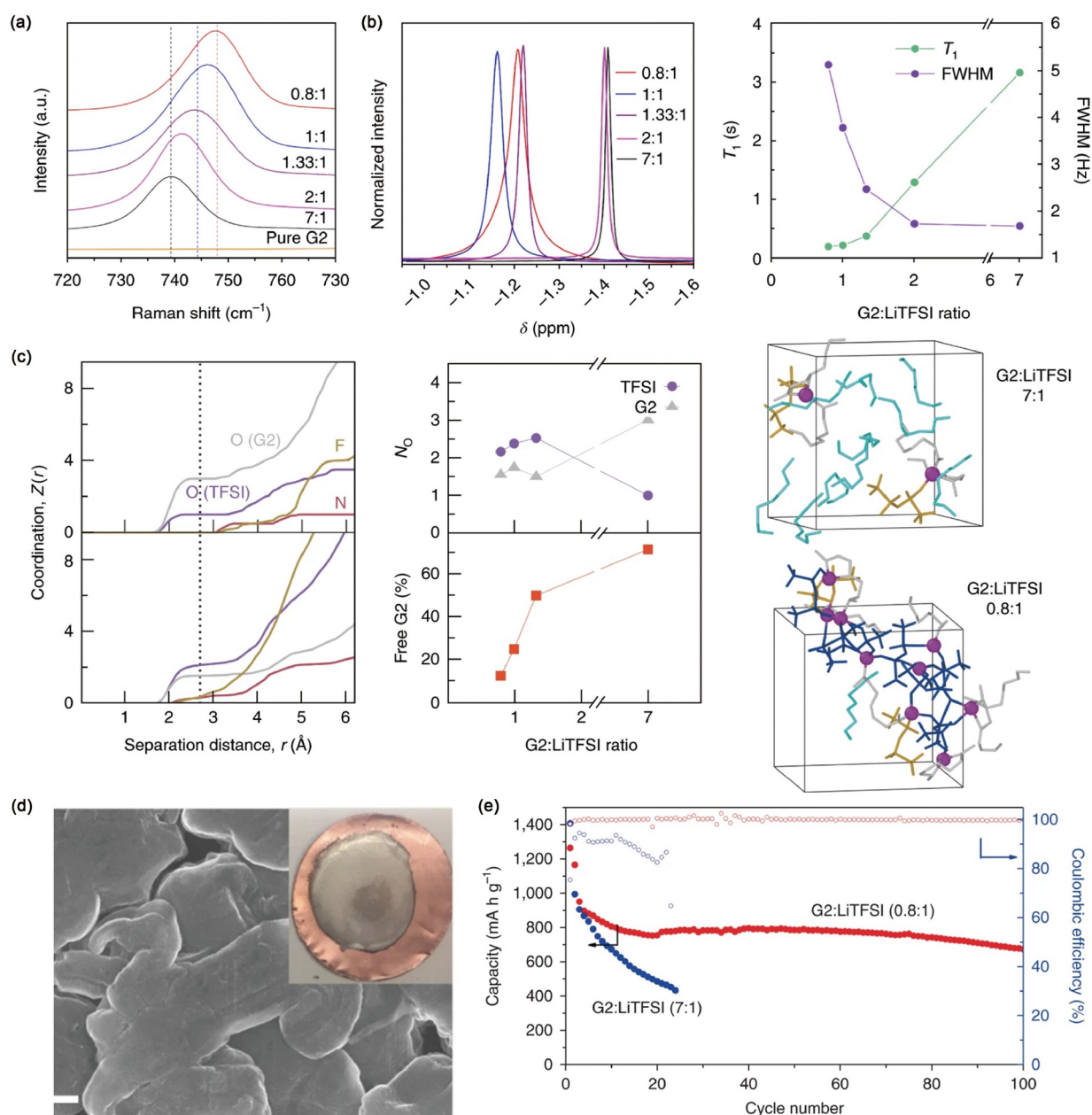


图 16 (网络版彩图)(a) 拉曼光谱; (b) 核磁共振谱图; (c) AIMD计算模拟; (d) 循环后的锂沉积扫描电子显微镜照片; (e) 0.2 C 电流密度下的循环稳定性^[85], Copyright©2018, Springer Nature

Figure 16 (Color online) (a) Raman spectra; (b) ⁷Li NMR spectra; (c) AIMD simulations; (d) SEM images of the plated Li-on-Cu current collector; (e) cycling performance at 0.2 C ^[85], Copyright©2018, Springer Nature.

度下循环500圈, 具有更高的容量保持率(36.9%), 表明TLTFSI可以缓解多硫化物的“穿梭效应”, 从而提高循环稳定性和库仑效率。

综上所述, 醚基电解质虽在目前锂硫电池中广泛应用, 但因“穿梭效应”严重而受到限制。氟醚溶剂凭

借其F原子具有更高的空间位阻, 可以抑制醚氧与多硫化物之间的相互作用。此外, 氟化溶剂可以部分分解, 在锂负极表面形成坚固的SEI层, 进一步提高电池的循环性能, 成为一种有效的改性添加剂。除此之外, 离子液体凭借其离子可调控性等特点, 也逐步成为锂

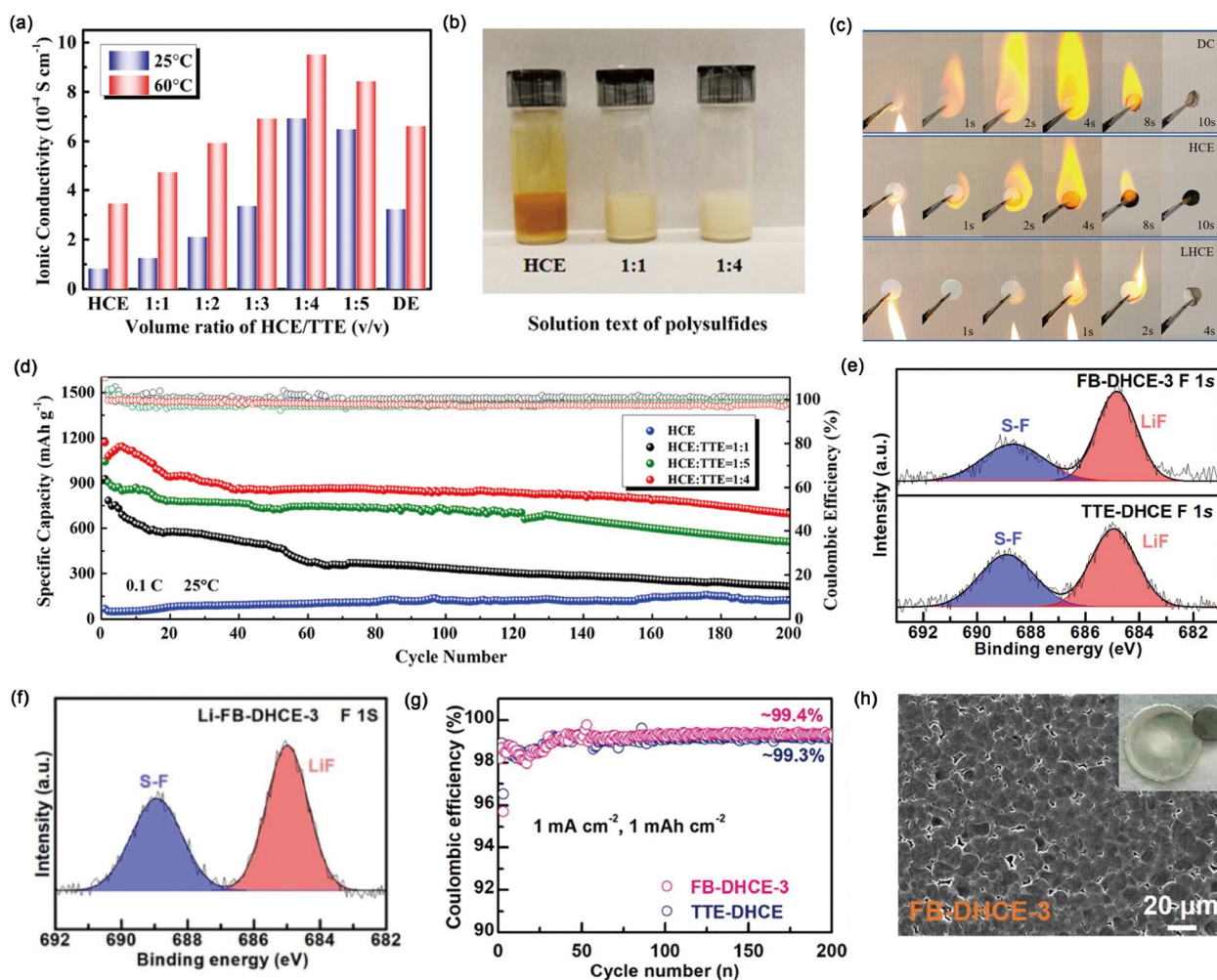


图 17 (网络版彩图)(a) 不同电解质的离子电导率; (b) 多硫化物溶解性测试; (c) 可燃性测试; (d) 0.1 C 电流密度下的循环稳定性^[87], Copyright©2021, American Chemical Society; (e) 硫正极循环100圈后F元素的X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS); (f) 循环后SEI的F元素的X射线光电子能谱; (g) 1 mA cm⁻² 的电流密度下锂铜电池循环性能; (h) 锂铜电池循环后的锂沉积扫描电子显微镜照片^[88], Copyright©2022, Elsevier

Figure 17 (Color online) (a) Ionic conductivity of various electrolytes; (b) LiPS solubility test of various electrolytes at room temperature; (c) flammability testing; (d) cycling performance at 0.1 C^[87], Copyright©2021, American Chemical Society; (e) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of F of S cathode after 100 cycling; (f) XPS of F of SEI after cycling; (g) cycling performance of Li-Cu cell at 1 mA cm⁻²; (h) SEM images of the plated Li-on-Cu current collector^[88], Copyright©2022, Elsevier.

硫电池电解液的优选改性添加剂。

4.4.2 半固态电解质

凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE)是一种介于液体电解质和固体电解质之间的半固态电解质,由液体电解质与聚合物基质结合而成。通常情况下, GPE在锂硫电池中既充当电解质角色又起到隔膜作用,可以有效缓解循环过程中由多硫化物“穿梭效应”引起的容量衰减,并降低固体电解质界面的高电

阻,缓解电解液泄漏产生的安全性问题。常见的锂硫电池GPE以聚合物基质为骨架,利用骨架之间丰富的多孔结构吸收电解质进行离子传输,具有良好的离子电导率($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。此外, GPE还具有良好的弹性和柔韧性,可以承受循环过程中电极材料的大体积变化。锂硫电池中常见的GPE基质包括聚环氧乙烷(polyethylene oxide, PEO)、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)以及上述聚合物的混合物等。

PEO具有与有机溶剂相当的介电常数($\epsilon = 8$),可溶

解锂盐,并在电池运行期间保持稳定.关于PEO的锂硫电池GPE研究已取得一定进展.美国陆军研究实验室张升水教授^[90]开发制备了由PEO和SiO₂组成的锂硫电池复合凝胶聚合物电解质.无机SiO₂填料在增大复合GPE的电解质溶剂和离子液体吸收能力的同时,还保证了复合GPE的尺寸稳定性,没有明显的尺寸收缩.安那大学Kannan副教授团队^[91]研究了1,3-二氧戊环/四烯基乙醇二甲醚(TEGDME)增塑剂对PEO基复合GPE的电化学和物理性能影响.通过增加聚合物无定形含量以及聚合物电解质中的离子聚集体可以增强PEO基复合GPE的电导率,同时GPE的电化学窗口可达4 V. PVDF具有强吸电子基团的C-F键和高介电常数($\epsilon = 8.4$),在有机电解质中具有优异的润湿性和高化学稳定性.基于PVDF的GPE不仅表现出合适的离子电导率,而且可以防止多硫化物的溶解,从而减轻“穿梭效应”.基于PVDF的GPE由膨胀的聚合物链和保留在多孔聚合物膜腔中的液体电解质组成.常州大学丁建宁教授团队^[92]开发了一种PVDF和有机多硫化物聚合物(polysulfide polymer, PSPEG)组成的GPE.其中PSPEG可以参与稳定柔韧的混合SEI层构建,用于锂硫电池锂负极的保护,提升电池电化学性能.此外,该复合GPE展现出优异的电解质吸收率(210.8%)、锂离子迁移数(0.58)和离子电导率(0.708 mS cm^{-1} , 25°C).基于该电解质的锂硫电池展现出优异的倍率性能(1 C, 698 mAh g^{-1} ; 2 C, 618 mAh g^{-1}).在0.1 C倍率下,循环100圈,基于该电解质的锂硫电池仍具有 825 mAh g^{-1} 的比容量,容量保持率为87.49%.

PVDF-HFP复合材料是一种新型的锂硫电池GPE材料.上海交通大学王久林研究员团队^[93]利用水热法合成了带有负电荷的KMgF₃纳米材料改性PVDF-HFP GPE.该PVDF-HFP/KMgF₃复合GPE厚度为40 μm ,具有高室温离子电导率(1.63 mS cm^{-1})、高锂离子迁移数(0.63)、高拉伸强度12.2 MPa和优异热稳定性.更重要的是, PVDF-HFP/KMgF₃复合GPE可以诱导高氟化锂含量的致密SEI层的生成(图18(a)),抑制锂枝晶生长和电极体积膨胀.在1 C倍率下,循环250圈,基于该电解质的锂硫电池仍具有 $1313.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 的比容量,容量保持率为79%(图18(b)).浙江大学王秀丽教授等人^[94]以紫外聚合季戊四醇四-己二醇二酸酯(PETT-DA)为三维网络基体, PVDF-HFP为共掺杂柔性基体,多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)为

交互纳米填料制备了新型GPE. MWCNTs打乱聚合物分子链的有序度,降低膜的结晶度,提高离子传导能力.具有吸电子基团和良好力学性能的PETT-DA可以有效抑制多硫化物的“穿梭效应”.该复合GPE具有改善的Li迁移数(0.64)和优异的离子电导率(1.1 mS cm^{-1}).在0.5 C倍率下,循环300圈,基于该电解质的锂硫电池容量保持率为85.4%(图18(c)).

除上述常见的聚合物外,一些其他的基质也被用来尝试开发锂硫电池GPE.上海交通大学王久林研究员团队^[95]制备了一种聚酰亚胺(polyimide, PI)糊化经典碳酸酯电解质的复合凝胶聚合物电解质(图19(a)).PI链中的三氟甲基提供了负电环境,促进了锂离子的转移,增强锂离子迁移数(0.727),如图19(b)所示.PI与碳酸盐溶剂之间的CH/ π 相互作用(图19(c)),显著降低了电解液消耗和与金属锂的副反应,提升了电池的循环稳定性.在0.2 C倍率下,循环450圈,基于该电解质的锂硫电池容量保持率为76.48%(图19(d)).北京化工大学黄雅钦教授团队^[96]通过DOL与InPc的共混聚合制得原位凝胶的GPE.在空间位阻和分子相互作用效应的帮助下,螺旋PDOL链将相邻分子锁定在InPc中,从而抑制了多硫化物的穿梭.该复合电解质展现出优异的锂离子迁移数(0.63)和离子电导率(3.7 mS cm^{-1}).基于该电解质的锂硫软包电池在0.2 C倍率下,循环260圈,仍具有 673.5 mAh g^{-1} 的放电比容量.

4.4.3 全固态电解质

液态锂硫电池的中间产物多硫化物会溶解在电解液中,并穿梭到锂金属负极,导致活性物质的不可逆损失和电池寿命的快速衰减^[97,98].使用全固态电解质替代有机电解液,能够有效抑制多硫化物的“穿梭效应”^[99].此外,固态锂硫电池相比于传统液态锂硫电池可以有效提高电池能量密度、循环稳定性和提升电池安全性能^[100].本文总结了部分半固态和全固态锂硫电池文章中的电解质数据和电池性能.全固态锂硫电池电解质主要有以下4种类型:聚合物固态电解质、硫化物固态电解质、氧化物固态电解质以及复合固态电解质,以下将分别对这4类固态电解质进行简述.

(1) 聚合物固态电解质

在各种固态电解质中,聚合物固态电解质因其高柔韧性、良好的成膜能力、低成本和易于规模化制造

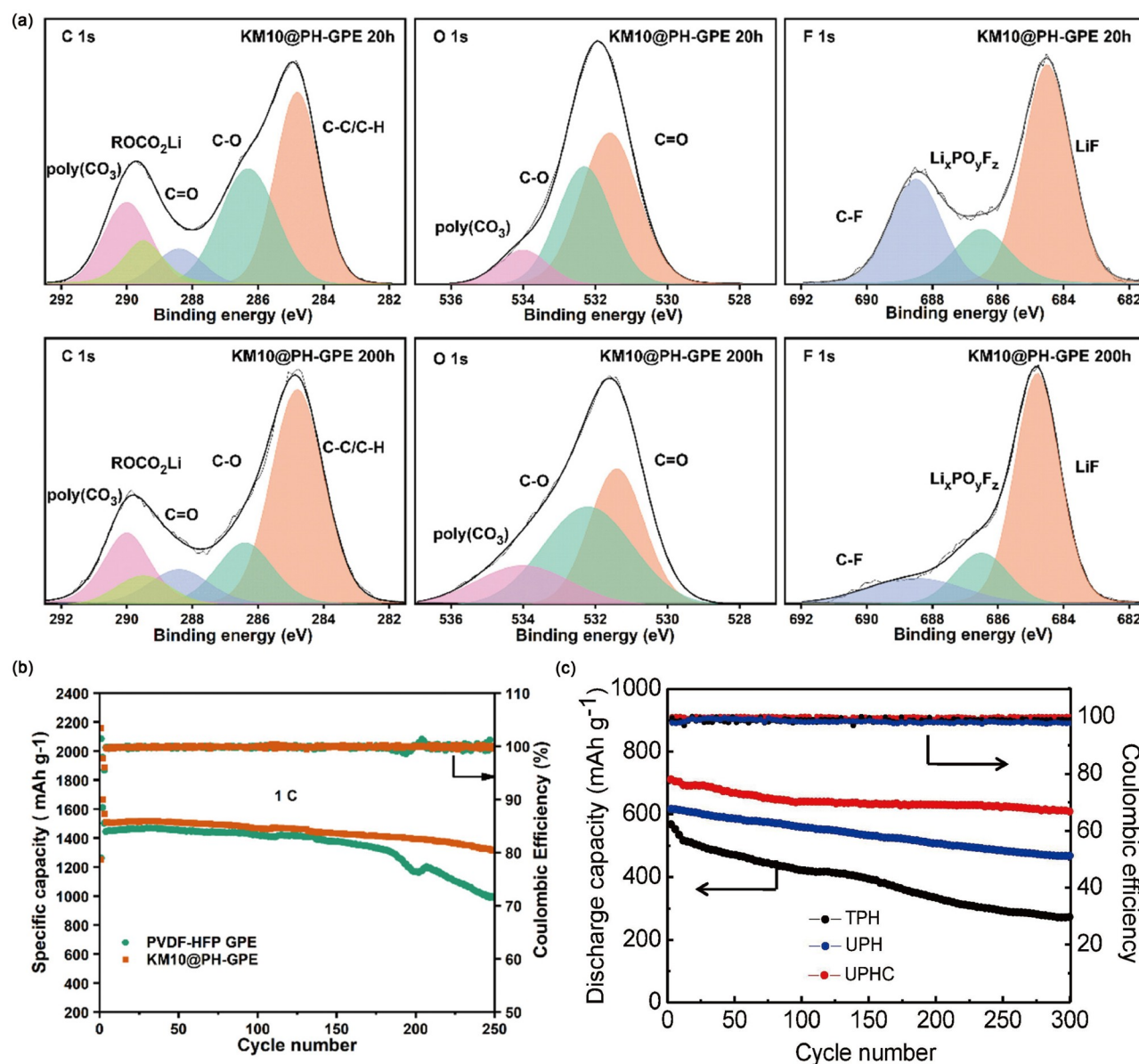


图 18 (网络版彩图)(a) PVDF-HFP/KMgF₃复合GPE电池在不同循环时间下锂金属的XPS图; (b) 1 C电流密度下的循环稳定性^[93], Copyright©2021, American Chemical Society; (c) PETT-DA/PVDF-HFP/MWCNTs电池在0.5 C电流密度下的循环稳定性^[94], Copyright©2020, Elsevier

Figure 18 (Color online) (a) XPS spectrums of Li metal in PVDF-HFP/KMgF₃ composite GPE battery at different cycling times; (b) cycling performance at 1 C ^[93], Copyright©2021, American Chemical Society; (c) cycling performance of PETT-DA/PVDF-HFP/MWCNTs battery at 0.5 C ^[94], Copyright©2020, Elsevier.

等优势而受到广泛关注。另外, 与无机固态电解质相比, 聚合物固态电解质所具有的良好延展性和黏附性使其在改善硫正极膨胀、电极和电解质之间的界面相容性和稳定性方面具有独特的潜力^[101,102]。聚合物固态电解质一般由锂盐和有机聚合物基体组成, 常用的有

机聚合物包括PEO、PVDF、聚甲基丙烯酸甲酯(Poly methyl methacrylate, PMMA)和PAN等^[103~105]。早在2000年, Marmorstein等人^[106]就研究了PEO基聚合物固态电解质在全固态锂硫电池中的电化学性能。在接近100℃时, 其制备的PEO基聚合物固态电解质具有

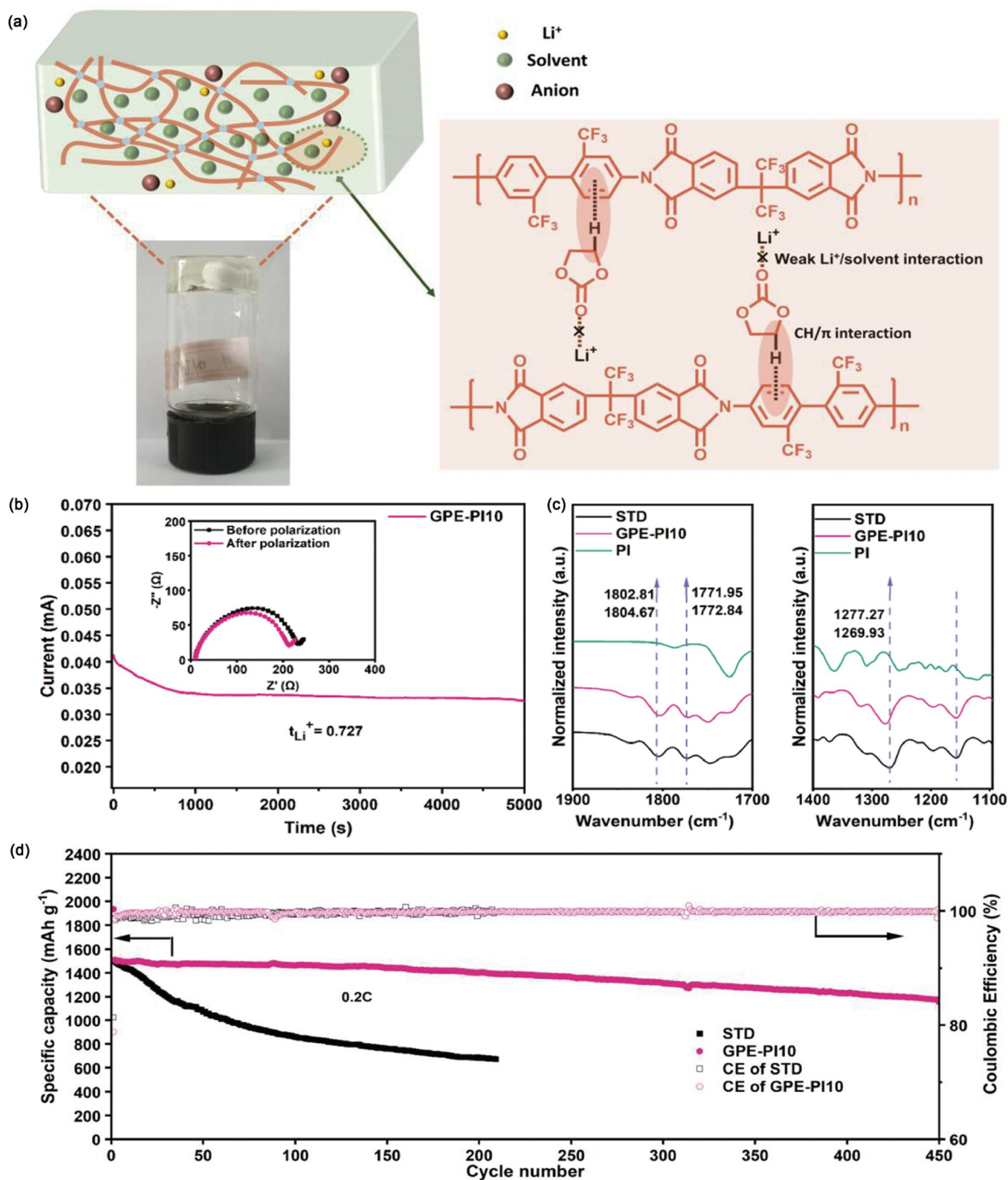


图 19 (网络版彩图)(a) 复合凝胶聚合物电解质形成机理示意图; (b) 锂离子迁移数; (c) 傅里叶变换红外光谱; (d) 0.2 C 下的循环稳定性^[95], Copyright©2023, Elsevier

Figure 19 (Color online) (a) Schematic diagram of formation mechanism for the polymer gel polymer; (b) lithium ion transference number; (c) FTIR spectra; (d) cycling performance at 0.2 C [95], Copyright©2023, Elsevier.

$4.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率, 相应的锂硫电池在循环 100 圈后仍保持 1050 mAh g^{-1} 的放电比容量。但该聚

合物固态电解质只能在高温下运行, 很难满足实际需求。因此, 开发具有较高室温离子电导率的超薄聚合

物固态电解质对于高能量密度全固态锂硫电池具有重要意义。

华中科技大学黄云辉教授课题组^[107]最近开发了一种聚(醚-聚氨酯)基电解质(PTMG-HDI-BHDS), 用于长寿命的固态锂硫电池。这种电解质含有丰富的醚氧和羰基官能团, 这些官能团能够促进锂盐的解离, 有助于提升离子电导率。此外, PTMG-HDI-BHDS中的动态共价二硫键和氢键结构赋予了电解质出色的界面自修复能力, 可以修复固/固界面缺陷, 形成稳定界面结构(图20(a))。稳定的界面结构有效地减少了多硫化物的生成和穿梭, 从而抑制“穿梭效应”。另外, 如图20(b)所示, 通过采用预浸渍涂层技术制备了集成硫正极和集成负极, 进而构建了一种新型的双集成固态锂硫电池。这种设计有效解决了传统锂硫电池中常见的界面问题。PTMG-HDI-BHDS电解质不仅表现出良好的机械强度, 还展现出优异的离子电导率、高锂离子迁移数以及宽电化学稳定窗口。在0.3 C的充放电倍率下, 采用PTMG-HDI-BHDS固态聚合物电解质的锂硫电池经过700次循环后, 仍然能够实现560 mAh g⁻¹的可逆放电容量, 容量保持率达到93%(图20(c))。

如图20(d)和(e)所示, 北京大学深圳研究生院潘锋教授团队^[108]将本征微孔聚合物(polymer of intrinsic microporosity, PIM)作为框架, 插入PEO聚合物固态电解质中, 制备了厚度为50 μm的固态电解质。利用PIM的多维结构和良好机械性能提高了聚合物固态电解质的机械强度, 同时降低了PEO的结晶度。PIM中的1,4-二氰基氧蒽官能团具有很强的亲电性, 能够与亲核多硫化物有效键合, 从而显著抑制多硫化物的“穿梭效应”, 固态锂硫电池在100圈循环后仍保持超过98%的库仑效率。此外, 该聚合物固态电解质具有1.3 MPa的机械强度, 相应的固态锂硫电池在60 °C下具有1181 mAh g⁻¹的初始放电比容量, 0.5 C循环100圈后容量保持率为61.8%。

郑州大学王景涛教授团队^[109]开发出一种蛭石(vermiculite, Vr)/PEO层状固态电解质(图20(f)), 通过使用膨胀和过滤法将蛭石纳米片与PEO-LiTFSI结合制备而成。其连续有序的层间通道物理阻隔了多硫化物的迁移, 有效抑制了“穿梭效应”。并且, 蛭石纳米片表面的羟基与多硫化物之间存在化学亲和力, 这有助于固定多硫化物, 减少其在电池内部的穿梭迁移。该新型电解质厚度仅为10 μm, 展现出极低的界面阻抗

(30 °C时66 Ω cm²)以及优异的离子电导率(25 °C下1.22 × 10⁻⁵ S cm⁻¹), 同时具备出色的机械强度(压缩强度131 MPa, 拉伸强度4.2 MPa), 显著提高了全固态锂硫电池的倍率性能和循环稳定性。如图20(g), 使用Vr/PEO固态电解质的锂硫电池在0.05 C的电流密度和60 °C的条件下, 初始放电比容量达到了1254 mAh g⁻¹, 同时在0.05~0.20 C的电流密度下展现出较小的容量衰减, 并且在电流密度降至0.05 C时放电比容量恢复至1100 mAh g⁻¹。

除此之外, 还有研究为聚合物固态电解质的发展提供了新的视角。湖南大学鲁兵安教授团队^[110]聚焦于全固态碱金属离子聚合物电池电极与电解质接触不良问题展开研究。利用刺激响应聚合物特性, 共混聚乙烯吡咯烷酮碘(polyvinyl pyrrolidone, PVPI)和PEO开发出预接枝固态聚合物电解质(pregrafted solid polymer electrolyte, PGSPE)。在充放电过程中, PGSPE受电压刺激原位相变生成固态渗透相(solid permeation phase, SPP), 可填充界面空隙并与阴极形成强键合, 构建有效离子传输网络。这一成果为全固态锂硫电池的聚合物固态电解质研究带来新的思路和方法借鉴。

(2) 硫化物固态电解质

在目前已开发的诸多固态电解质中, 硫化物固态电解质被广泛认为是最有希望在新能源汽车中实现规模化应用的一种^[111~113]。硫的可极化性使得硫化物固态电解质可以快速传导锂离子, 具有较高的离子电导率。此外, 硫化物固态电解质还具有较高的锂离子迁移数和低电子电导率, 并且与电极间的界面电阻要远低于氧化物固态电解质^[114,115]。自2011年LGPS型超离子导体被首次报道以来, 高性能硫化物全固态电池成为了众多汽车电池制造厂商的研发重点, Solid Power和Svolt Energy先后开发了20 Ah硫化物全固态电池, Samsung和Nissan更是建立了硫化物全固态电池的试产线。

清华大学张强教授团队^[116]利用自限策略开发了一种柔性的银辉石(Li₆PS₅Cl)固态电解质, 与之化学兼容的纤维素膜作为自限骨架, 在厚度仅有60 μm的情况下保证了其力学性能(图21(a))。同时, 该固态电解质室温下离子电导率高达6.3 × 10⁻³ S cm⁻¹, 促进了锂离子的快速输运, 同时也减少了多硫化物在电解质中的溶解和扩散。采用该固态电解质薄膜作为电解质的锂硫电池在0.1 C下的首次放电比容量高达1270 mAh g⁻¹,

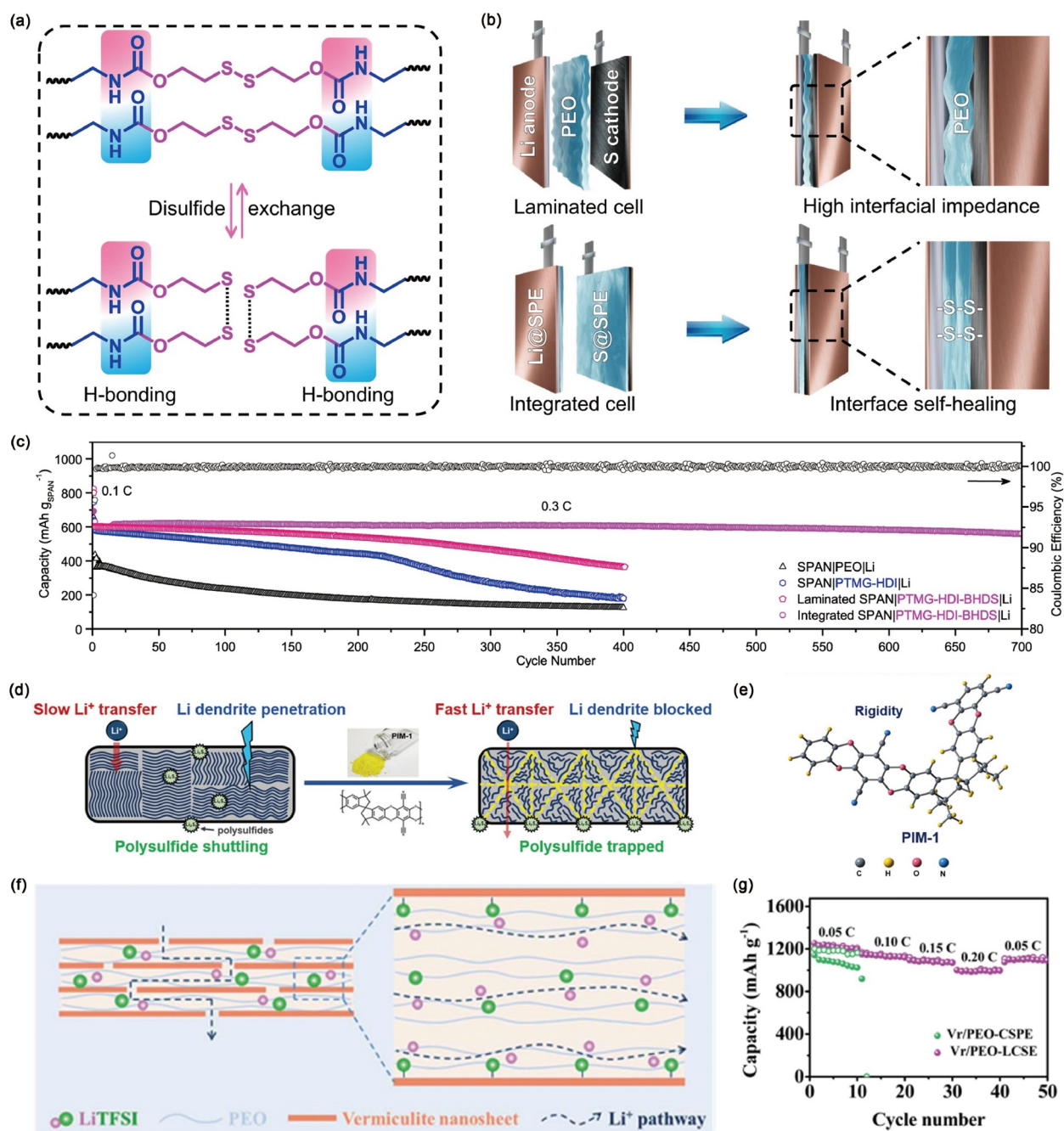


图 20 (网络版彩图)(a) PTMG-HDI-BHDS中动态共价二硫键和氢键的示意图; (b) 传统层压(上)和集成电极/电解质(下)固态锂硫电池的结构; (c) 集成SPAN|PTMG-HDI-BHDS|Li在0.3 C下的长期循环性能^[107], Copyright©2024, Springer Nature; (d) PIM-1提高基于PE聚合物固态电解质的全固态锂硫电池性能的原理示意图; (e) PEO和PIM-1的三维分子结构^[108], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (f) Vr/PEO-LCSE中锂离子迁移机理示意图; (g) 锂硫电池倍率性能^[109], Copyright©2013, Royal Society of Chemistry

Figure 20 (Color online) (a) Schematic illustration of dynamic covalent disulfide bonds and hydrogen bonds in PTMG-HDI-BHDS; (b) structures of a conventional laminated (top) and the integrated electrode/electrolyte (bottom) solid-state lithium-sulfur batteries; (c) long-term cycling performance of integrated SPAN|PTMG-HDI-BHDS|Li at 0.3 C ^[107], Copyright©2024, Springer Nature; (d) schematic illustration of the principle by which PIM-1 enhances the performance of PE-based polymer solid-state electrolytes for all-solid-state lithium-sulfur batteries; (e) three-dimensional molecular structures of PEO and PIM-1 ^[108], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (f) schematic illustration of the lithium-ion migration mechanism in Vr/PEO-LCSE; (g) rate performance of its batteries ^[109], Copyright©2013, Royal Society of Chemistry.

100次循环后容量保持率能维持在84%。

除自限骨架外, 电解质颗粒表面改性也是增强硫化物固态电解质机械性能的有效手段。如图21(c)所示, 通过在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒表面均匀包覆聚多巴胺改性层^[117], 电解质颗粒的表面黏性显著提高, 冷压成型后的电解质薄膜厚度仅有35 μm , 却有着良好的力学性能, 并且室温离子电导率也达到了 0.2 mS cm^{-1} (图21(d))。

此外, 还可以利用共混来达到改性硫化物固态电

解质的目的。牛津大学Pasta团队^[118]采用可扩展的压延技术加工得到了新型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -羟基化丁腈橡胶(XNBR)复合固态电解质薄膜(图21(e)), 室温下离子电导率达到 0.38 mS cm^{-1} 。并且该电解质在与锂金属负极接触时, 能够形成稳定的界面。这一发现至关重要, 因为“穿梭效应”通常与电解质和电极之间不稳定的界面有关。稳定的界面能够显著减少多硫化物在电池内部的穿梭。此外, 该电解质薄而致密的结构进一步减

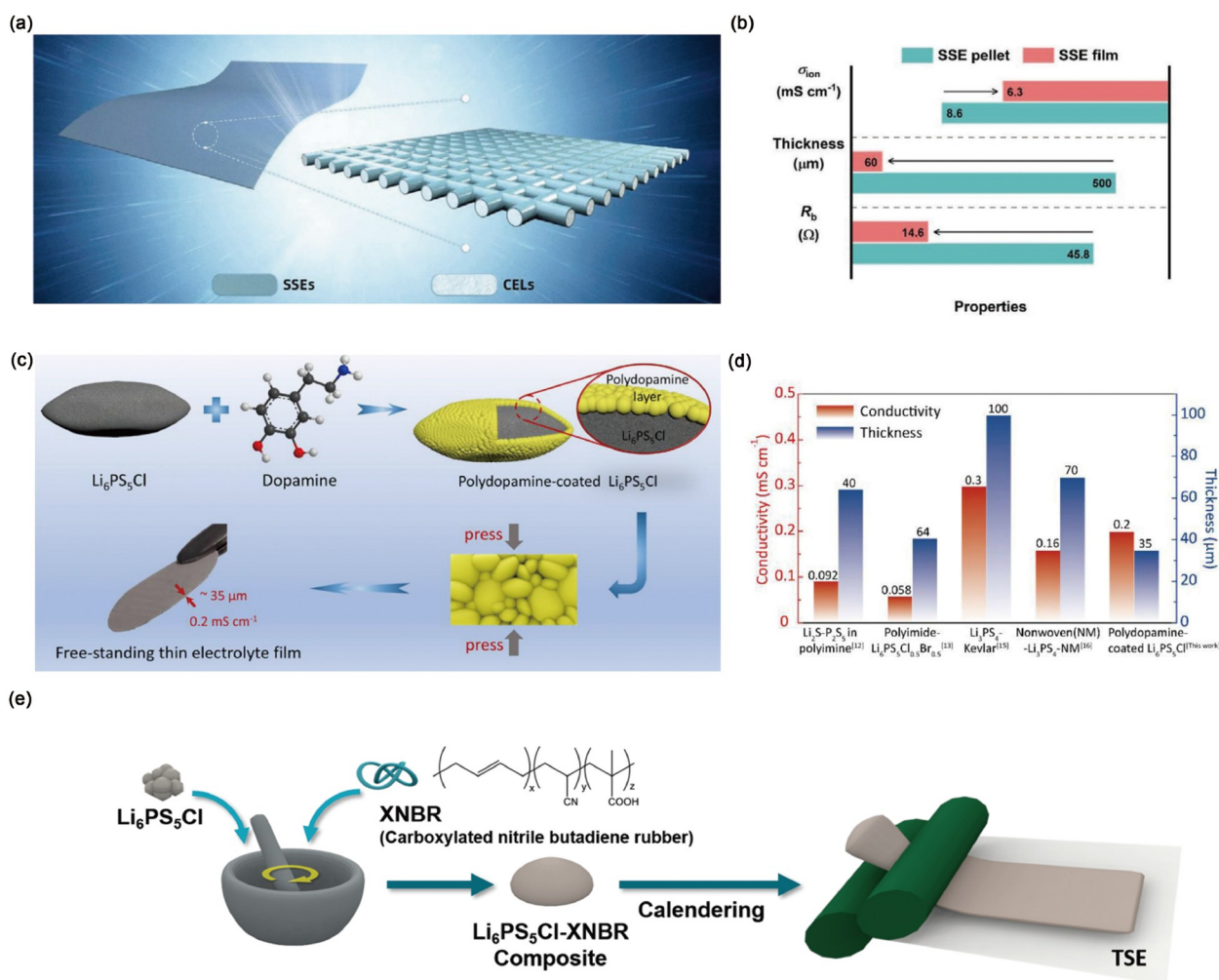


图 21 (网络版彩图)(a) 自支撑且柔韧的固态电解质薄膜和涂有薄硫化物电解质层的交叉纤维素骨架构建的3D互连离子传导框架的示意图; (b) 固态电解质薄膜与固态电解质颗粒离子电导率、厚度和体电阻的对比^[116], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (c) 聚多巴胺包覆的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质的制备示意图; (d) 与其他硫化物固态电解质电导率与厚度的对比^[117], Copyright©2021, Elsevier; (e) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -XNBR复合固态电解质的制备示意图^[118], Copyright©2022, American Chemical Society

Figure 21 (Color online) (a) Schematic illustration of a self-supporting and flexible solid-state electrolyte (SSE) thin film and a cross-linked cellulose skeleton coated with a thin layer of sulfide SSE, which together construct a 3D interconnected ionic conduction framework; (b) comparison of the ionic conductivity, thickness, and bulk resistance of SSE thin films and SSE particles^[116], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (c) schematic of the preparation of polydopamine-coated $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid-state electrolyte; (d) comparison of the ionic conductivity and thickness of polydopamine-coated $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid-state electrolyte with other sulfide solid-state electrolytes^[117], Copyright©2021, Elsevier; (e) schematic diagram of the preparation of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -XNBR composite solid-state electrolyte^[118], Copyright©2022, American Chemical Society.

少了多硫化物的穿梭路径,从而有效地抑制了“穿梭效应”。利用该固态电解质装配的锂硫电池在 0.3 mA cm^{-2} 的电流密度下展现出了稳定的循环性能和较高的库仑效率,在 50 次循环过后仍能保持 410 mAh g^{-1} 的放电比容量。

(3) 氧化物固态电解质

氧化物无机固体电解质具有高离子电导率和对锂金属良好的化学稳定性,且安全性高、不易燃、对环境友好^[119]。根据其结构和化学组成可以分为钙钛矿型、反钙钛矿型、NASICON型、LiSICON型、石榴石型与LiPON型^[120]。每种类型的氧化物无机固体电解质都有其独特的优势和应用领域。例如,石榴石型电解质因其出色的综合性能而备受关注,NASICON型电解质则因其高离子电导率和结构稳定性而具有潜力。这些不同的氧化物无机固体电解质为全固态锂硫电池的发展提供了多样化的选择和研究方向。

湖南大学鲁兵安教授团队^[121]制备了垂直石墨烯-硫化锂复合薄膜正极(VGs-Li₂S),并在室温下使用射频磁控溅射技术在VGs-Li₂S薄膜正极上沉积LiPON,形成了 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 超薄固态电解质层,再结合锂金属薄膜,开发出了基于VGs-Li₂S/LiPON/Evp-Li的全固态薄膜锂硫电池(thin-film lithium-sulfur batteries, TFLSBs),验证了高能量密度锂硫电池体系在全固态薄膜电池领域的可行性(图22(a))。这种在正极上原位沉积固态电解质的方法使界面接触得到了显著改善。良好的固-固界面接触不仅有助于减少多硫化物的穿梭,还增强了界面稳定性,从而实现优异的长循环稳定性和高温耐受性。基于该设计的锂硫电池超过3000次循环后仍能提供 $5.79 \text{ }\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 的放电面积比容量(容量保持率为81%)。更重要的是,该电池在 $13.46 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 的电流密度下可实现 500 圈以上的稳定循环,并保持 $6.05 \text{ }\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 的面积比容量,展现出进一步提升全固态锂硫电池体积能量密度的可能性(图22(b)和(c))。

石榴石型LLZO具有高离子电导率和对锂金属负极的化学稳定性,被认为是锂硫电池最有前途的固体电解质之一。马里兰大学帕克分校的Wachsman团队^[122]将锂负极和硫正极均渗透在多孔石榴石框架中,形成3D复合电极。使用正负极之间厚度为10~30 μm 的致密石榴石层充当固体电解质,互连的3D石榴石框架为整个电池提供了离子通路,从而形成了一种新颖的一体式电池(图22(d))。这种设计确保了锂离子只能通

过固态电解质的致密层传输,而不能从正极迁移到负极,从而完全消除了多硫化物的“穿梭效应”。组装的电池在 5.4 mg cm^{-2} 的高硫载量下比容量高达 1200 mAh g^{-1} ,库仑效率稳定在近100%,电池实现了50次的稳定循环,并且电池能量密度高达 272 Wh kg^{-1} 。

更进一步地,为抑制多硫化物“穿梭效应”和促进锂离子从正极到固体电解质的传导,北卡罗莱纳州立大学的Dirican教授团队^[123]提出了一种正极-电解质一体化双层结构(图22(e))。利用静电纺丝和喷墨打印技术,在双层框架内创建了连续的 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Al}_{0.24}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO)通道,提供了从正极层到电解质层的连续锂离子传输,固态电解质层约为 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 。此外为平衡电子和离子电导率,正极侧底部LLAZO纳米颗粒连续嵌入多孔碳纳米纤维(LLAZO@CNF)中,由于锂离子和电子的扩散距离短,显著加速了活性材料的氧化还原反应动力学,从而减少了多硫化物“穿梭效应”的发生。此外,多孔LLAZO@CNF正极基质对多硫化物具有高亲和力,可以有效防止活性材料在循环过程中脱落并适应硫的体积变化,从而获得良好的循环稳定性。组装的电池在 0.2 C 下第50次循环时仍可获得 939 mAh cm^{-2} 的容量,相当于89%(与第15次循环相比为96%)的容量保持率。 0.1 C 下50次循环后,该电池在室温下仍能提供 670 mAh g^{-1} 的比容量,循环100次后,容量仅衰减7.5%。

(4) 复合固态电解质

复合电解质一般由聚合物电解质、锂盐、氧化物电解质、硫化物电解质或无机填料组成,其结合了各组分的优点。以聚合物和陶瓷复合固态电解质为例,无机电解质的加入可以有效提高电解质在室温下的离子电导率和力学性能;同时,聚合物电解质可以改善界面接触,降低界面阻抗。另外,通过混合和交联不同聚合物来制备复合电解质,可以有效地促使聚合物链段不规则排列,降低结晶度和玻璃化转变温度,从而提高电解质在室温下的离子电导率和电化学性能^[124]。

例如,北卡罗来纳州立大学张向武教授团队^[125]开发的柔性电解质-正极双层结构,如图23(a)和(b)所示,通过结合三维碳纳米纤维/硫(CNF/S)正极和一维 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO)纳米纤维-PEO相结合作为复合固态电解质,不仅提升了电解质的离子电导率,而且LLTO纳米纤维提供的连续离子传输通道有效降低了电极/电解质界面阻抗。这种界面稳定性的改善得益于

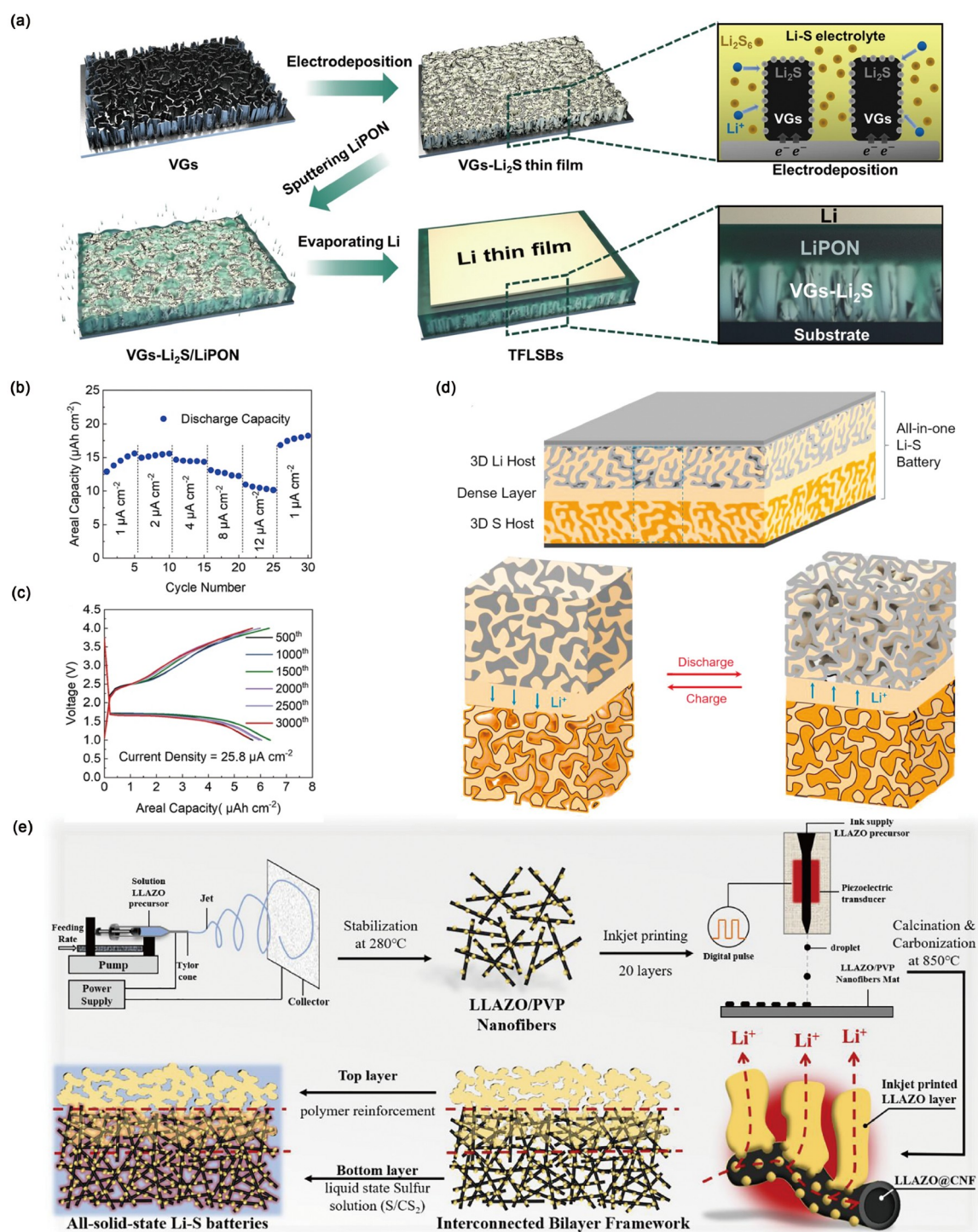


图 22 (网络版彩图)(a) 制备VGs-Li₂S/LiPON/Evp-Li薄膜全固态锂硫电池示意图; (b) 倍率性能; (c) 不同循环次数的容量-电压曲线^[121], Copyright©2023, Springer Nature; (d) 基于石榴石电解质的一体式固态锂硫电池结构及充放电过程中的工作机制示意图^[122], Copyright©2018, Elsevier; (e) 互连双层框架的制备过程^[123], Copyright©2021, Elsevier

Figure 22 (Color online) (a) Schematic diagram of the preparation of VGs-Li₂S/LiPON/Evp-Li thin-film all-solid-state lithium-sulfur batteries; (b) rate capability; (c) capacity-voltage curves at different cycle numbers ^[121], Copyright©2023, Springer Nature; (d) schematic illustration of the structure and working mechanism of an integrated solid-state lithium-sulfur battery based on a garnet electrolyte during the charge and discharge processes ^[122], Copyright©2018, Elsevier; (e) preparation process of the interconnected dual-layer framework ^[123], Copyright©2021, Elsevier.

LLTO纳米纤维与CNF/S正极之间的紧密接触,这不仅优化了离子传输效率,还增强了结构的机械稳定性,减少了充放电过程中的体积变化对界面稳定性的影响,实现了在室温下99%的库仑效率和稳定的循环性能(图23(c)和(d)).

清华大学周光敏副教授团队^[126]最近开发出一种新型固态电解质,该电解质通过将PEO、丁二腈(succinonitrile, SN)和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI)混合溶液浸渍到PVDF-HFP、LLZTO的三维多孔结构纳米纤维骨架中制备而成(图23(e)).这种结构设计有利于实现锂离子通量的均匀分布和形成稳定的局部电流密度,从而促进均匀的锂沉积,抑制“穿梭效应”.同时,这种电解质具有良好的柔韧性和超薄特性(18 μm),还展现出良好的机械强度.此外,它还展现出优异的电化学性能,包括高达 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率和0.78的高锂离子迁移数,以及较宽的电化学窗口.通过形成富含氟的SEI层,实现了复合固态电解质与锂负极之间良好的界面接触,这对于提高电池的循环稳定性和安全性至关重要.基于PVDF-PU/LLZTO复合固态电解质的Li|SPAN(硫代聚丙烯腈)半电池在0.5 C的充放电条件下,经过350个循环后,容量保持率仍有94.0%(图23(f)).

南加利福尼亚大学洛杉矶分校Narayanan团队^[127]开发了一种厚度仅为40~60 μm 的基于锂离子插层材料和聚合物电解质的柔性双层结构复合固态电解质.这一结构的固态电解质由锂化钴氧化物层和聚合物电解质层组成,前者作为混合导电膜,不仅促进了锂离子快速传输,还具有电子导电性,从而在充放电过程中有效地助力锂离子的嵌入和脱出;后者由PEO、LiTFSI、纳米氧化铝混合组成,有助于与锂金属负极之间的良好接触和离子传导,并有效地降低了电池的内阻.这种双层结构使得多硫化物难以迁移至负极,并且插层材料在正极提供了额外的锂离子传输途径,更是减少了多硫化物的穿梭.基于该电解质的锂硫电池在室温0.05 C的充放电倍率下首次放电比容量达1445 mAh g^{-1} ,85%的硫正极活性材料得到了有效利用.同时,电池展现出与液态电解质基锂硫电池相媲美的低内阻.部分半固态和全固态锂硫电池文章中的电解质数据和电池性能总结如表2所示.

全固态电解质的开发是锂硫电池技术突破的重中之重,它们能够有效遏制多硫化物的“穿梭效应”,不仅

显著提升了电池循环寿命,还提高了其安全性.聚合物、硫化物、氧化物以及复合固态电解质各有优势,它们在提升离子电导率、构建稳定电解质/电极界面等方面发挥了关键作用.尽管固态电解质的应用可以缓解“穿梭效应”问题,但也带来了新的挑战,如固-固接触不良、化学/电化学稳定性差、电子传导阻抗大、体积变化导致界面接触损失和副反应等,影响电池性能^[6].固态锂硫电池的研发并不是一蹴而就,需要研究者们付诸努力逐步攻克技术难题.

5 高稳定高容量锂硫电池研究及超薄固态化发展展望

锂硫电池凭借其高能量密度与低成本等突出优势,在下一代储能技术中极具发展前景.然而,硫正极导电性较差以及多硫化物的“穿梭效应”等问题限制了其实际应用.我们主要从硫正极导电性改进和多硫化物“穿梭效应”抑制两个方面进行展望,并对未来发展高稳定高容量锂硫电池的主要研究方向进行评述.

(1) 正极导电性提高

1) 硫合金正极研发:深入研究硫合金正极材料,通过精确调控合金的成分和比例,实现对硫带隙的有效调控,减少甚至无需使用导电剂,提高硫正极的本征导电性和反应动力学性能.

2) 先进制备技术:探索新的制备方法,如原子层沉积、3D打印等,以实现硫正极材料微观结构的精确调控,构建更有利于电子传输和离子扩散的结构.

3) 多尺度结构设计:结合纳米技术和宏观结构设计等,开发具有多尺度结构的硫正极,如核壳结构、三维多孔结构等,以提高硫的负载量和利用率,同时改善导电性和减小体积变化.

4) 表面修饰与功能化:采用表面修饰技术,如化学气相沉积、等离子体处理等,在硫正极表面引入特定的官能团或涂层,增强与导电剂和电解质的界面相容性,提高电子和离子传输效率.

5) 智能材料应用:研究和应用智能材料,如响应性聚合物、形状记忆材料等,使硫正极能够根据电池工作状态自动调整结构和性能,提高电池的循环稳定性和寿命.

(2) “穿梭效应”抑制

1) 硫正极优化:深入探索新型金属氧化物和高导

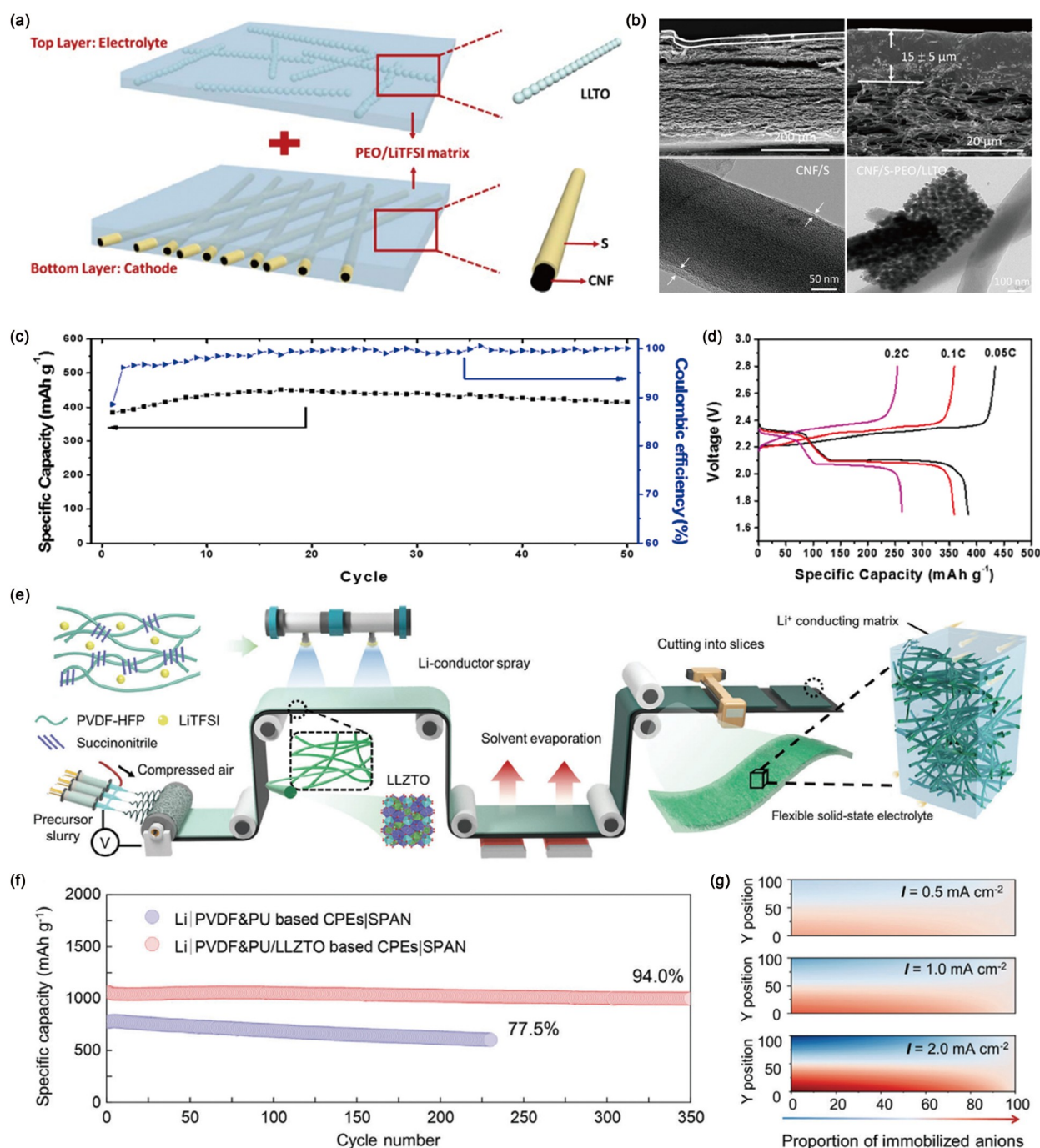


图 23 (网络版彩图)(a) CNF/S-PEO/LLTO双层结构设计示意图; (b) CNF/S-PEO/LLTO截面SEM以及CNF/S纳米纤维、CNF/S-PEO/LLTO复合物的SEM; (c) 基于双层电解质的锂硫电池循环性能; (d) 不同倍率下的充放电曲线^[125], Copyright©2018, Elsevier; (e) PVDF&PU/LLZTO基CPE制备过程; (f) 锂硫电池长循环性能; (g) 在不同电流密度下固定不同比例的阴离子时的浓度极化^[126], Copyright©2024, John Wiley and Sons

Figure 23 (Color online) (a) Schematic illustration of the CNF/S-PEO/LLTO double-layer structure design; (b) cross-sectional SEM of CNF/S-PEO/LLTO, and SEM images of CNF/S nanofibers and the CNF/S-PEO/LLTO composite; (c) cycling performance of lithium-sulfur batteries based on the bilayer electrolyte; (d) charge-discharge curves at different rates^[125], Copyright©2018, Elsevier; (e) preparation process of the PVDF&PU/LLZTO-based CPE; (f) long-term cycling stability; (g) concentration polarization at different current densities with fixed proportions of anions^[126], Copyright©2024, John Wiley and Sons.

表 2 不同电解质类型固态锂硫电池电解质组分、电解质厚度、离子电导率、活性材料及电池性能汇总

Table 2 Summary of electrolyte components, electrolyte thickness, ionic conductivity, active materials, and battery performance of different electrolyte types of solid-state lithium-sulfur batteries

电解质类型	电解质组分	电解质厚度	离子电导率 (mS cm ⁻¹)	活性材料	电池性能	参考文献
凝胶半固态电解质	PVDF/PSPEG/DOL/DME/LiTFSI/LiNO ₃	25 μm	0.708(25℃)	S@C//Li	0.1 C循环100圈, 容量保持率为87.49%	[92]
	PVDF-HFP/KMgF ₃ /EC/DMC/FEC/LiPF ₆	40 μm	1.63 mS cm ⁻¹ (25℃)	S@pPAN//Li	1 C循环250圈, 容量保持率为79%	[93]
	PETT-DA/PVDF-HFP/MWCNTs/DOL/DME/LiTFSI	20 μm	1.1 mS cm ⁻¹ (25℃)	S@C//Li	0.5 C循环300圈, 容量保持率为85.4%	[94]
	PI/STD	—	6.22 mS cm ⁻¹ (25℃)	S@pPAN//Li	0.2 C循环450圈, 容量保持率为76.48%	[95]
	PDOL/InPc/LiTFSI	—	3.7 mS cm ⁻¹ (25℃)	CS@CTAB/ABS+CNTS//Li	0.2 C循环260圈, 放电容量为673.5 mAh g ⁻¹	[96]
聚合物固态电解质	PEO-PIM	50 μm	0.158(60℃)	S@C//Li	60℃下0.5 C循环100圈后, 730 mAh g ⁻¹	[108]
	PEO/PP	7.5 μm	3.68 × 10 ⁻² (30℃)	硫化钼(MoS ₂)/Li	60℃和0.1 A g ⁻¹ 的电流密度下, 1115 mAh g ⁻¹	[128]
	ANF/PVDF-HFP	3.4 μm	0.18(25℃)	SPAN//Li	30℃下1 C循环1000圈后, 约600 mAh g ⁻¹	[129]
	蛭石/PEO	10 μm	1.22 × 10 ⁻² (25℃)	S@C//Li	60℃和0.05 C下, 1254 mAh g ⁻¹ , 循环100圈后, 容量保持率为81%	[109]
硫化物固态电解质	纤维素/Li ₆ PS ₅ Cl	60 μm	6.3(室温)	S//LiIn	在0.1 C下的首次放电比容量1270 mAh g ⁻¹ , 100次循环后, 容量保持率为84%	[116]
	聚多巴胺/Li ₆ PS ₅ Cl	35 μm	0.2(室温)	Co ₃ S ₄ /Li	0.1 C下618 mAh g ⁻¹ , 循环100圈后, 容量保持率为78.5%	[117]
氧化物固态电解质	LiPON	1.5 μm	—	Li ₂ S//Li	3000圈循环后, 5.79 μAh cm ⁻²	[121]
	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	10~30 μm	—	S@CNT//Li/ZnO	50 mA g ⁻¹ 的电流密度下, 1200 mAh g ⁻¹	[122]
	Li _{6,28} La ₃ Al _{0,24} Zr ₂ O ₁₂	25 μm	1.8 × 10 ⁻⁴	S@LLAZO@CNF//Li	0.2 C下50圈循环后, 939 mA cm ⁻²	[123]
	Ta-LLZO	120 μm	—	S@PEO@CNT@ZnO//Li-ZnO	负载高硫质量(4 mg cm ⁻²)可实现1307 mAh g ⁻¹ 的容量, 并在室温下实现639 Wh L ⁻¹ 和134 Wh kg ⁻¹ 的良好能量密度	[130]
复合固态电解质	Li _{0,33} La _{0,557} TiO ₃ -PEO/CNF/S	15 ± 5 μm	0.23(室温)	CNF@S//Li	0.05 C下50圈循环后, 415 mAh g ⁻¹ , 库仑效率超过99%	[125]
	PVDF&PU/LLZTO	18 μm	1.0(30℃)	SPAN//Li	30℃下0.5 C循环350圈后, 938.4 mAh g ⁻¹	[126]
	PEO/Al ₂ O ₃ /LiCoO ₂	40~60 μm	0.1(室温)	S@C/LiCoO ₂ //Li	0.05 C下, 1445 mAh g ⁻¹	[127]
	Li ₆ PS ₅ Cl/羧基化丁腈橡胶	47 μm	2.1(30℃)	S@LiFSI- PDOL//Li	30℃和0.3 mA cm ⁻² 的电流密度下循环50圈后, 410 mAh g ⁻¹	[118]

电性碳材料或它们的复合结构, 进一步提高对多硫化物的吸附能力和电导率, 以实现更优异的循环稳定性和高容量. 同时, 开发更多高效的催化剂, 如具有独特

电子结构的金属单原子催化剂等, 加速多硫化物转化反应动力学, 提高硫的利用率. 同时, 结合先进的制备工艺和材料设计理念, 实现更高硫负载量的正极材料.

2) 先进隔膜技术: 持续研发新型隔膜材料和结构, 如纳米纤维隔膜、离子选择性隔膜、多层复合隔膜等, 进一步降低隔膜厚度至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以内, 提高离子选择性和抑制多硫化物穿梭, 同时保持良好的机械强度和热稳定性, 以最大化的发挥锂硫电池高能量密度的优势。

3) 功能性黏结剂创新: 开发具有更高电子/离子电导、更强黏性和氧化还原活性的新型黏结剂, 通过化学和静电作用更有效地捕获多硫化物, 提高电极结构稳定性和电池循环性能。

4) 电解质开发: 电解质的未来开发展望集中在提高离子电导率、增强稳定性、优化界面接触等方面。具体来说, 液态电解质可通过改变电解质成分、提高盐浓度、调控电解质/电极界面等策略优化锂硫电池性能。可使用氟醚溶剂和离子液体作为添加剂, 因其对多硫化物的低溶解度和可调控性, 有望缓解“穿梭效应”。凝胶半固态电解质可以开发新型聚合物基体或添加功能性纳米填料, 增强对多硫化物的阻隔能力。聚合物固态电解质可以通过设计导电填料、降低玻璃化转变温度、使用共聚物、开发新型聚合物基体和复合固态电解质等方式来提升性能。硫化物固态电解质可以通过探索新型硫化物固态电解质、表面涂层和掺杂元素改性来增强其离子电导率、化学稳定性和机械性能。调控微观结构与开发多层复合体系, 增强对多硫化物的阻挡作用。氧化物固态电解质可以通过探索新的制备方法减少晶界和与聚合物结合来降低界面电阻。复合固态电解质则需要深入研究锂离子传输机制和不同固态电解质相之间的相互作用, 同时利用3D打印等新兴技术进行结构创新和组分优化。此外, 通过纳米结构设计和界面工程, 新型电解质有望实现更高效的锂离子传输和更高性能更稳定的锂硫电池, 从而推动锂硫电池技术商业化。

5) 催化剂开发: 进一步研究和开发高效的多硫化物催化转化材料, 如新型金属氧化物、氮化物、硫化物和金属单原子催化剂等, 提高多硫化物的氧化还原反应动力学, 减少活性物质的损失, 提高电池的性能和循环寿命。

6) 理论计算与模拟: 利用先进的理论计算和模拟方法, 如密度泛函理论、分子动力学模拟等, 深入研究硫正极反应机理、多硫化物穿梭行为和电解质性能, 为材料设计和优化提供理论指导。

7) 多学科交叉合作: 促进材料科学、化学、物理学、工程学等多学科的交叉合作, 整合不同领域的知识和技术, 加速锂硫电池的研发进程, 解决硫正极优化和多硫化物“穿梭效应”抑制等关键问题。

(3) 超薄固态化

在锂硫电池的发展进程中, 研发超薄固态电解质并实现硫正极、超薄固态电解质和超薄锂负极的一体化集成具有关键意义。不仅能够解决锂硫电池现存的诸多难题, 还能进一步提升其比容量和比能量密度, 从根本上解决电池容量焦虑问题。

超薄固态电解质的研发重点在于多方面的创新与优化。电解质的超薄化不单是厚度上的减小, 更是需要组分的创新, 结构的优化以及界面处理工艺的迭代, 每一道工序都需要考虑超薄化带来的细致影响。电解质超薄化带来离子电导率极大提升的同时会牺牲机械性能, 因此需同步调控组分与结构, 以实现高离子电导率与强机械性能的优化解耦。同时, 解决固-固界面接触问题尤为关键, 它会导致界面阻抗高、锂沉积不均等。可通过以下方式改善: 探索新型柔性固态电解质材料, 如基于动态共价键或氢键、离子键等非共价相互作用的聚合物电解质, 使其具备自适应性和自修复能力, 以适应电极体积变化; 采用原位合成法制备电极/电解质复合材料, 确保原子或分子水平的均匀混合与紧密结合; 引入兼具离子与电子传导功能的双功能界面添加剂, 降低界面电阻。超薄锂金属负极的成功产业化也是超薄固态锂硫电池发展的重要支撑。一旦超薄固态锂硫电池研发成功, 将极大改变电子设备的使用体验, 如手机充电1 h即可使用3~5 d, 且电池更加轻薄, 显著提升电子设备的便携性。

6 总结

本文围绕锂硫电池所面临的硫正极导电性差和多硫化物的“穿梭效应”两大难题展开综述, 并对解决这些难题的研究进展进行了梳理。针对硫正极导电性差的问题, 可从提升硫宿主材料导电性和调控硫材料本身带隙两方面进行改进, 包括采用多种碳材料、二维层状二硫化钛、多层MXene、 Li_2S 基正极复合材料、钴基化合物等提升硫宿主材料导电性, 以及通过研究界面相互作用和调控硫材料带隙来提高硫正极导电性并改善多硫化锂反应动力学。针对多硫化物“穿梭效

应”问题, 可从硫正极优化、隔膜材料设计、黏结剂的选择和应用、电解质创新4个方面进行设计来应对, 包括在硫正极中添加金属氧化物及催化剂、设计功能性隔膜、选择功能性黏结剂、创新液态/半固态/全固态电解质等策略来抑制多硫化物“穿梭效应”, 提升锂硫电池性能. 特别地, 超薄固态电解质的研发是锂硫电池未来发展的重要方向. 需研究者们致力于通过组分创新、结构设计优化和界面处理工艺技术迭代等, 实

现电解质的超薄化.

总之, 高稳定高容量锂硫电池的开发以及固态电解质超薄化研发任重而道远, 需要综合考虑材料设计、制备技术、界面工程和理论模拟等多个方面. 通过加强产学研合作和加大研发投入, 可以推动锂硫电池技术向前发展. 同时, 利用人工智能辅助设计和高端表征技术来分析材料的构效关系, 有望实现高容量、超长寿命的超薄固态锂硫电池.

参考文献

- 1 Kaskel S, Huang J, Sakaebe H. Lithium-sulfur batteries: Current achievements and further development. *Batter Supercaps*, 2022, 5: e202200467
- 2 Zhao X, Wang C, Li Z, et al. Sulfurized polyacrylonitrile for high-performance lithium sulfur batteries: Advances and prospects. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 19282–19297
- 3 Fan E, Li L, Wang Z, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects. *Chem Rev*, 2020, 120: 7020–7063
- 4 Schwich L, Sabarny P, Friedrich B. Recycling potential of lithium-sulfur batteries—A first concept using thermal and hydrometallurgical methods. *Metals*, 2020, 10: 1513
- 5 Li Y, Deng N, Wang H, et al. Latest progresses and the application of various electrolytes in high-performance solid-state lithium-sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2023, 82: 170–197
- 6 Guo Y, Niu Q, Pei F, et al. Interface engineering toward stable lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 1330–1367
- 7 Tao T, Zheng Z, Gao Y, et al. Understanding the role of interfaces in solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Mater*, 2022, 2: 35
- 8 Sun J, Wang T, Gao Y, et al. Will lithium-sulfur batteries be the next beyond-lithium ion batteries and even much better? *InfoMat*, 2022, 4: e12359
- 9 Lou S, Zhang F, Fu C, et al. Interface issues and challenges in all-solid-state batteries: Lithium, sodium, and beyond. *Adv Mater*, 2020, 33: 2000721
- 10 Chen Y, Wang T, Tian H, et al. Advances in lithium-sulfur batteries: From academic research to commercial viability. *Adv Mater*, 2021, 33: 2003666
- 11 Zhu Q, Ye C, Mao D. Solid-State electrolytes for lithium-sulfur batteries: Challenges, progress, and strategies. *Nanomaterials*, 2022, 12: 3612
- 12 Zhang Q, Huang Q, Hao S, et al. Polymers in lithium-sulfur batteries. *Adv Sci*, 2021, 9: 2103798
- 13 Lei D, Shi K, Ye H, et al. Progress and perspective of solid-state lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707570
- 14 Wang L, Yin X, Jin C, et al. Cathode-supported-electrolyte configuration for high-performance all-solid-state lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 11540–11547
- 15 Xiao W, Wang J, Fan L, et al. Recent advances in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte for safe lithium batteries. *Energy Storage Mater*, 2019, 19: 379–400
- 16 Hou Z, Xia S, Niu C, et al. Tailoring the interaction of covalent organic framework with the polyether matrix toward high-performance solid-state lithium metal batteries. *Carbon Energy*, 2022, 4: 506–516
- 17 Fang R, Xu H, Xu B, et al. Reaction mechanism optimization of solid-state Li-S batteries with a PEO-based electrolyte. *Adv Funct Mater*, 2020, 31: 2001812
- 18 Chen L, Fan L Z. Dendrite-free Li metal deposition in all-solid-state lithium sulfur batteries with polymer-in-salt polysiloxane electrolyte. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 37–45
- 19 Bai Y, Zhao Y, Li W, et al. Organic-inorganic multi-scale enhanced interfacial engineering of sulfide solid electrolyte in Li-S battery. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125334
- 20 Tao X, Liu Y, Liu W, et al. Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37 °C with composites of nanostructured $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /carbon foam and polymer. *Nano Lett*, 2017, 17: 2967–2972

- 21 Yu C, van Eijck L, Ganapathy S, et al. Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolyte for Li-ion solid state batteries. [Electrochim Acta](#), 2016, 215: 93–99
- 22 Li Y, Cao Y, Guo X. Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolytes. [Solid State Ion](#), 2013, 253: 76–80
- 23 Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. [J Power Sources](#), 2013, 231: 153–162
- 24 Fang R, Zhao S, Sun Z, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1606823
- 25 Liu D, Zhang C, Zhou G, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: Promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect. [Adv Sci](#), 2017, 5: 1700270
- 26 Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2011, 50: 5904–5908
- 27 Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li- O_2 and Li-S batteries with high energy storage. [Nat Mater](#), 2011, 11: 19–29
- 28 Liu R, Wei Z, Peng L, et al. Establishing reaction networks in the 16-electron sulfur reduction reaction. [Nature](#), 2024, 626: 98–104
- 29 Zhou J, Holekevi Chandrappa M L, Tan S, et al. Healable and conductive sulfur iodide for solid-state Li-S batteries. [Nature](#), 2024, 627: 301–305
- 30 Robinson J B, Xi K, Kumar R V, et al. 2021 roadmap on lithium sulfur batteries. [J Phys Energy](#), 2021, 3: 031501
- 31 Pang Q, Liang X, Kwok C Y, et al. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. [Nat Energy](#), 2016, 1: 16132
- 32 Chen W, Lei T, Wu C, et al. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1702348
- 33 Qi B, Hong X, Jiang Y, et al. A review on engineering design for enhancing interfacial contact in solid-state lithium-sulfur batteries. [Nano-Micro Lett](#), 2024, 16: 71
- 34 Mikhaylik Y V, Akridge J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. [J Electrochem Soc](#), 2004, 151: A1969
- 35 Yoo S, Lee J, Kim J M, et al. Well-dispersed sulfur wrapped in reduced graphene oxide nanoscroll as cathode material for lithium-sulfur battery. [J Electroanal Chem](#), 2016, 780: 19–25
- 36 Seh Z W, Yu J H, Li W, et al. Two-dimensional layered transition metal disulphides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes. [Nat Commun](#), 2014, 5: 5017
- 37 Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene Nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 3907–3911
- 38 Jiang P, Zhou H, Song S, et al. A composite cathode with a three-dimensional ion/electron-conducting structure for all-solid-state lithium-sulfur batteries. [Commun Mater](#), 2024, 5: 105
- 39 Li H, Wang R, Zhao S, et al. Sulfur/carbon cathode composite with LiI additives for enhanced electrochemical performance in all-solid-state lithium-sulfur batteries. [Adv Compos Hybrid Mater](#), 2023, 6: 162
- 40 Zhou J, Liu X, Zhu L, et al. Deciphering the modulation essence of p bands in Co-based compounds on Li-S chemistry. [Joule](#), 2018, 2: 2681–2693
- 41 Zhong Y, Chao D, Deng S, et al. Confining sulfur in integrated composite scaffold with highly porous carbon fibers/vanadium nitride arrays for high-performance lithium-sulfur batteries. [Adv Funct Mater](#), 2018, 28: 1706391
- 42 Zheng C, Niu S, Lv W, et al. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries. [Nano Energy](#), 2017, 33: 306–312
- 43 Mao Y, Li G, Guo Y, et al. Foldable interpenetrated metal-organic frameworks/carbon nanotubes thin film for lithium-sulfur batteries. [Nat Commun](#), 2017, 8: 14628
- 44 Shi H, Ren X, Lu J, et al. Dual-functional atomic zinc decorated hollow carbon nanoreactors for kinetically accelerated polysulfides conversion and dendrite free lithium sulfur batteries. [Adv Energy Mater](#), 2020, 10: 2002271
- 45 Hou T, Xu W, Chen X, et al. Lithium bond chemistry in lithium-sulfur batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2017, 56: 8178–8182
- 46 Hou T Z, Chen X, Peng H J, et al. Design principles for heteroatom-doped nanocarbon to achieve strong anchoring of polysulfides for lithium-sulfur batteries. [Small](#), 2016, 12: 3283–3291
- 47 Tao Y, Wei Y, Liu Y, et al. Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb_2O_5 nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery. [Energy Environ Sci](#), 2016, 9: 3230–3239
- 48 Zhang Q, Wang Y, Seh Z W, et al. Understanding the anchoring effect of two-dimensional layered materials for lithium-sulfur batteries. [Nano](#)

- Lett, 2015, 15: 3780–3786
- 49 Chen X, Peng H J, Zhang R, et al. An analogous periodic law for strong anchoring of polysulfides on polar hosts in lithium sulfur batteries: S- or Li-binding on first-row transition-metal sulfides? *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 795–801
- 50 Shen J, Xu X, Liu J, et al. Unraveling the catalytic activity of Fe-based compounds toward Li_2S_x in Li–S chemical system from d - p bands. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100673
- 51 Shen J, Xu X, Liu J, et al. Mechanistic understanding of metal phosphide host for sulfur cathode in high-energy-density lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2019, 13: 8986–8996
- 52 Lin H, Yang L, Jiang X, et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS_2 nanoflakes for lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1476–1486
- 53 Zegeye T A, Kuo C F J, Wotango A S, et al. Hybrid nanostructured microporous carbon-mesoporous carbon doped titanium dioxide/sulfur composite positive electrode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries. *J Power Sources*, 2016, 324: 239–252
- 54 Park S, Lee J, Kang Y C. Yolk-shell structured assembly of bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes embedded with Co nanocrystals and their application as cathode material for Li–S batteries. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705264
- 55 Sohn H, Gordin M L, Regula M, et al. Porous spherical polyacrylonitrile-carbon nanocomposite with high loading of sulfur for lithium-sulfur batteries. *J Power Sources*, 2016, 302: 70–78
- 56 Pang Q, Kundu D, Cuisinier M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries. *Nat Commun*, 2014, 5: 4759
- 57 Wang L, Hua W, Wan X, et al. Design rules of a sulfur redox electrocatalyst for lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2022, 34: 2110279
- 58 Shen Z, Jin X, Tian J, et al. Cation-doped ZnS catalysts for polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries. *Nat Catal*, 2022, 5: 555–563
- 59 Liang Z, Shen J, Xu X, et al. Advances in the development of single-atom catalysts for high-energy-density lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2022, 34: 2200102
- 60 Pang Q, Kwok C Y, Kundu D, et al. Lightweight metallic MgB_2 mediates polysulfide redox and promises high-energy-density lithium-sulfur batteries. *Joule*, 2019, 3: 136–148
- 61 Wang D, Li F, Lian R, et al. A general atomic surface modification strategy for improving anchoring and electrocatalysis behavior of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ MXene in lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2019, 13: 11078–11086
- 62 Zhao C X, Li X Y, Zhao M, et al. Semi-immobilized molecular electrocatalysts for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19865–19872
- 63 Qiu Y, Fan L, Wang M, et al. Precise synthesis of Fe- N_2 sites with high activity and stability for long-life lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2020, 14: 16105–16113
- 64 Kim J T, Rao A, Nie H Y, et al. Manipulating $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ mixed discharge products of all-solid-state lithium sulfur batteries for improved cycle life. *Nat Commun*, 2023, 14: 6404
- 65 Deng N, Wang Y, Yan J, et al. A F-doped tree-like nanofiber structural poly- m -phenyleneisophthalamide separator for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Power Sources*, 2017, 362: 243–249
- 66 Dong Q, Shen R, Li C, et al. Construction of soft base tongs on separator to grasp polysulfides from shuttling in lithium-sulfur batteries. *Small*, 2018, 14: 1804277
- 67 Liu Y T, Liu S, Li G R, et al. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2003955
- 68 Wang P, Xi B, Huang M, et al. Emerging catalysts to promote kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2002893
- 69 Gao Z, Xue Z, Miao Y, et al. TiO_2 @Porous carbon nanotubes modified separator as polysulfide barrier for lithium-sulfur batteries. *J Alloys Compd*, 2022, 906: 164249
- 70 Lei T, Chen W, Lv W, et al. Inhibiting polysulfide shuttling with a graphene composite separator for highly robust lithium-sulfur batteries. *Joule*, 2018, 2: 2091–2104
- 71 Zhang K, Dai L, Xie L, et al. Graphene/carbon black Co-modified separator as polysulfides trapper for Li-S batteries. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 6026–6034
- 72 Zeng G, Liu Y, Chen D, et al. Natural lepidolite enables fast polysulfide redox for high-rate lithium sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102058
- 73 Waqas M, Han Y, Chen D, et al. Molecular ‘capturing’ and ‘seizing’ MoS_2/TiN interlayers suppress polysulfide shuttling and self-discharge of

- Li-S batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 333–341
- 74 Bai S, Liu X, Zhu K, et al. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries. *Nat Energy*, 2016, 1: 16094
- 75 Ma Y, Cai Q, Yao S. Integer linear programming models for the weighted total domination problem. *Appl Math Computation*, 2019, 358: 146–150
- 76 Loghavi M M, Bahadorikhalili S, Lari N, et al. The effect of crystalline microstructure of PVDF binder on mechanical and electrochemical performance of lithium-ion batteries cathode. *Z für Physikalische Chem*, 2020, 234: 381–397
- 77 Chen H, Ling M, Hencz L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chem Rev*, 2018, 118: 8936–8982
- 78 Liu J, Li Y, Xuan Y, et al. Multifunctional cellulose nanocrystals as a high-efficient polysulfide stopper for practical Li-S batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 17592–17601
- 79 Sahore R, Wood Iii D L, Kukay A, et al. Towards understanding of cracking during drying of thick aqueous-processed $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 3162–3169
- 80 Do V, Lee S H, Jang E, et al. Aqueous quaternary polymer binder enabling long-life lithium-sulfur batteries by multifunctional physicochemical properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 19353–19364
- 81 Yan L, Gao X, Thomas J P, et al. Ionically cross-linked PEDOT:PSS as a multi-functional conductive binder for high-performance lithium-sulfur batteries. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 1574–1581
- 82 Zuo Y, Liu R, Zhang X, et al. A new supramolecular binder strongly enhancing the electrochemistry performance for lithium-sulfur batteries. *Chem Commun*, 2019, 55: 13924–13927
- 83 Chen H, Wang C, Dai Y, et al. *In-situ* activated polycation as a multifunctional additive for Li-S batteries. *Nano Energy*, 2016, 26: 43–49
- 84 Chen W, Lei T, Qian T, et al. A new hydrophilic binder enabling strongly anchoring polysulfides for high-performance sulfur electrodes in lithium-sulfur battery. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702889
- 85 Pang Q, Shyamsunder A, Narayanan B, et al. Tuning the electrolyte network structure to invoke quasi-solid state sulfur conversion and suppress lithium dendrite formation in Li-S batteries. *Nat Energy*, 2018, 3: 783–791
- 86 Jiang Z, Zeng Z, Hu W, et al. Diluted high concentration electrolyte with dual effects for practical lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 333–340
- 87 He M, Li X, Holmes N G, et al. Flame-retardant and polysulfide-suppressed ether-based electrolytes for high-temperature Li-S batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 38296–38304
- 88 Han Z, Li S, Sun M, et al. Fluorobenzene diluted low-density electrolyte for high-energy density and high-performance lithium-sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2022, 68: 752–761
- 89 Zhang Z, Zhang P, Liu Z, et al. A novel zwitterionic ionic liquid-based electrolyte for more efficient and safer lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11635–11642
- 90 Zhang S S. A concept for making poly(ethylene oxide) based composite gel polymer electrolyte lithium/sulfur battery. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A1421–A1424
- 91 Nagajothi A J, Kannan R, Rajashabala S. Studies on electrochemical properties of poly (ethylene oxide)-based gel polymer electrolytes with the effect of chitosan for lithium-sulfur batteries. *Polym Bull*, 2017, 74: 4887–4897
- 92 Shen Y Q, Zeng F L, Zhou X Y, et al. A novel permselective organo-polysulfides/PVDF gel polymer electrolyte enables stable lithium anode for lithium-sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2020, 48: 267–276
- 93 Zhang H, Lu H, Chen J, et al. A novel filler for gel polymer electrolyte with a high lithium-ion transference number toward stable cycling for lithium-metal anodes in lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 48622–48633
- 94 Wang X, Hao X, Cai D, et al. An ultraviolet polymerized 3D gel polymer electrolyte based on multi-walled carbon nanotubes doped double polymer matrices for lithium-sulfur batteries. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122714
- 95 Zhang H, Chen J, Liu J, et al. Gel electrolyte with flame retardant polymer stabilizing lithium metal towards lithium-sulfur battery. *Energy Storage Mater*, 2023, 61: 102885
- 96 Guo Y, Lu J, Jin Z, et al. InPc-modified gel electrolyte based on *in situ* polymerization in practical high-loading lithium-sulfur batteries. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143714
- 97 Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473

- 98 Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat Chem*, 2015, 7: 19–29
- 99 Ding Y, Cano Z P, Yu A, et al. Automotive Li-ion batteries: Current status and future perspectives. *Electrochem Energ Rev*, 2019, 2: 1–28
- 100 Gu J, Liang Z, Shi J, et al. Electrochemo-mechanical stresses and their measurements in sulfide-based all-solid-state batteries: A review. *Adv Energy Mater*, 2022, 13: 2203153
- 101 Wan J, Xie J, Kong X, et al. Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 705–711
- 102 Duan H, Fan M, Chen W P, et al. Extended electrochemical window of solid electrolytes via heterogeneous multilayered structure for high-voltage lithium metal batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807789
- 103 Nam Y J, Cho S J, Oh D Y, et al. Bendable and thin sulfide solid electrolyte film: A new electrolyte opportunity for free-standing and stackable high-energy all-solid-state lithium-ion batteries. *Nano Lett*, 2015, 15: 3317–3323
- 104 Xie H, Yang C, Fu K K, et al. Flexible, scalable, and highly conductive garnet-polymer solid electrolyte templated by bacterial cellulose. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703474
- 105 Zhou D, He Y B, Liu R, et al. *In situ* synthesis of a hierarchical all-solid-state electrolyte based on nitrile materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500353
- 106 Marmorstein D, Yu T H, Striebel K A, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *J Power Sources*, 2000, 89: 219–226
- 107 Pei F, Wu L, Zhang Y, et al. Interfacial self-healing polymer electrolytes for long-cycle solid-state lithium-sulfur batteries. *Nat Commun*, 2024, 15: 351
- 108 Ji Y, Yang K, Liu M, et al. PIM-1 as a multifunctional framework to enable high-performance solid-state lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104830
- 109 Zhai P, Peng N, Sun Z, et al. Thin laminar composite solid electrolyte with high ionic conductivity and mechanical strength towards advanced all-solid-state lithium-sulfur battery. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23344–23353
- 110 Lyu W, Fu H, Rao A M, et al. Permeable void-free interface for all-solid-state alkali-ion polymer batteries. *Sci Adv*, 2024, 10: eadr9602
- 111 Zhu X, Wang L, Bai Z, et al. Sulfide-based all-solid-state lithium-sulfur batteries: Challenges and perspectives. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 75
- 112 Ren D, Lu L, Hua R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries. *eTransportation*, 2023, 18: 100272
- 113 Gu J, Zhong H, Chen Z, et al. Advances in sulfide-based all-solid-state lithium-sulfur battery: Materials, composite electrodes and electrochemo-mechanical effects. *Chem Eng J*, 2023, 454: 139923
- 114 Nikodimos Y, Huang C J, Taklu B W, et al. Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: Stability toward humid air and compatibility with solvents and binders. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 991–1033
- 115 Chen S, Xie D, Liu G, et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application. *Energy Storage Mater*, 2018, 14: 58–74
- 116 Zhu G, Zhao C, Peng H, et al. A self-limited free-standing sulfide electrolyte thin film for all-solid-state lithium metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101985
- 117 Liu G, Shi J, Zhu M, et al. Ultra-thin free-standing sulfide solid electrolyte film for cell-level high energy density all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 249–254
- 118 Kim S, Chart Y A, Narayanan S, et al. Thin solid electrolyte separators for solid-state lithium-sulfur batteries. *Nano Lett*, 2022, 22: 10176–10183
- 119 Liang X, Wang L, Wu X, et al. Solid-state electrolytes for solid-state lithium-sulfur batteries: Comparisons, advances and prospects. *J Energy Chem*, 2022, 73: 370–386
- 120 Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16103
- 121 Deng R, Ke B, Xie Y, et al. All-solid-state thin-film lithium-sulfur batteries. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 73
- 122 Xu S, McOwen D W, Zhang L, et al. All-in-one lithium-sulfur battery enabled by a porous-dense-porous garnet architecture. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 458–464
- 123 Yan C, Zhou Y, Cheng H, et al. Interconnected cathode-electrolyte double-layer enabling continuous Li-ion conduction throughout solid-state Li-S battery. *Energy Storage Mater*, 2022, 44: 136–144
- 124 Zheng F, Li C, Li Z, et al. Advanced composite solid electrolytes for lithium batteries: Filler dimensional design and ion path optimization. *Small*, 2023, 19: 2206355

- 125 Zhu P, Yan C, Zhu J, et al. Flexible electrolyte-cathode bilayer framework with stabilized interface for room-temperature all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 220–225
- 126 Nie L, Zhu J, Wu X, et al. A large-scale fabrication of flexible, ultrathin, and robust solid electrolyte for solid-state lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2024, 36: 2400115
- 127 Elizalde-Segovia R, Irshad A, Zayat B, et al. Solid-state lithium-sulfur battery based on composite electrode and bi-layer solid electrolyte operable at room temperature. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 140529
- 128 Wu J, Rao Z, Cheng Z, et al. Ultrathin, flexible polymer electrolyte for cost-effective fabrication of all-solid-state lithium metal batteries. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1902767
- 129 Li C, Zhang M, Li P, et al. Self-assembly of ultrathin, ultrastrong layered membranes by protic solvent penetration. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 3553–3563
- 130 Shi C, Hamann T, Takeuchi S, et al. 3D asymmetric bilayer garnet-hybridized high-energy-density lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 751–760

Research progress in highly-stable high-capacity lithium sulfur batteries and prospects for ultra-thin solid state technology

ZHU ZhiHao^{1,2}, DONG YunFa^{1,2}, ZHOU ShengYu^{1,2}, ZHONG ShiJie^{1,2}, HE YuHui^{1,2}, XIE HaoDong^{1,2}, HAN JieCai¹ & HE WeiDong^{1,2}

¹ National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China

² Chongqing Research Institute of Harbin Institute of Technology, Chongqing 401151, China

With high energy density and low cost, lithium sulfur batteries are considered as promising next-generation energy storage technology. However, issues such as the poor conductivity of the sulfur cathode and the “shuttle effect” of polysulfides have largely limited their practical development. Herein, the progress in stable lithium sulfur batteries is reviewed, and a research and development outlook for future ultra-thin solid state technology is presented. To improve the conductivity of the sulfur cathode, optimizations have been made from two aspects: enhancing the inherent conductivity of the sulfur cathode itself and the conductivity of the sulfur host materials. For suppressing the ‘shuttle effect’ of polysulfides, the research and development of the four components of the battery are overviewed, covering insights into research advances in sulfur cathode, separator, binder, and electrolyte. Among them, the progress in different types of electrolytes, including liquid, gel semi-solid, and several all-solid electrolytes, is introduced. Finally, an outlook on the development of ultra-thin solid state lithium sulfur battery technology is given, proposing that by optimizing the composition and structure of solid-state electrolytes and improving interface processing technologies, ultra-thin solid-state technology can be developed to achieve practical lithium sulfur batteries. Through materials innovation, preparation process upgrading, and interface engineering, lithium sulfur batteries are expected to achieve high stability, high capacity, fast charging, and long cycle life to meet future energy storage demands.

lithium sulfur batteries, conductivity, shuttle effect, structure design, polarity regulation

doi: [10.1360/SST-2024-0283](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0283)