

锂硫电池中多硫化锂结构与性质研究进展

赵梦¹, 李博权¹, 黄佳琦^{1*}

1. 北京理工大学前沿交叉科学院, 北京 100081

* 联系人, E-mail: jqhuang@bit.edu.cn

2025-04-25 收稿, 2025-07-09 修回, 2025-07-11 接受, 2025-07-14 网络版发表
国家自然科学基金(22425901)资助

摘要 面向电动汽车、无人机、航空航天等领域对高比能储能技术的迫切需求, 锂硫电池因其 2600 Wh kg^{-1} 的理论能量密度成为突破传统锂离子电池能量密度极限的核心技术路径之一. 多硫化锂是锂硫电池的关键中间产物, 决定着电池多方面的实际性能. 面向高比能、大倍率、长循环和高安全的重要需求, 亟需重新认识多硫化锂的结构与性质, 以对其进行理性设计与调控. 本文系统评述了多硫化锂研究的三大核心问题: 在存在形式方面, 讨论了多硫化锂以阳离子为主要存在形式的特征及其在正负极的反应动力学机制, 从阴离子配位、共价修饰及静电平衡角度总结了多硫化锂阳离子的调控策略; 在溶剂化结构调控方面, 阐明了强/中/弱溶剂化电解液体系中多硫化锂的溶剂化结构, 指出封装型电解液双层溶剂化结构设计的应用潜力; 在液固反应方面, 介绍了锂硫电池三元相图新概念, 修正了传统放电容量分配理论, 指出硫化锂沉积不足是容量损失的核心问题. 本文最后展望了多硫化锂在电池工况下的动态演化机制, 提出了基于多硫化锂结构与性质指导多尺度协同设计的未来方向, 旨在为高能量密度锂硫电池的理性设计提供关键理论支撑, 并启发其他多相多中间体电化学体系的跨尺度热力学-动力学分析与研究.

关键词 锂硫电池, 多硫化锂, 电解液, 溶剂化结构, 三元相图

在全球碳中和战略推动下, 能源体系加速向清洁化转型, 间歇性可再生能源的大规模利用亟需高性能储能技术支撑^[1]. 与此同时, 电动汽车、无人机、航空航天以及便携电子设备的快速发展也对电池的比能量提出了更高要求^[2,3]. 然而, 传统锂离子电池受限于插层反应机制, 能量密度已接近理论极限, 难以满足新兴高能设备的需求^[4~7]. 在下一代二次电池技术中, 锂硫电池具有高达 2600 Wh kg^{-1} 的理论能量密度, 能够为电动汽车续航里程突破千公里、无人机持久作业以及航空器电动化等重大需求提供重要技术路径^[8~10]. 此外, 单质硫作为正极活性材料成本低廉、储量丰富, 不含重金属毒害物质^[11]. 因此, 锂硫电池因具有高理论能量密度、绿色、经济、可持续等多维优势而成为备受关注的下一代电池体系^[12~14].

锂硫电池采用金属锂作为负极, 单质硫作为正极, 其高比能特性源于“固-液-固”多电子反应机制^[15]. 放电过程中, 单质硫(S_8)首先还原为可溶性长链多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$), 随后转变为短链多硫化锂(Li_2S_x , $x \leq 4$), 最终生成固态硫化锂(Li_2S)^[16]. 多硫化锂作为关键的中间体, 通过缓冲 S_8 向 Li_2S 直接转化的剧烈结构重排, 显著降低反应能垒, 使得锂硫电池能够在可接受的倍率下工作^[17,18]. 除了电化学反应途径, 多硫化锂也通过化学反应参与并调控硫正极的充放电过程^[19]. 例如, 在放电过程中, Li_2S_6 与 Li_2S 通过归中反应生成 Li_2S_4 , 这一过程可调控固相 Li_2S 的沉积容量与形貌. 这些化学歧化归中反应与电化学反应高度耦合, 形成复杂的反应网络, 共同决定了电池的放电容量与倍率性能^[20]. 另一方面, 长链多硫化锂在浓度驱动下向负极扩散, 与金属锂发生化学腐蚀生成短链多硫化锂, 充电时这部分短链多硫化锂重新扩散至正极被氧化, 形成“穿梭效应”^[21]. 多硫化锂的穿梭效应不仅造成活性物质的持续消耗, 还会导致负极表面固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)组分持续重构, 降低锂硫电池的库仑效率并限制其循环寿命. 因此, 多硫化锂在锂硫电池中发挥着关键作用, 其组成结构对正负极的电化学反应行为和锂硫电池的整体性能都存在显著影响.

为了发挥锂硫电池高能量密度的优势, 近年来研究者通过调控多硫化锂反应行为以提升正极反应动力学^[22]. 通常, 锂硫电池中多硫化锂的动力学促进剂集中于非均相催化剂和均相氧化还原介体两类^[23]. 非均相催化剂通过降低电子转移能垒有效降低反应过电势^[24~26], 典型材料包括金属单原子催化剂^[27,28]、纳米碳复合材料^[29~32]及金属化合物^[33~38]等, 常作为正极骨架或隔膜涂层^[39]. 均相氧化还原介体溶解于电解液后与多硫化锂直接作用, 通过构建快速电荷转移路径优化反应, 显著降低反应与传质阻抗, 使电池在高倍率下保持高比容量^[40], 例如茂金属^[41]、醌类^[42,43]、并苯酮类^[44]分子等. 另一方面, 合理设计新型电解液体系能够有效调

控多硫化锂的溶解和输运^[45~48],在表面构建多硫化锂阻挡层或降低其反应活性可以有效稳定金属锂负极界面^[49],从而缓解负极的枝晶生长和腐蚀等问题并提高锂硫电池的循环寿命^[50,51].在理论方面,锂键化学为上述研究提供了重要的指导^[52,53].同时,热安全机制研究表明,锂硫电池的热失控行为与电极材料热特性及多硫化物动态演化密切相关,初步验证了随着循环寿命的增加,锂硫电池的热安全性质更稳定^[54~56].通过正极动力学调控、电解质创新及热安全机制研究的协同推进,锂硫电池的循环稳定性取得了实质性进步^[57],实验室原型电池的能量密度突破700 Wh kg⁻¹^[58],展现出从基础研究向高比能电池器件工程化应用跨越的潜力^[59,60].

随着长航时无人机等高比能应用需求快速增加,行业对锂硫电池体系的高比能、快充放、长循环及全生命周期安全性能提出了更加苛刻的要求^[9,61].面向新的应用需求,对多硫化锂的结构性质进行深度解析,理解其在贫电解液用量、复杂电解液组分及正负极固液相变动态条件下的热力学和动力学特性,已成为突破锂硫电池技术瓶颈的关键科学问题.为此,有必要对多硫化锂的结构性质研究进展进行系统梳理与深度评述,重新理解多硫化锂在存在形式、溶剂化结构等方面基础物性与面向实用化条件下的复杂液固反应行为,以在新需求下重新构建多硫化锂结构特性与电化学性能之间的关联图谱,推进高性能锂硫电池高质量发展.

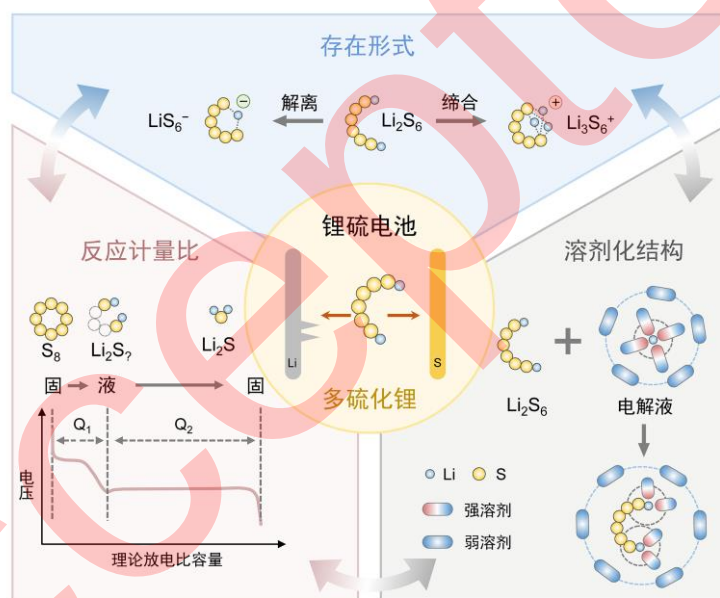


图1 (网络版彩色)锂硫电池中多硫化锂的解离缔合行为、溶剂化效应与液固反应机制研究示意图

Figure 1 (Color online) Scheme of lithium polysulfide research in lithium-sulfur batteries: Dissociation and association behaviors, solvation effects, and liquid-solid reaction mechanisms

基于锂硫电池领域的最新研究进展,本文聚焦锂硫电池中多硫化锂的结构与性质,从解离缔合行为、溶剂化效应与液固反应机制三个角度进行系统性评述(图1).其中,对于多硫化锂自身的解离缔合行为,重点从其带电性质与聚集行为进行讨论;针对溶剂化效应,关注在电解液中多硫化锂的溶剂化结构演变规律及其对氧化还原动力学的影响机制;针对多硫化锂在电极/电解质界面的液固反应,主要讨论以液固反应计量比为核心的热力学反应机制及其在不同电解液体系中的演变规律.本评述期望通过重新认识多硫化锂的结构与性质,解析面向高比能、快充放、长循环及全生命周期安全等新需求下的多硫化锂反应机制与调控策略,启发高能量密度、高功率密度、高安全性能、长循环寿命协同提升的下一代锂硫电池设计.

1 多硫化锂的存在形式

溶解态多硫化锂兼具介导正极多相反应与腐蚀金属锂负极的双重属性,其行为特征深刻影响着锂硫电池的实际性能.多硫化锂在电解液中的真实存在形式,尤其是其解离/缔合行为及带电性质,深刻影响其反应行为.传统观点假设其类似常规锂盐完全解离,主要以多硫阴离子(S_x^{2-})形式存在^[62].在锂硫电池的研究进程

中,这一认知主导了很多调控策略的制定,例如提高正极界面正电性锚定多硫阴离子^[63],构建负电性隔膜层抑制多硫阴离子穿梭^[64],在负极侧引入负电性人工界面排斥多硫阴离子等^[21]。

针对多硫化锂的带电性质,本课题组与合作者提出了新的见解,揭示了锂硫电池中多硫化锂以阳离子形式存在的特性^[65]。研究团队采用电导率分析技术研究 Li_2S_6 的解离行为(图2(a)),发现其呈现显著的浓度依赖性特征:在低浓度区($<10\text{ mmol L}^{-1}$),摩尔电导率随浓度上升急剧下降,符合弱电解质的一级解离模型($\text{Li}_2\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$);当浓度升至 20 mmol L^{-1} 以上时,摩尔电导率呈现反常上升趋势,这与三离子缔合模型高度吻合,即三个中性 Li_2S_6 分子通过缔合重组为 Li_3S_6^+ 阳离子和 $\text{Li}_3\text{S}_{12}^-$ 阴离子,显示出多硫化锂分子自身低浓度弱解离为主、高浓度三离子缔合占优的独特平衡特性(图2(b))。

多硫化锂的三离子行为表明,多硫化锂分子具有从另一个多硫化锂分子夺取锂离子转变为阳离子的能力。在含有大量自由锂离子的电解液中,这些多硫化锂分子则有可能与锂离子缔合而以多硫化锂阳离子的形式存在。基于以上考虑,研究团队进一步在含锂盐的电解液体系中开展多硫化锂的结构分析,通过电喷雾离子质谱、紫外光谱和核磁共振弛豫时间分析等,证实了 Li_2S_6 倾向于结合游离 Li^+ 形成 Li_3S_6^+ 阳离子。定量分析显示,该缔合反应的平衡常数为 $K_2=4.70\times 10^2$ (图2(c)),表明多硫化锂在常规电解液环境中具有强烈的阳离子化倾向。基于平衡常数的物种分布计算进一步证实,在典型的锂硫电池工况下, Li_3S_6^+ 阳离子占比超过50%,成为电解液体系中的主导物种,而传统观点认为占主导的多硫阴离子实际占比不足10%(图2(d))。

研究团队通过动力学测试阐明了阳离子型多硫化锂的反应特征:在正极侧,带正电的 Li_3S_6^+ 与荷正电的正极界面产生静电排斥,导致其吸附能垒升高,氧化还原动力学显著迟滞;而在负极侧,阳离子物种受到金属锂表面负电荷的吸引,引发剧烈的副反应,活性锂损耗加剧(图2(e))。这种“正极抑制-负极促进”的效应揭示了传统锂硫电池容量衰减的内在机理,为高性能锂硫电池设计提供了关键理论支撑。

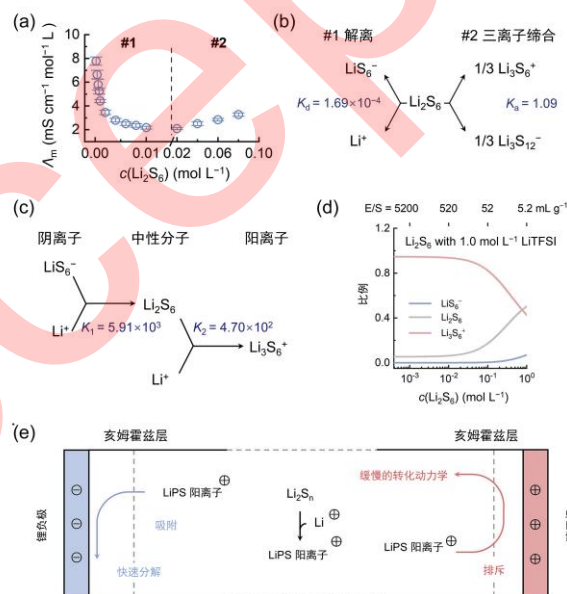


图2 (网络版彩色)多硫化锂的阳离子效应。(a) Li_2S_6 溶液的摩尔电导率;(b) Li_2S_6 的解离和三离子缔合反应及平衡常数;(c) 锂盐存在下 Li_2S_6 的解离及与锂离子缔合反应及平衡常数;(d) 添加 1.0 mol L^{-1} LiTFSI后,不同 Li_2S_6 浓度下不同硫物种的占比;(e) 多硫化锂阳离子与硫正极和锂负极双电层相互作用以及反应动力学的示意图^[65]

Figure 2 (Color online) Cationic effects of lithium polysulfides. (a) Molar conductivity of Li_2S_6 solution; (b) dissociation and triple-ion association reactions of Li_2S_6 and their equilibrium constants; (c) dissociation and association reactions with Li^+ of Li_2S_6 in the presence of lithium salts and their equilibrium constants; (d) distribution of different sulfur species at varying Li_2S_6 concentrations after adding 1.0 mol L^{-1} LiTFSI; (e) schematic illustration of the interaction between lithium polysulfide cations and the electric double layers of sulfur cathode and lithium anode and corresponding reaction kinetics^[65]

基于多硫化锂的解离/缔合平衡机制,可针对其不同存在形式设计针对性的调控策略,以实现正极反应动力学的促进和负极副反应的抑制,主要包括对阳离子的配位调控、共价修饰和诱导反应平衡移动三方面策略(图3(a))。

针对缔合产生的多硫化锂阳离子,通过阴离子配位可以显著改变关键中间体的带电特性,从而调控硫氧

化还原反应的本征动力学。研究人员结合理论计算与实验分析结果,揭示了锂盐阴离子优先进入 Li_3S_6^+ 第一溶剂化鞘层形成稳定的 $\text{Li}_3\text{S}_6^+-\text{An}^-$ 接触离子对的机制(图3(b))^[66]。定量电导率分析表明,此类配位过程具有显著的热力学优势,在含 1.0 mol L^{-1} 双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的电解液中, TFSI^- 配位的 Li_3S_6^+ 阳离子占比随 Li_2S_6 浓度升高($0.1\sim 0.6\text{ mol L}^{-1}$)从65%增至90%(图3(c),(d))。这种阴离子配位机制深刻改变了 Li_3S_6^+ 的反应路径,理论计算表明,相较于 TFSI^- 和双(五氟乙烷磺酰)亚胺阴离子(BETI^-)体系,双(氟磺酰)亚胺阴离子(FSI^-)配位的多硫化锂阳离子在硫还原反应中展现出最低的反应能垒,与实验观测到的放电过电势降低形成互证并符合锂键化学理论(图3(e))。该研究通过建立阴离子配位情况与反应动力学之间的关系,为通过优化锂盐阴离子定向调控多硫化锂阳离子提供了理论框架。

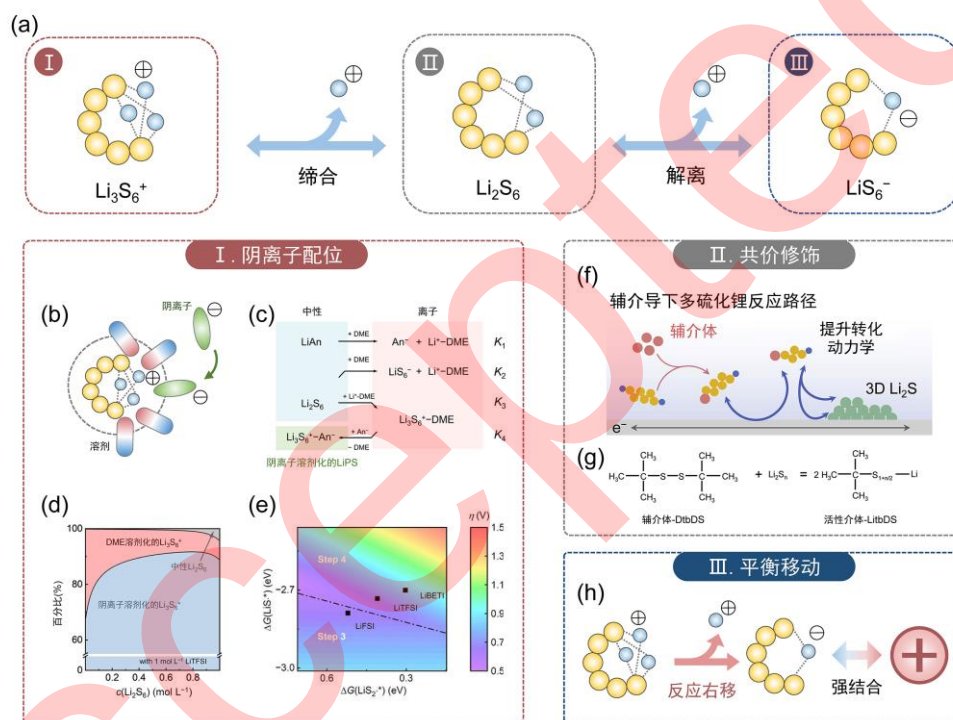


图 3 (网络版彩色)针对多硫化锂存在形式的调控策略。(a) 不同存在形式的多硫化锂之间的转化示意图。I. 锂盐阴离子配位调控策略:(b) Li_3S_6^+ 与锂盐阴离子的配位示意图;(c) 锂盐 LiAn 和 Li_2S_6 的解离和缔合平衡;(d) 添加 1.0 mol L^{-1} 的 LiTFSI 后,不同硫浓度下具有不同溶剂化结构的 Li_3S_6^+ 占比;(e) 不同锂盐阴离子配位下的反应过电位与 $\Delta G(\text{LiS}_2^*)$ 和 $\Delta G(\text{LiS}_6^*)$ 之间的关系^[66]。II. 共价修饰调控策略:(f) 辅助介导策略下多硫化锂的反应路径示意图;(g) 辅助介体与多硫化锂之间的反应式^[67]。III. 平衡移动调控策略:(h) 通过引入荷正电物种使得平衡向右移动的示意图

Figure 3 (Color online) Regulation strategies targeting the existing forms of lithium polysulfides. (a) Schematic illustration of the interconversion among lithium polysulfides with different existing forms. I. Lithium salt anion coordination regulation strategy: (b) Coordination schematic between Li_3S_6^+ and lithium salt anions; (c) Dissociation and association equilibria of LiAn (lithium salt) and Li_2S_6 ; (d) Proportion of Li_3S_6^+ with different solvation structures at varying sulfur concentrations after adding 1.0 mol L^{-1} LiTFSI ; (e) Relationship between reaction overpotential and $\Delta G(\text{LiS}_2^*)/\Delta G(\text{LiS}_6^*)$ under coordination with different lithium salt anions^[66]. II. Covalent modification strategy: (f) Reaction pathway of lithium polysulfides under mediated strategy; (g) Reaction equation between mediators and lithium polysulfides^[67]. III. Equilibrium shift strategy: (h) Schematic of shifting the equilibrium to the right by introducing positively charged species

另一方面,通过共价修饰在硫链的末端引入有机官能团,可通过空间位阻或电子效应调控多硫化锂的反应行为。本课题组研究团队提出了辅助氧化还原介体调控的化学原理,通过自发的S-S交换反应实现对多硫化锂分子的共价修饰,强化多硫化锂分子自身的化学反应动力学(图3(f))^[67]。以二叔丁基二硫醚为例,本团队通过光谱学表征和密度泛函理论计算,精确解析了其与多硫化锂之间的化学反应,并证明了所产生的叔丁基多硫化锂具有更优异的反应动力学(图3(g))。从氧化还原辅助介体的设计原理出发,本团队发展了基于有机二硫醚的系列新型氧化还原辅助介体,均展现出对多硫化锂正极转化动力学的强化效果^[68]。基于此设计原则构筑的锂硫软包电池首圈能量密度提升至 384 Wh kg^{-1} ,循环寿命达到20圈^[69]。

引入荷正电分子使之与多硫化锂阴离子之间发生强相互作用,可以定向调控图3(a)所示的解离-缔合平衡向解离方向移动,从而将 Li_3S_6^+ 等阳离子型物种的占比降低,进而提升多硫化锂的性能.中国科学技术大学季恒星教授团队利用钴酞菁(CoPc)与多硫化锂阴离子之间的强相互作用,形成稳定 $[\text{LiPS}^--\text{CoPc}]$ 复合物,促使平衡向解离方向移动,显著降低阳离子型多硫化锂(如 Li_3S_6^+)的浓度(图3(h))^[70].这种解离平衡的偏移有效抑制了多硫化锂向负极的迁移,将穿梭电流从 $7.4\ \mu\text{A}$ 降至 $1.1\ \mu\text{A}$,并有效抑制了锂金属表面的硫化物沉积.基于该策略的锂硫电池在高硫载量($5.0\ \text{mg cm}^{-2}$)和低电解液/硫比(E/S比为 $3\ \mu\text{L mg}^{-1}$)条件下实现了 $4.2\ \text{mAh cm}^{-2}$ 的可逆面积容量.该工作通过化学平衡调控多硫化锂的解离缔合行为,启发了基于正电性分子设计调控多硫化锂存在形式的研究.

另一方面,德州大学奥斯汀分校的Manthiram教授团队近期的研究揭示了锂硫电池在贫电解液与低温工况下的关键挑战:多硫化锂的异常聚集行为(图4(a))^[71].贫电解液环境导致溶解态多硫化锂浓度骤增,而低温则显著削弱电解液的溶剂化能力,二者均会诱导多硫化锂通过S-S键重组和 Li^+ 桥联作用形成 $(\text{Li}_2\text{S}_x)_n$ 聚集体网络.这种高有序度的聚集体结构严重阻碍硫物种的电荷传输,导致反应动力学受到显著抑制(图4(b),(c)).

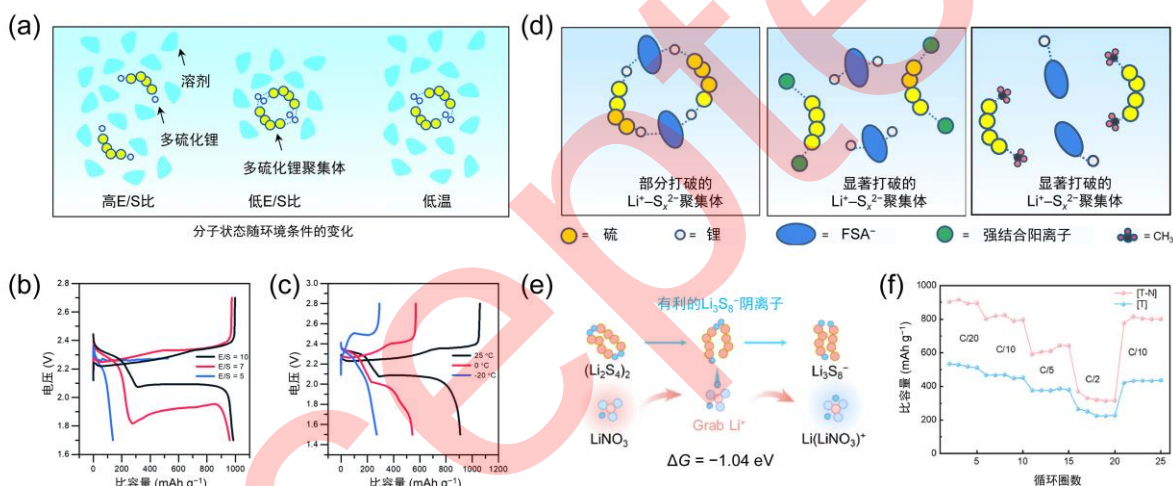


图4 (网络版彩色)多硫化锂的聚集行为及调控策略。(a) 在低E/S比和低温下多硫化锂聚集的示意图;(b) 锂硫电池放电性能随E/S降低的变化;(c) 锂硫电池放电性能随温度降低的变化^[71];(d) 通过竞争性阴离子相互作用、竞争性阳离子相互作用或有机官能团共价连接作用打破多硫化锂之间的聚集网络^[72,73];(e) LiNO_3 从 $(\text{Li}_2\text{S}_4)_2$ 聚集体中夺取 Li^+ 生成有利的 Li_3S_8^- 的反应示意图;(f) 低温下硝酸锂调控的锂硫电池倍率性能^[74]

Figure 4 (Color online) Aggregation behavior and regulation strategies of lithium polysulfides. (a) Schematic illustration of lithium polysulfide aggregates under low E/S ratio and low-temperatures; (b) Discharge performance of lithium-sulfur batteries with decreasing E/S ratios; (c) Discharge performance of lithium-sulfur batteries with decreasing temperatures^[71]; (d) Breaking the lithium polysulfide aggregates via competitive anion interactions, competitive cation interactions, or covalent bonding with organic functional group^[72,73]; (e) Schematic of LiNO_3 extracting Li^+ from $(\text{Li}_2\text{S}_4)_2$ aggregates to generate favorable Li_3S_8^- species; (f) Rate performance of lithium-sulfur batteries regulated by LiNO_3 at low temperatures^[74]

为了抑制多硫化锂聚集并提升极端条件下硫活性物质利用率,Manthiram教授团队提出通过引入强配位阴离子(如三氟乙酸阴离子 TFA^-)与 Li^+ 的静电竞争作用削弱 $\text{Li}^+-\text{S}_x^{2-}$ 配位网络,从而有效抑制多硫化锂聚集^[75].另一方面,该团队引入强结合阳离子 NH_4^+ (以 NH_4TFA 添加剂形式)与 S_x^{2-} 竞争配位以优化多硫化锂的溶剂化结构^[72].计算表明, NH_4^+ 与 S_x^{2-} 的结合能高于 Li^+ ,进一步抑制了 $\text{Li}^+-\text{S}_x^{2-}$ 网络的形成(图4(d)).此外,该团队提出一种新型电解液添加剂甲基三氟乙酸酯(CH_3TFA),实现聚集行为的双重调控^[73]:一方面,其分解产物 LiTFA 通过强阴离子配位抑制多硫化锂自聚集倾向;另一方面,原位生成的二甲基多硫化物借助甲基基团的空间位阻效应抑制硫链聚集并提升溶解性,使得中间物种在贫电解液条件下仍能稳定溶解于电解液中,从而在贫电解液($\text{E/S}=4.5\ \mu\text{L mg}^{-1}$)和高硫载量($4.8\ \text{mg cm}^{-2}$)条件下实现了 $750\ \text{mAh g}^{-1}$ 的高放电比容量.该团队的系列工作为通过原位分子工程调控多硫化锂聚集行为提供了新思路.

针对低温工况下多硫化锂易形成聚集体导致反应动力学迟缓和容量衰减的问题,西北工业大学孔龙教授团队发现锂硫电池中常用的硝酸锂(LiNO_3)添加剂可以诱导生成阳离子型 $\text{Li}_i[\text{LiNO}_3]^{\delta+}$ 物种以解聚多硫化锂聚集体(图4(e))^[74].谱学和分子动力学模拟证实, LiNO_3 独特的 π_4^6 结构使其优先与 Li^+ 结合形成阳离子聚集体 $\text{Li}_i[\text{LiNO}_3]^{\delta+}$,打破多硫化锂聚集体中的 $\text{Li}-\text{S}$ 配位平衡,促使其解离为带负电的 $[\text{Li}_{1-i}\text{PS}]^{\delta-}$ 物种.如前所述,带

负电的多硫化锂物种具有更优异的正极反应动力学,使 Li_2S 沉积容量提高3倍.基于此设计的锂硫电池在 -20°C 下实现了 923 mAh g^{-1} 的高放电比容量和200次循环后70%的容量保持率(图4(f)),突破了传统醚类电解液在低温下多硫化锂聚集导致的性能限制.

基于以上讨论,锂硫电池领域最新的研究结果表明多硫化锂在电解液中主要以阳离子形式存在,其强正电性导致正极氧化还原反应动力学迟滞,同时加剧负极锂金属的副反应与穿梭效应,成为制约电池性能的关键因素.在贫电解液和低温条件下,多硫化锂更易形成大尺寸聚集体,显著降低扩散系数并加剧动力学极化.为此,研究聚焦于阳离子与聚集体抑制策略,或调控锂盐阴离子与之的配位作用,或通过共价修饰改造多硫化锂分子自身结构,或通过平衡移动改变物种分布.这些策略从分子间相互作用、电荷分布及热力学平衡三个层面,抑制了阳离子及聚集行为对电池性能的负面影响,为精准调控多硫化锂存在形式、实现高性能的锂硫电池提供了理论依据与有效策略.

2 多硫化锂的溶剂化结构

在锂硫电池充放电过程中,多硫化锂溶解于电解液中并发生溶剂化作用.研究多硫化锂的溶剂化结构是破解锂硫电池反应机制并提升电池实际性能的突破口.不同于锂离子以单一 Li^+ 为中心的溶剂化结构,多硫化锂形成以硫链(S_x^{2-})为配位中心、 Li^+ 为桥联节点的独特溶剂化结构,包括 $\text{S}_x^{2-}\text{Li}^+$ 、溶剂 Li^+ 以及 An^-Li^+ 的多重配位竞争体系.这种结构特性受溶剂给体数与介电常数、阴离子种类及各组分浓度等多因素协同调控,直接决定了硫物种的溶解扩散行为和界面反应路径.尤为重要的是,硫链长度随电化学反应进程动态演变,导致其溶剂化结构持续重构.这种动态特性使反应能垒呈现阶段性波动,但同时也为通过电解液工程定向调控反应动力学提供了可能.尽管近年来通过电解液设计提升电池性能的研究日益增多,但对多硫化锂溶剂化结构的解析及其与反应动力学之间的关联仍处于定性描述阶段,缺乏定量构效关系指导下的精准调控策略.

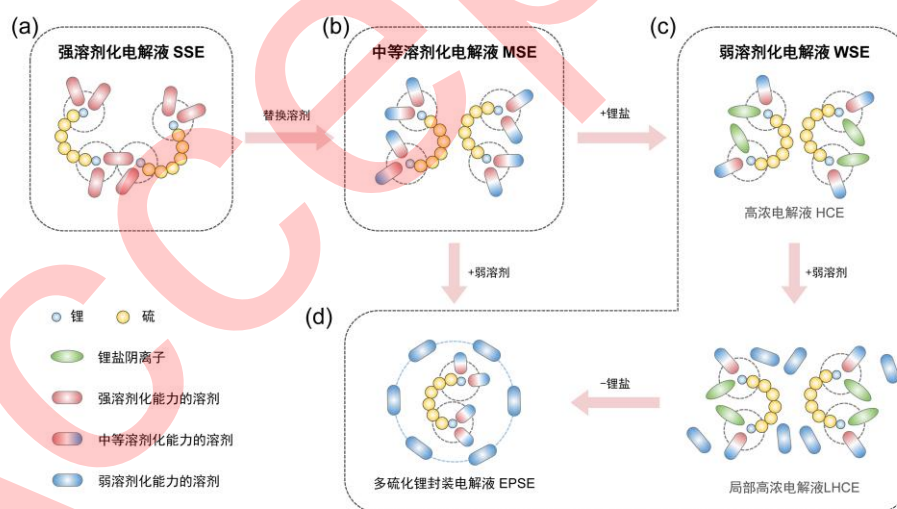


图 5 (网络版彩色)多硫化锂在不同电解液中的溶剂化结构. (a) 多硫化锂在强溶剂化电解液(SSE)中的溶剂化结构示意图,在该体系中多硫化锂大量溶解; (b) 多硫化锂在中等溶剂化电解液(MSE)中的溶剂化结构示意图,在该体系中多硫化锂具有中等溶解度; (c) 多硫化锂在弱溶剂化电解液(WSE)中的溶剂化结构示意图,在该体系中多硫化锂微弱溶解, WSE通过提高锂盐浓度(HCE)或进一步添加弱溶剂化能力的溶剂(LHCE)获得; (d) 多硫化锂在封装电解液(EPSE)中的溶剂化结构示意图,在该体系中多硫化锂部分溶解, EPSE通过在MSE中添加弱溶剂化能力的溶剂获得

Figure 5 (Color online) Solvation structures of lithium polysulfides in different electrolytes. (a) Schematic illustration of lithium polysulfides in a strongly solvating electrolyte (SSE), where LiPSs exhibit high solubility; (b) Schematic illustration of LiPSs in a moderately solvating electrolyte (MSE), where LiPSs demonstrate intermediate solubility; (c) Schematic illustration of LiPSs in a weakly solvating electrolyte (WSE), where LiPSs show minimal solubility. WSE is achieved by increasing lithium salt concentration (high-concentration electrolyte, HCE) or adding solvents with weak solvation capability (localized high-concentration electrolyte, LHCE); (d) Schematic illustration of LiPSs in an encapsulated polysulfide electrolyte (EPSE), where LiPSs are partially dissolved. EPSE is obtained by introducing weak-solvation solvents into MSE

锂硫电池电解液的发展始终围绕溶剂化能力调控展开.溶剂介电常数(ϵ)与给体数(DN)共同决定其对多硫化锂的溶剂化能力.由于单质硫的绝缘性,锂硫电池的放电强烈依赖于多硫化锂的大量溶解,因此在20世纪电解液的早期研究中,以对多硫化锂具有强溶剂化能力的溶剂(例如四氢呋喃^[76]、甲苯^[77]、二甲基酰胺^[78]

等)为主. 在所构成的强溶剂化电解液(SSE)中, 溶剂- Li^+ 之间的强配位使得多硫化锂大量溶解于电解液, 并能维持正极的放电反应(图5(a)). 然而SSE体系引发锂金属剧烈腐蚀, 迫使研究者转向新策略. 随着纳米碳材料的发展, 加拿大滑铁卢大学Nazar教授团队于2009年提出通过熔融法将单质硫与纳米碳复合, 突破硫正极的绝缘性限制^[79], 使得中等溶剂化电解液(MSE)可被应用(图5(b)). 此后, 基于硫碳复合正极匹配1,3-二氧戊环(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME)醚类溶剂的MSE体系(含 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI}$ 与 $2 \text{ wt\% LiNO}_3$)成为锂硫电池的基准^[80]. 该体系存在大量自由溶剂, 能够充分保障多硫化锂的溶解, 支持正极高效转化, 同时对锂负极展现出较高兼容性. 然而在高正极面载量、低负极过量和贫电解液条件下, 多硫化锂浓度激增导致体系黏度升高、离子导率下降、正极反应动力学大幅迟滞、负极副反应加剧, 限制了基准电解液的进一步应用, 需要进一步调控电解液以满足锂硫电池兼具高比能与长循环的实用需求.

为了缓解贫液条件下多硫化锂对负极的严重腐蚀, 研究人员通过设计弱溶剂化电解液(WSE)降低溶剂对多硫化锂的溶解能力, 有效抑制其穿梭效应并提升负极稳定性(图5(c)). 借鉴锂金属电池体系, 高浓度电解液(HCE)策略将锂盐浓度提高至 5 mol L^{-1} 以上, 利用有限的自由溶剂抑制多硫化锂的溶剂化^[81]. 2013年的研究证实 $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI}$ 的DOL/DME电解液可实现99%以上的库仑效率^[82], 7 mol L^{-1} 锂盐体系可以显著抑制枝晶生长提高负极稳定性^[83]. 然而, HCE存在润湿性差、黏度高等缺陷, 通过在该体系中引入弱溶剂化稀释剂形成局部高浓度电解液(LHCE)可有效改善上述问题. 2013年, Watanabe课题组通过将1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)引入G4基溶剂化离子液体 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ (其中 TFSA^- 为双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子), 大幅降低了该电解液的黏度, 在抑制多硫化锂溶解的同时有效提升了电池的倍率性能, 在 1 C 下将电池的放电比容量从 180 mAh g^{-1} 提升至 510 mAh g^{-1} ^[84]. 随后该课题组证实了TTE稀释的三甘醇二甲醚(G3)基离子液体同样可以显著抑制多硫化锂的溶解^[85]. 后续开发的1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(OFE)^[86]、六氟异丙基甲醚(HFME)^[87]等氟代醚稀释剂构筑的LHCE均能显著抑制多硫化锂溶解与锂枝晶生长. 然而, 在HCE和LHCE体系中, 几乎不溶的多硫化锂严重限制了硫正极的反应动力学, 导致这些体系只能在极低电流密度或高温下才能实现循环.

为了弥补HCE和LHCE的动力学问题, 本课题组与合作者提出在MSE中引入弱溶剂构筑弱溶剂化电解液(图5(d)). 该体系避免了高浓度盐的使用, 多硫化锂被封装在双层溶剂壳中(EPSE): 内层的强溶剂保证多硫化锂的溶解以维持硫正极的固-液-固转化反应; 外层的弱溶剂具有高还原稳定性, 抑制多硫化锂与金属锂的副反应^[88]. 作为WSE体系的全新设计, EPSE有效缓解了硫正极反应动力学提升与锂负极副反应抑制的长期矛盾, 其独特的溶剂化结构为锂硫电池的实际应用提供了创新解决方案.

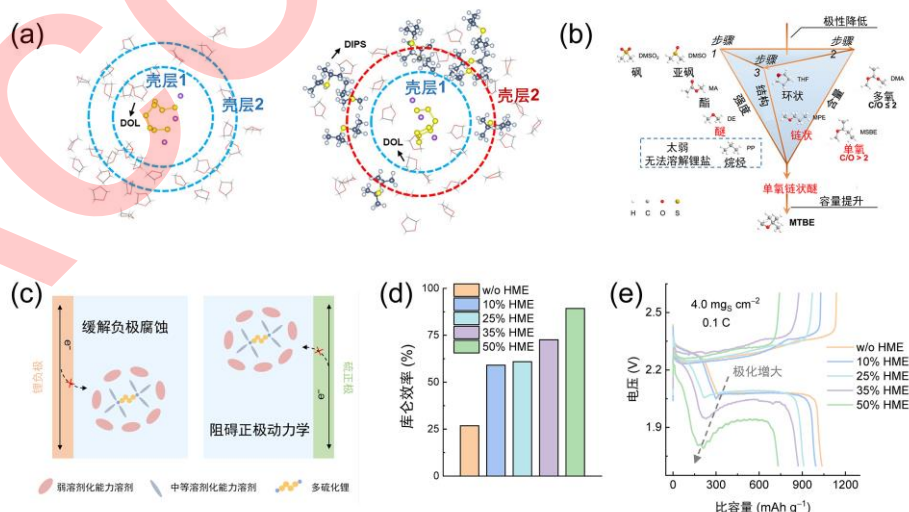


图 6 (网络版彩色)EPSE中多硫化锂的正负极反应动力学. (a) MSE和EPSE电解液中的多硫化锂溶剂化结构, 其中弱溶剂DIPS分布在外层^[88]; (b) EPSE电解液中外层溶剂的设计原则^[89]; (c) EPSE中多硫化锂的正负极反应行为示意图; (d) 锂硫电池中不同溶剂化能力的EPSE电解液的库仑效率; (e) 锂硫电池中不同溶剂化能力的EPSE电解液的充放电曲线^[90]

Figure 6 (Color online) Cathode and anode reaction kinetics of lithium polysulfides in EPSE. (a) Solvation structures of lithium polysulfides in MSE and EPSE electrolytes, where the weakly solvating DIPS resides in the outer solvation shell^[88]; (b) Design principles for outer-layer solvents in EPSE electrolytes^[89]; (c) Schematic diagram of lithium polysulfide reaction behaviors at the cathode and anode in EPSE; (d) Coulombic efficiency of EPSE

该研究团队以二异丙基硫醚(DIPS)作为外层溶剂,对EPSE电解液体系进行了系统研究^[88].分子动力学模拟和核磁共振分析结果证明,DIPS因分子中硫原子的弱配位能力和异丙基的空间位阻效应,优先分布于多硫化锂溶剂化壳层的外层,而DME仍紧密围绕多硫化锂形成溶剂化内层(图6(a)).这种双层溶剂化结构设计抑制了多硫化锂与锂金属的副反应,将穿梭电流降低了7倍以上,并提升了锂沉积的均匀性,抑制了锂枝晶生长,在N/P比为1.6的扣式电池中将循环寿命从57圈提升至100圈.进一步地,在贫电解液(E/S=2.7 $\mu\text{L mg}^{-1}$)、高硫载量(6.1 mg cm^{-2})和超薄锂负极(50 μm)的苛刻条件下,使用EPSE的软包电池实现了325 Wh kg^{-1} 的能量密度与103次循环后50%的容量保持率.除了DIPS之外,该研究团队基于锂键化学的指导陆续开发并验证了二异丙基醚^[91]和己基甲基醚(HME)^[92]作为外层弱溶剂的有效性.

针对外层弱溶剂的筛选,中国科学院物理研究所索凌敏研究员团队基于分子极性调控机制,提出了锂硫电池弱溶剂的理性设计原则(图6(b))^[89].在溶剂官能团的选择上,通过计算偶极矩,确定醚类的极性低于酯类、砜类等,且能溶解锂盐,因此醚类为优选溶剂.在醚类中则优先选择单氧醚(C/O>2)以降低极性.进一步筛选链状醚而非环状醚,因后者偶极矩更高.最后该团队通过电化学测试筛选出甲基叔丁基醚(MTBE)作为有效的弱溶剂.采用该电解液方案,同时正极引入氟化石墨替代非活性碳,研发的300 mAh级软包电池在2.5 $\mu\text{L mg}^{-1}$ 低电解液用量下实现了661 Wh kg^{-1} 的超高能量密度.

本课题组与合作者进一步探究了EPSE体系中弱溶剂比例对锂硫电池正负极反应行为的影响机制(图6(c))^[90],发现提升弱溶剂(以HME为例)比例可显著抑制多硫化锂的溶解度,从而对负极产生更有效保护作用:HME含量从0%增至50%,库仑效率从26.7%提升至89.3%(图6(d)).然而,电解液的溶剂化能力降低的同时导致正极反应动力学的严重恶化:当HME含量超过35%时,放电过程出现显著的极化(图6(e)).通过极化解耦发现,弱溶剂化电解液中电化学极化占主导.进一步的研究表明,当弱溶剂比例超过某一阈值时,弱溶剂会进入多硫化锂的内层溶剂化壳并与其直接配位,这是导致正极反应动力学急剧恶化的本质原因^[93].为降低电化学极化,研究团队引入氮化钛(TiN)电催化剂,多硫化锂的反应极化降低70%,在高硫载量(6.6 mg cm^{-2})和贫电解液(E/S=3.0 g g^{-1})条件下,软包电池实现381 Wh/kg 的实际能量密度和35次稳定循环.除了引入电催化剂提升WSE中的反应动力学之外,该团队也验证了氧化还原介体/辅介体的引入同样可以降低反应极化,从而显著提升WSE电解液的倍率性能,在0.3 C倍率下电池的放电比容量从低于350 mAh g^{-1} 提升至约800 mAh g^{-1} 水平^[94].这一系列工作展示了基于EPSE的正负极反应协同调控有望实现高比能与长循环兼得的锂硫电池.

多硫化锂的溶剂化结构研究揭示了其对锂硫电池性能的影响.锂硫电池电解液的设计理念经历了从强溶剂化(SSE)到中等溶剂化(MSE)再向弱溶剂化(HCE/LHCE/EPSE)的演变,目前能够实现正负极协同优化的EPSE显示出应用潜力.在EPSE外层弱溶剂的设计上,其关键特性应包含针对多硫化锂的弱溶剂化能力、面向金属锂负极的稳定性、与目前醚类电解液兼容(包括溶解锂盐与 LiNO_3)等.在EPSE体系中弱溶剂比例的调控方面,提升弱溶剂比例可以抑制多硫化锂对负极的腐蚀,但会恶化其正极反应动力学,通过引入电催化剂或氧化还原介体可以针对性降低电荷转移能垒,突破弱溶剂化电解液体系中正极反应动力学迟滞的瓶颈问题.进一步理解其中的锂键相互作用,有望从本质上明确电解液设计的基础化学准则^[95].

3 多硫化锂的液固反应计量比

长期以来,研究人员对锂硫电池的反应机制形成如下共识:固态 S_8 被还原为可溶性 Li_2S_8 ,随后转化为短链多硫化锂 Li_2S_4 ,这一过程对应于放电曲线的高平台,完全溶解的 Li_2S_4 在低放电平台被进一步还原为最终放电产物 Li_2S ^[96,97],根据 Li_2S_4 的化学计量比预测高低平台理论容量比为1:3^[98].以上认识为锂硫电池的反应机制与调控策略研究提供了基础框架,但其核心反应热力学仍存在认知空白,尤其未能解释实验中普遍观测到的高/低平台容量比偏离理论值(1:3)以及极贫液条件下 Li_2S 沉积动力学的瓶颈效应.

为了揭示锂硫电池反应的基本热力学规律,本课题组与合作者对硫正极活性物种进行了相平衡分析,基于吉布斯相律将锂硫电池复杂反应体系简化为硫、硫化锂和溶解于电解液的多硫化锂三元系统^[99].为了在实验上获得三元相图,将不同摩尔比的S、 Li_2S 与空白电解液混合,静置数月以达到热力学平衡,通过定量化学分析与光谱分析测定液相中总硫浓度,结合杠杆定律确定各相区边界(图7(a)).

锂硫电池相图以S、 Li_2S 和空白电解液为坐标顶点,呈现4个特征区域(图7(b)):单相区、两个两相区(分别被S和 Li_2S 饱和)以及凝胶区.单相区中S和 Li_2S 完全溶解为电解液中的多硫化锂,其自由度为2,表明电解液中

总硫浓度和锂硫比可独立变化；在两相区中，电解液中的多硫化锂与S或 Li_2S 达到平衡，其自由度为1，多硫化锂的浓度与组成受相边界约束；凝胶区出现在高硫浓度条件下(如 $20 \text{ mol}_{[\text{S}]} \text{ L}^{-1}$)，该区域中电解液形成单相凝胶态。在三元相图中，同一水平线上所有点的电解液摩尔分数(X_E)恒定，但硫(X_S)与硫化锂($X_{\text{Li}_2\text{S}}$)的比例动态调整，即水平线代表固定电解液/硫质量(E/S)比。从空白电解液顶点($X_E=1$)向S- Li_2S 底边延伸的射线，代表固定的S与 Li_2S 的摩尔比，即表示给定锂硫比的多硫化锂。

在绘制完成的相图中，可以根据杠杆规则确定任意电池热力学平衡状态下电解液中多硫化锂的浓度与组成(图7(c))。例如，当给定电解液/硫质量比为 20 mL g^{-1} 和放电深度50%时，可以换算出该状态下S、 Li_2S 和电解液的摩尔分数分别为 $X_{\text{S},\text{sys}}=0.307$ 、 $X_{\text{Li}_2\text{S},\text{sys}}=0.307$ 、 $X_{\text{E},\text{sys}}=0.386$ ，得到相图中的系统点(图7(c)中蓝色圆圈点)。由于该点位于 Li_2S 饱和两相区，依据杠杆规则将 Li_2S 顶点与系统点的连线延伸至相边界为液相组成点(图7(c)中红色圆圈点)，通过读取其坐标为 $X_S=0.406$ 、 $X_{\text{Li}_2\text{S}}=0.0884$ 、 $X_E=0.505$ ，换算出对应的电解液中溶解的多硫化锂为 $1.01 \text{ mol}_{[\text{S}]} \text{ L}^{-1}$ 的 $\text{Li}_2\text{S}_{5.59}$ 。这表明此时电解液中溶解的多硫化锂平均锂硫比为2:5.59，且总硫浓度为 1.01 mol L^{-1} 。需要注意此时所指的 $\text{Li}_2\text{S}_{5.59}$ 并非真实存在该物种，而是代表着体系的组成，可以理解为统计意义上所有多硫化锂物种的加权平均。

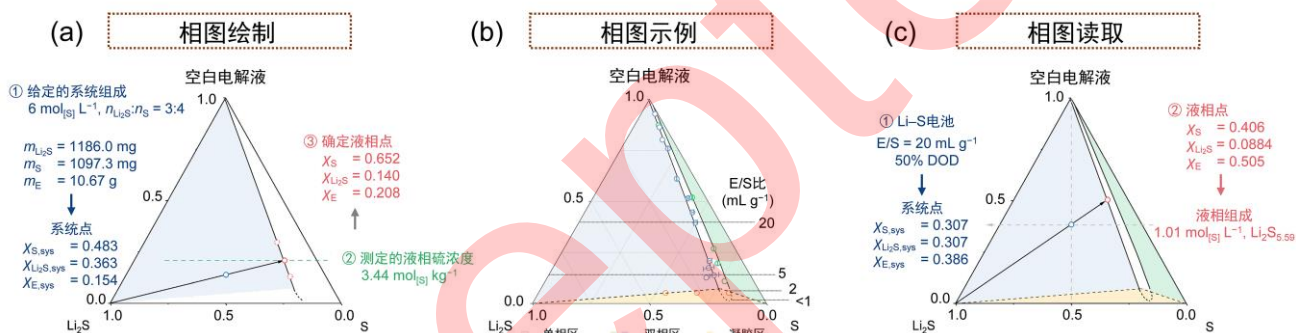


图 7 (网络版彩色)三元相图的绘制与解读^[99]. (a) 基于初始系统组成点测定液相点并绘制相边界的示例; (b) 在DOL/DME基电解液中测得的S- Li_2S -多硫化锂三元相图; (c) 根据杠杆规则确定任意系统热力学平衡状态下电解液中多硫化锂组成的示例

Figure 7 (Color online) Construction and interpretation of ternary phase diagrams^[99]. (a) Example of determining liquidus points and constructing phase boundaries based on initial system composition points; (b) Experimentally measured S- Li_2S -lithium polysulfide ternary phase diagram in DOL/DME-based electrolyte; (c) Example of determining lithium polysulfide compositions in electrolyte under thermodynamic equilibrium for arbitrary systems using the lever rule

使用锂硫电池相图可以进一步研究锂硫电池反应的热力学规律。在硫正极放电过程中，硫与电解液的总量保持恒定，而锂硫比逐渐增加，因此放电过程中系统组成的演变对应相图中的水平线，其位置由E/S比决定(图8(a))。放电初始阶段，系统点位于该水平线与相图右边线的交点，代表仅含单质硫与空白电解液的初始正极。随着放电深度(DOD)增加，系统点左移进入S饱和两相区，依据杠杆规则，溶液点沿右侧相边界向下(图8(a)红线)，对应单质硫减少、电解液中多硫化锂浓度升高的过程，对应于放电曲线的高电压平台。随后系统点进入单相区，溶液点与系统点重合，此时电解液中多硫化锂的表观锂硫比增加但全部溶解，对应两平台间的斜坡段。当DOD进一步增加，系统点进入 Li_2S 饱和两相区， Li_2S 逐渐增加并与电解液中的多硫化锂达成平衡，依据杠杆规则，溶液点沿左侧相边界上移，多硫化锂浓度降低，对应于放电曲线的低电压平台。基于此，三元相图可以准确并定量分析锂硫电池的反应热力学行为，为解析多中间体参与的复杂电化学反应体系提供了研究工具。

基于三元相图定量分析，研究团队揭示了锂硫电池固-液-固相变反应的真实化学计量比。放电三阶段分别对应于相图中的三个相区而非特定的多硫化锂物种，不同反应阶段的理论容量比由相区边界决定。由于硫饱和边界近似对应 Li_2S_8 ， Li_2S 饱和边界近似对应 $\text{Li}_2\text{S}_{5.5}$ (均接近从定点出发的直线)，前两阶段(高平台与斜坡段)与低平台的理论容量比约为1:4.5，而非传统认知的1:3，其分界物种比例为 $\text{Li}_2\text{S}_{5.5}$ ，而非传统观点的 Li_2S_4 。需要注意相边界并非严格直线，因此理论容量比受E/S比的影响。对比实验数据与相图理论预测，在 $\text{E/S}=20 \text{ mL g}^{-1}$ 时，高平台、斜坡段与低平台的实际容量分别为198、101与1015 mAh g^{-1} ，而相图预测值分别为200、104与1368 mAh g^{-1} (图8(b))。高平台和斜坡段的容量发挥与理论值接近，而低平台容量显著低于理论值，表明 Li_2S 沉积不足是容量损失的主因，提升 Li_2S 沉积对性能优化至关重要。

另一方面,对于金属锂负极,其表面存在富含 Li_2S 组分的SEI^[100]。三元相图表明,处于左侧两相线上的多硫化锂与 Li_2S 两相平衡,因此理论上可以与富 Li_2S 的SEI保持相对稳定;而处于单相区或右侧与单质硫两相平衡的多硫化锂则无法与 Li_2S 达到两相平衡,因此处于这些状态的多硫化锂与富 Li_2S 的SEI接触后会发生归中反应,进而破坏SEI的结构,暴露活性金属锂并引发持续腐蚀。以上理论分析表明不同组成浓度的多硫化锂对金属锂的稳定性具有显著差异,这一理论预测需要后续实验工作的进一步证明,并启发针对特定多硫化锂的改造与调控以提升金属锂负极的稳定性。

上述三元相图的建立是基于DOL/DME基电解液体系,改变空白电解液的组成会显著影响相图的形状与对应的锂硫电池反应的热力学规律。研究团队进一步测定了使用电解液体系的三元相图并探究其相平衡与反应热力学规律。具体选取上文讨论的EPSE和LHCE作为代表体系。EPSE体系的相图与DOL/DME体系的相图接近, S 饱和边界(Li_2S_8)和 Li_2S 饱和边界($\text{Li}_2\text{S}_{5.5}$)形态一致,单相区可维持至 $20 \text{ mol}_{[\text{S}]} \text{ L}^{-1}$ 以上的总硫溶解度,表明EPSE锂硫电池的反应机制仍遵循固-液-固路线,其反应热力学未受到显著影响(图8(c))。而LHCE体系的三元相图以三相区为主(图8(d), S 、 Li_2S 与电解液中的多硫化锂三相共存),且三相点对应的总硫浓度仅为 $0.07 \text{ mol}_{[\text{S}]} \text{ L}^{-1}$ 。放电过程中,一旦系统点进入三相区,液相组成被严格限制在三相点处,导致LHCE基锂硫电池呈现单一恒定的热力学放电平台。由于缺乏溶解的多硫化锂的介导,放电过程伴随极高的极化,实际放电容量不足 300 mAh g^{-1} 。两种电解液体系的相图揭示了EPSE和LHCE的本征区别,验证了LHCE对正极转化不利的化学本质,也表明了相图作为研究工具可以有效指导电解液的理性设计。

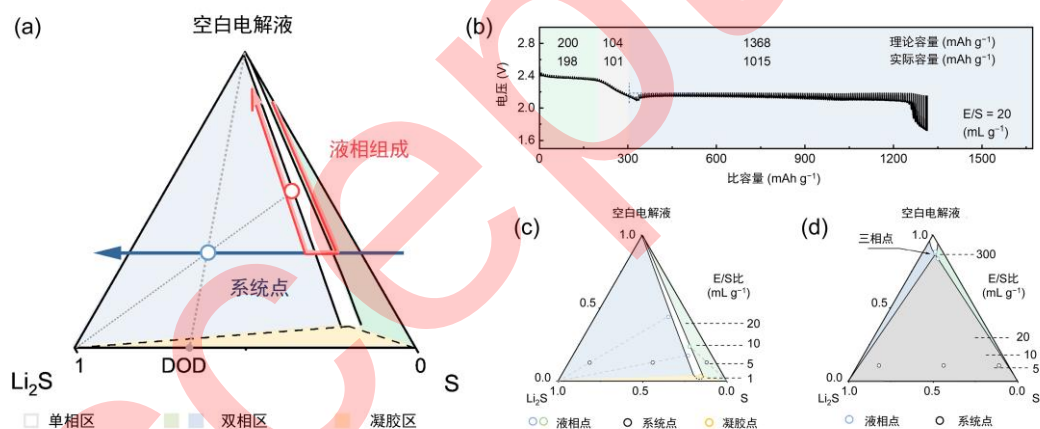


图 8 (网络版彩色)从三元相图理解锂硫电池的反应热力学^[99]。(a) 相图中放电过程对应的系统组成与电解液中溶解的多硫化锂的组成演变; (b) E/S比为 20 mL g^{-1} 的锂硫电池的恒流间歇滴定放电曲线; 使用(c) EPSE和(d) LHCE电解液测定的三元相图
Figure 8 (Color online) Understanding the reaction thermodynamics of lithium-sulfur batteries through ternary phase diagrams^[99]. (a) Evolution of system composition and compositional changes of dissolved lithium polysulfides in the electrolyte corresponding to the discharge process in the phase diagram; (b) Galvanostatic intermittent titration discharge curve of a Li-S battery with an E/S ratio of 20 mL g^{-1} ; Ternary phase diagram measured using (c) EPSE and (d) LHCE electrolyte

以上研究成果展示了通过构建锂硫电池三元相图可以系统性揭示锂硫电池的热力学反应规律,对三元相图的定量解读更新了锂硫电池的基础认知。以此为基础,可以进一步理解不同电解液体系中锂硫电池反应热力学的演变规律,例如凝胶区与三相点的出现,锂盐和溶剂的种类与浓度对相图关键性质的影响与内在规律等,并对其他基于多物种多相反应体系的电化学研究具有指导意义。需要注意的是,相图的研究内容为反应热力学,而电池在实际工况条件下受到动力学因素的制约,因此基于相图理论的热力学研究需要进一步考虑反应动力学因素,相图作为研究工具可以对反应动力学的研究提供热力学基础,进而对锂硫电池研究产生积极推动作用。另一方面,电池相图区别于传统相图,其各组分具有电化学活性,其平衡电极电势可作为一个新的热力学指标理解反应的热力学基本规律,尤其对于自由度小于等于1的相区,理论上可以通过相图进行热力学计算与预测,相关理论需要进一步发展和完善。

4 总结与展望

近年来,锂硫电池相关研究在多硫化锂调控、电解液工程及界面设计等领域取得了显著进展。面向高能量密度等实用化需求,对多硫化锂的基础认知取得了重要的突破。本文从多硫化锂的存在形式、溶剂化结构

及液固反应三个角度梳理了最新研究进展：在存在形式上，最新的研究结果揭示了多硫化锂以阳离子形式存在，并讨论了阳离子多硫化锂的针对性调控方法；在溶剂化结构上，总结了不同电解液体系中多硫化锂的溶剂化结构与反应动力学特征，总结归纳了弱溶剂的设计原则，指出了弱溶剂化电解液体系同时实现高能量密度与长循环寿命的潜力；在液固反应机制研究方面，介绍了基于三元相图定量解析反应热力学的方法，修正了传统观点对于放电平台理论容量的分配，并揭示了 Li_2S 沉积不充分是锂硫电池的瓶颈问题。这些研究成果不仅深化了对多硫化锂本征特性的理解，更为锂硫电池的理性设计提供了基础理论支撑。

当前对多硫化锂结构与性质的认知仍局限于热力学平衡态下的静态模型，而实际工况条件下多硫化锂的动态演化机制亟待揭示。在贫电解液、高低温、高倍率等条件下，多硫化锂的聚集态演化规律仍未得到有效阐述，发展锂键化学理论有望取得基础认识方面的重要突破；发展跨尺度多硫化锂溶剂化结构动态模型，建立从分子设计到器件构筑的全链条仍面临挑战；解析多硫化锂在固-液界面处的电子转移与多物质输运的协同过程，对于进一步提升锂硫电池综合性能十分关键；从更宏观的角度上认识多硫化锂的存在形式、溶剂化结构与液固反应机制，理解三者之间的相互影响并共同作用于电极反应动力学与电池性能的内在关联，进而设计多尺度协同优化策略全面调控多硫化锂的解离缔合、聚集与溶剂化，有望实现性能上的进一步突破。在深化多硫化锂本征结构特性认知的基础上，需突破传统单一策略优化的局限，通过多维度协同设计推进锂硫电池器件性能的实质性进展，例如针对弱溶剂化电解液体系调控贫电解液条件下的多硫化锂聚集行为，在不同锂盐和溶剂条件下研究多硫化锂的相平衡行为及其演化的内在机理，综合调控多硫化锂溶剂化结构、电极体相结构与电极电解质界面结构以实现多策略互补与协同等。人工智能方法发展迅速，相关研究手段有望对锂硫电池相关研究产生重要推动，例如，在电解液工程领域，有望基于数据驱动设计电解液并进行快速迭代，或针对特定应用场景的需求合理设计电池构型等。进一步关注锂硫电池在复杂工况下的行为，尤其是其安全特性，是推动锂硫电池面向应用的关键。本文希望从多硫化锂结构与性质的角度出发，基于领域内最新的研究进展，启发读者针对锂硫电池从基础问题到实际应用开展更加深入的研究，共同推进锂硫电池的实用化进程。

参考文献

- 1 Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. *Nat Mater*, 2017, 16: 16–22
- 2 Reid H T, Singh G, Palin E, et al. Key considerations for cell selection in electric vertical take off and landing vehicles: A perspective. *EES Batteries*, 2025, 1: 227–241
- 3 Liang Y, Zhao C Z, Yuan H, et al. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 2019, 1: 6–32
- 4 Shen X, Zhang X Q, Ding F, et al. Advanced electrode materials in lithium batteries: Retrospect and prospect. *Energy Mater Adv*, 2021, 1205324
- 5 Yang S J, Jiang F N, Hu J K, et al. Life cycle safety issues of lithium metal batteries: A perspective. *Electron*, 2023, 1: e8
- 6 Huang W Z, Xu P, Huang X Y, et al. Lithium metal anode: Past, present, and future. *MetalMat*, 2023, 1: e6
- 7 Liu F Z, Zhao S, Yu H J. Applications and prospects of phase field simulations of local structures in lithium-ion battery materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 1264–1283 [刘方正, 赵姝, 尉海军. 锂离子电池材料微区结构相场模拟的应用与展望. *科学通报*, 2025, 70: 1264–1283]
- 8 Liu R, Wei Z, Peng L, et al. Establishing reaction networks in the 16-electron sulfur reduction reaction. *Nature*, 2024, 626: 98–104
- 9 Viswanathan V, Epstein A H, Chiang Y M, et al. The challenges and opportunities of battery-powered flight. *Nature*, 2022, 601: 519–525
- 10 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
- 11 Song H, Münch K, Liu X, et al. All-solid-state Li-S batteries with fast solid-solid sulfur reaction. *Nature*, 2025, 637: 846–853
- 12 Van Noorden R. Sulphur back in vogue for batteries. *Nature*, 2013, 498: 416–417
- 13 Lin B, Zhang Y, Li W, et al. Recent advances in rare earth compounds for lithium-sulfur batteries. *eScience*, 2024, 4: 100180
- 14 Liu Y, An Y, Fang C, et al. Surface-localized phase mediation accelerates quasi-solid-state reaction kinetics in sulfur

- batteries. *Nat Chem*, 2025, 17: 614-623
- 15 Zhou G, Chen H, Cui Y. Formulating energy density for designing practical lithium–sulfur batteries. *Nat Energy*, 2022, 7: 312–319
 - 16 Zhao C, Amine K, Xu G L. Nontraditional approaches to enable high-energy and long-life lithium–sulfur batteries. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 2700–2712
 - 17 Li X-Y, Zhao M, Song Y-W, et al. Polysulfide chemistry in metal–sulfur batteries. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 4822–4873
 - 18 Feng S, Fu Z H, Chen X, et al. A review on theoretical models for lithium–sulfur battery cathodes. *InfoMat*, 2022, 4: e12304
 - 19 Lu Y C, He Q, Gasteiger H A. Probing the lithium–sulfur redox reactions: A rotating-ring disk electrode study. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 5733–5741
 - 20 Wild M, O'Neill L, Zhang T, et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3477–3494
 - 21 Bi C-X, Hou L-P, Li Z, et al. Protecting lithium metal anodes in lithium–sulfur batteries: A review. *Energy Mater Adv*, 2023, 4: 0010
 - 22 Yang H, Xu Y, Zhao Y, et al. Catalysis-driven sulfur conversion: From electrolyte-flooded to solid-state batteries. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2426089
 - 23 Zhang Z W, Peng H J, Zhao M, et al. Heterogeneous/homogeneous mediators for high-energy-density lithium–sulfur batteries: Progress and prospects. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707536
 - 24 Li B-Q, Kong L, Zhao C-X, et al. Expediting redox kinetics of sulfur species by atomic-scale electrocatalysts in lithium–sulfur batteries. *InfoMat*, 2019, 1: 533–541
 - 25 Peng L L, Wei Z, Wan C, et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction. *Nat Catal*, 2020, 3: 762–770
 - 26 Zhu Y J, Shi Z X, Sun J Y. Heterogeneous electrocatalysts for lithium–sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 399–413 [朱瑜婕, 史子雄, 孙靖宇. 锂硫电池非均相电催化剂. *科学通报*, 2023, 68: 399–413]
 - 27 Du Z, Chen X, Hu W, et al. Cobalt in nitrogen-doped graphene as single-atom catalyst for high-sulfur content lithium–sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3977–3985
 - 28 Xie J, Li B Q, Peng H J, et al. Implanting atomic cobalt within mesoporous carbon toward highly stable lithium–sulfur batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903813
 - 29 Zhao M, Peng Y Q, Li B Q, et al. Regulation of carbon distribution to construct high-sulfur-content cathode in lithium–sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2021, 56: 203–208
 - 30 Chen R, Zhou Y, Li X. Nanocarbon-enabled mitigation of sulfur expansion in lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2024, 68: 103353
 - 31 Chen Y, Liao Y, Wu Y, et al. Configuring single-layer MXene nanosheet onto natural wood fiber via C-Ti-C covalent bonds for high-stability Li–S batteries. *J Energy Chem*, 2024, 95: 701–711
 - 32 Zhang C Y, Zhang C, Pan J L, et al. Surface strain-enhanced MoS₂ as a high-performance cathode catalyst for lithium–sulfur batteries. *eScience*, 2022, 2: 405–415
 - 33 Min Y, Zou X, Lu Q, et al. Advances in the catalytic mechanism of metal oxides for lithium–sulfur batteries. *Small*, 2025, 21: 2411794
 - 34 Wang P, Xi B, Xiong S. Insights into the optimization of catalytic active sites in lithium–sulfur batteries. *Acc Chem Res*, 2024, 57: 2093–2104
 - 35 Cao Y, Gu Q, Qi Y, et al. Multi-dimensional catalysis: From macroscopic 3D structures to microscopic Ti-V synergistic interaction in lithium–sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2025, 104: 585–593
 - 36 Chen Y, Niu S, Lv W, et al. Promoted conversion of polysulfides by MoO₂ inlaid ordered mesoporous carbons towards high performance lithium–sulfur batteries. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 521–524
 - 37 Li X Y, Feng S, Zhao M, et al. Surface gelation on disulfide electrocatalysts in lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202114671
 - 38 Xu W, Bi R, Yang M, et al. TiN hollow multishelled structure as separator modification material for enhanced lithium-sulfur battery performance (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 2298–2307 [徐伟, 毕如一, 杨梅, 等. 中空多壳层结构TiN修饰隔膜对锂硫电池性能的增强. *科学通报*, 2024, 69: 2298–2307]
 - 39 Cheng Q, Zhao J J, Chen Z X, et al. Unveiling the capacity enhancement mechanism of carbon interlayers in lithium–sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2404757

- 40 Han Z, Gao R, Jia Y, et al. Catalytic effect in Li–S batteries: From band theory to practical application. *Mater Today*, 2022, 57: 84–120
- 41 Zhao M, Peng H J, Wei J Y, et al. Dictating high-capacity lithium–sulfur batteries through redox-mediated lithium sulfide growth. *Small Methods*, 2020, 4: 1900344
- 42 Peng Y Q, Zhao M, Chen Z X, et al. Full-range redox mediation on sulfur redox kinetics for high-performance lithium–sulfur batteries. *Batteries Supercaps*, 2022, 5: e202100359
- 43 Tsao Y, Lee M, Miller E C, et al. Designing a quinone-based redox mediator to facilitate Li₂S oxidation in Li–S batteries. *Joule*, 2019, 3: 872–884
- 44 Peng Y Q, Zhao M, Chen Z X, et al. Boosting sulfur redox kinetics by a pentacenetetrone redox mediator for high-energy-density lithium–sulfur batteries. *Nano Res*, 2023, 16: 8253–8259
- 45 Gao X, Yu Z, Wang J, et al. Electrolytes with moderate lithium polysulfide solubility for high-performance long-calendar-life lithium–sulfur batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120: e2301260120
- 46 Wu L-Q, Ning Y-J, Fan Z-Y, et al. Chiral electrolytes for rechargeable metal batteries. *J Energy Chem*, 2025, 102: 834–841
- 47 Li Q, Liu J, Chu F, et al. Coordinating lithium polysulfides to inhibit intrinsic clustering behavior and facilitate sulfur redox conversion in lithium–sulfur batteries. *Chin Chem Lett*, 2025, 36: 110306
- 48 Li Z, Hou L P, Yao N, et al. Correlating polysulfide solvation structure with electrode kinetics towards long-cycling lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309968
- 49 Yao Y X, Zhang X Q, Li B Q, et al. A compact inorganic layer for robust anode protection in lithium–sulfur batteries. *InfoMat*, 2020, 2: 379–388
- 50 Li Z, Yu L, Bi C-X, et al. A three-way electrolyte with ternary solvents for high-energy-density and long-cycling lithium–sulfur pouch cells. *SusMat*, 2024, 4: e191
- 51 Li Z, Li Y, Bi C X, et al. Construction of organic-rich solid electrolyte interphase for long-cycling lithium–sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2304541
- 52 Chen X, Bai Y K, Zhao C Z, et al. Lithium bonds in lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11192–11195
- 53 Hou T Z, Xu W T, Chen X, et al. Lithium bond chemistry in lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8178–8182
- 54 Jiang F-N, Yang S-J, Chen Z-X, et al. Higher-order polysulfides induced thermal runaway for 1.0 Ah lithium sulfur pouch cells. *Particuology*, 2023, 79: 10–17
- 55 Huang L, Lu T, Xu G, et al. Thermal runaway routes of large-format lithium–sulfur pouch cell batteries. *Joule*, 2022, 6: 906–922
- 56 Xu X-Q, Cheng X-B, Jiang F-N, et al. Dendrite-accelerated thermal runaway mechanisms of lithium metal pouch batteries. *SusMat*, 2022, 2: 435–444
- 57 Zhang H, Zhang Y, Cao C, et al. Lithium–sulfur pouch cells with 99% capacity retention for 1000 cycles. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 7047–7057
- 58 Cheng Q, Chen Z-X, Li X-Y, et al. Constructing a 700 Wh kg⁻¹-level rechargeable lithium–sulfur pouch cell. *J Energy Chem*, 2023, 76: 181–186
- 59 Chen Z X, Zhao M, Hou L P, et al. Towards practical high-energy-density lithium–sulfur pouch cells: A review. *Adv Mater*, 2022, 34: 2201555
- 60 Li Z, Li B-Q, Bi C-X, et al. A review of lithium–sulfur batteries at different working conditions: The role of ambient temperature, external force, and electromagnetic field. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2025, 164: 100955
- 61 Dörfler S, Walus S, Locke J, et al. Recent progress and emerging application areas for lithium–sulfur battery technology. *Energy Technol*, 2020, 9: 2000694
- 62 Kang T, Kang N, Choi J W. Overview of highly solvating electrolytes for lean electrolyte conditions in lithium–sulfur batteries. *Korean J Chem Eng*, 2024, 41: 375–383
- 63 Zhang K, Zhao Z, Chen H, et al. A review of advances in heterostructured catalysts for Li–S batteries: Structural design and mechanism analysis. *Small*, 2024, 21: e2409674
- 64 Hao H, Hutter T, Boyce B L, et al. Review of multifunctional separators: Stabilizing the cathode and the anode for alkali (Li, Na, and K) metal–sulfur and selenium batteries. *Chem Rev*, 2022, 122: 8053–8125
- 65 Song Y-W, Shen L, Yao N, et al. Cationic lithium polysulfides in lithium–sulfur batteries. *Chem*, 2022, 8: 3031–3050
- 66 Song Y W, Shen L, Yao N, et al. Anion-involved solvation structure of lithium polysulfides in lithium–sulfur batteries.

- Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202400343
- 67 Zhao M, Li B Q, Chen X, et al. Redox comediator with organopolysulfides in working lithium–sulfur batteries. *Chem*, 2020, 6: 3297–3311
- 68 Zhao M, Chen X, Li X Y, et al. An organodiselenide comediator to facilitate sulfur redox kinetics in lithium–sulfur batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007298
- 69 Zhao M, Li X Y, Chen X, et al. Promoting the sulfur redox kinetics by mixed organodiselenides in high-energy-density lithium–sulfur batteries. *eScience*, 2021, 1: 44–52
- 70 Zhang W, Zhu J, Ye Y, et al. Suppressing shuttle effect via cobalt phthalocyanine mediated dissociation of lithium polysulfides for enhanced Li–S battery performance. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2403888
- 71 Gupta A, Manthiram A. Unifying the clustering kinetics of lithium polysulfides with the nucleation behavior of Li₂S in lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 13242–13251
- 72 Gupta A, Bhargav A, Manthiram A. Tailoring lithium polysulfide coordination and clustering behavior through cationic electrostatic competition. *Chem Mater*, 2021, 33: 3457–3466
- 73 Gupta A, Bhargav A, Manthiram A. Evoking high-donor-number-assisted and organosulfur-mediated conversion in lithium–sulfur batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 6: 224–231
- 74 Zhang J-H, Fan X-Z, Zhou X-H, et al. Charging lithium polysulfides by cationic lithium nitrate species for low-temperature lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103786
- 75 Gupta A, Bhargav A, Jones J P, et al. Influence of lithium polysulfide clustering on the kinetics of electrochemical conversion in lithium–sulfur batteries. *Chem Mater*, 2020, 32: 2070–2077
- 76 Yamin H, Gorenshstein A, Penciner J, et al. Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 1045–1048
- 77 Choi J W, Cheruvally C, Kim D S, et al. Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *J Power Sources*, 2008, 183: 441–445
- 78 Paris J, Plichon V. Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide. *Electrochim Acta*, 1981, 26: 1823–1829
- 79 Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 80 Hou L-P, Zhang X-Q, Li B-Q, et al. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium–sulfur batteries. *Mater Today*, 2021, 45: 62–76
- 81 Song X, Liang X, Kim H, et al. Practical lithium–sulfur batteries: Beyond the conventional electrolyte concentration. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 5576–5586
- 82 Shin E S, Kim K, Oh S H, et al. Polysulfide dissolution control: The common ion effect. *Chem Commun*, 2013, 49: 2004–2006
- 83 Suo L M, Hu Y S, Li H, et al. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat Commun*, 2013, 4: 1481
- 84 Dokko K, Tachikawa N, Yamauchi K, et al. Solvate ionic liquid electrolyte for Li–S batteries. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A1304–A1310
- 85 Moon H, Mandai T, Tatara R, et al. Solvent activity in electrolyte solutions controls electrochemical reactions in Li-ion and Li–sulfur batteries. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 3957–3970
- 86 Zheng J, Ji G B, Fan X L, et al. High-fluorinated electrolytes for Li–S batteries. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803774
- 87 Huang F, Ma G, Wen Z, et al. Enhancing metallic lithium battery performance by tuning the electrolyte solution structure. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1612–1620
- 88 Hou L P, Zhang X Q, Yao N, et al. An encapsulating lithium-polysulfide electrolyte for practical lithium–sulfur batteries. *Chem*, 2022, 8: 1083–1098
- 89 Feng J, Liu T, Li H, et al. Ultralight electrolyte with protective encapsulation solvation structure enables hybrid sulfur-based primary batteries exceeding 660 Wh/kg. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 3755–3763
- 90 Li X Y, Feng S, Song Y W, et al. Kinetic evaluation on lithium polysulfide in weakly solvating electrolyte toward practical lithium–sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 14754–14764
- 91 Zhang X Q, Jin Q, Nan Y L, et al. Electrolyte structure of lithium polysulfides with anti-reductive solvent shells for practical lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 15503–15509
- 92 Su L L, Yao N, Li Z, et al. Improving rate performance of encapsulating lithium-polysulfide electrolytes for practical lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202318785

- 93 Li X-Y, Li B-Q, Feng S, et al. Two-stage solvation of lithium polysulfides in working lithium–sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2025, 147, 15435–15447
- 94 Liu Y R, Zhao M, Hou L P, et al. An organodiselenide comediator to facilitate sulfur redox kinetics in lithium–sulfur batteries with encapsulating lithium polysulfide electrolyte. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: 202303363
- 95 Yao N, Chen X, Sun S-Y, et al. Identifying the lithium bond and lithium ionic bond in electrolytes. *Chem*, 2025, 11: 102254
- 96 Wang Q, Zheng J M, Walter E, et al. Direct observation of sulfur radicals as reaction media in lithium sulfur batteries. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A474–A478
- 97 Cuisinier M, Cabelguen P E, Evers S, et al. Sulfur speciation in Li–S batteries determined by operando X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3227–3232
- 98 Wu J, Ye T, Wang Y, et al. Understanding the catalytic kinetics of polysulfide redox reactions on transition metal compounds in Li–S batteries. *ACS Nano*, 2022, 16: 15734–15759
- 99 Song Y-W, Shen L, Li X-Y, et al. Phase equilibrium thermodynamics of lithium–sulfur batteries. *Nat Chem Eng*, 2024, 1: 588–596
- 100 Bi C X, Yao N, Li X Y, et al. Unveiling the reaction mystery between lithium polysulfides and lithium metal anode in lithium–sulfur batteries. *Adv Mater*, 2024, 36: 2411197

Research progress of structures and properties of lithium polysulfides in lithium–sulfur batteries

Meng Zhao¹, Bo-Quan Li¹ & Jia-Qi Huang^{1*}

¹Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

* Corresponding author, E-mail: jqhuang@bit.edu.cn

To address the urgent demand for high-specific-energy storage technologies in electric vehicles, drones, aerospace, and related fields, lithium–sulfur (Li–S) batteries have emerged as a pivotal technology to surpass the energy density limits of conventional lithium-ion batteries, boasting a theoretical energy density of 2600 Wh kg^{−1}. Lithium polysulfides (LiPSs), as key intermediates in Li–S batteries, critically determine the practical performance across multiple dimensions. To meet the critical requirements of high energy density, fast charge/discharge capability, long cycling life, and enhanced safety, a fundamental re-examination of the structure and properties of lithium polysulfides is imperative for their rational design and regulation. Based on the recent advances in the Li–S battery research field, this review systematically examines the structures and properties of lithium polysulfides from three key perspectives: existing forms, solvation structures, and solid–liquid reaction mechanisms.

First, in terms of the existing forms, we introduce the recognition of lithium polysulfide predominantly existing as cationic species in electrolyte, elucidating their detrimental effects on sluggish cathode kinetics and exacerbated anode side reactions. Additionally, LiPS aggregation behaviors under lean-electrolyte and low-temperature conditions are discussed. Accordingly, advanced regulation strategies targeting polysulfide cations and aggregation are reviewed including anion coordination, covalent modification, and electrostatic balance.

Second, regarding the solvation structures, we review the evolution of electrolyte design from strongly solvating to moderately solvating and weakly solvating electrolytes, analyzing their distinct polysulfide solvation structures and resultant battery performance. The encapsulated dual-layer solvation structure design is emphasized for its potential to balance cathodic reaction kinetics and anode stability. Furthermore, the influence of increased weakly-solvating-solvent proportions in such systems on electrode behavior is discussed, along with proposals to overcome the cathodic kinetic limitations via electrocatalysis or redox mediation strategies.

Third, in terms of liquid–solid reactions, we introduce the novel concept of ternary phase diagrams for Li–S systems, detailing its construction methodology, analytical interpretation, and potential applications. We further elucidate how these phase diagrams revise traditional discharge capacity allocation and identify insufficient Li₂S deposition as the core issue limiting capacity retention. Moreover, we demonstrate the utility of ternary phase diagrams in deciphering Li–S reaction thermodynamics across diverse electrolyte systems.

Finally, we prospectively explore the dynamic evolution mechanisms of LiPSs under practical battery operating conditions, including lean electrolyte, extreme temperature, and high-rate scenarios, based on emerging theories of lithium bond chemistry and cross-scale modeling. We further underscore the need for multidimensional synergistic strategies to optimize polysulfide solvation structures guided by artificial intelligence-driven electrolyte design, ultimately bridging molecular insights and device performance. This review aims to provide theoretical foundations for the rational development of high-energy-density Li–S batteries and inspire cross-scale thermodynamic-kinetic analyses for multi-phase and multi-intermediate electrochemical systems.

lithium–sulfur battery, lithium polysulfide, electrolyte, solvation structure, ternary phase diagram