



锂硫电池硫还原反应的催化调控机理及原位表征进展

杨昌恒^{1,2}, 张会刚^{1,2}, 沈子涵¹, 朱庆山^{1,2}

(¹中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; ²中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049)

摘 要: 锂硫电池(LSBs)因其高能量密度、低成本和环境友好等优势, 在储能等领域展现出广阔的应用前景。然而, 循环过程中多硫化物(LiPS)的穿梭效应会导致活性物质的损失和金属锂负极的腐蚀, 严重制约 LSBs 性能提升。因此, 构筑能够高效锚定 LiPS 并加速其氧化还原转化的高活性催化剂, 已成为解决该问题的关键途径。围绕这一问题, 本文系统梳理了近年来在晶体结构调控、电子结构调控以及原位表征技术方面的进展。在晶体结构调控方面, 本文介绍了活性面调控、晶相设计及异质结构构筑等方法, 这些策略通过调节活性位点的几何构型与局域配位环境, 可增强 LiPS 的极性吸附并降低关键转化能垒。在电子结构调控方面, 本文概述了能带与轨道调控、电子态优化和自旋态调节等方向, 重点阐述电子分布、轨道耦合特性与载流子迁移行为对界面反应动力学的影响机制。此外, 本文还总结了各类原位表征技术在解析硫物种演化和界面反应机制中的关键作用, 强调其在揭示中间体动态变化与催化位点结构重构方面的独特价值。综合来看, 晶体结构与电子结构的协同优化对于促进 LiPS 的吸附-转化过程至关重要, 而先进原位技术正不断深化对催化机理的理解, 为高性能 LSBs 的理性设计提供指导。

关键词: 锂硫电池; 催化剂; 晶体结构调控; 电子结构调控; 原位表征

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0886

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-435-23

Recent advances in catalytic mechanisms and *in situ* characterization of the sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries

YANG Changheng^{1,2}, ZHANG Huigang^{1,2}, SHEN Zihan¹, ZHU Qingshan^{1,2}

(¹Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries (LSBs) are highly promising for energy storage applications due to their high energy density, low cost, and environmental friendliness. However, the shuttle effect of lithium polysulfides (LiPS) during cycling causes the loss of active materials and corrosion of the lithium metal anode, severely limiting performance improvements. Designing highly efficient catalysts that can strongly anchor LiPS and accelerate their redox conversion has therefore emerged as a key strategy to address this challenge. Motivated by this goal, this review systematically summarizes recent advances in crystal structure engineering, electronic structure modulation, and *in situ* characterization techniques. For

收稿日期: 2025-10-09; 修改稿日期: 2025-11-06。

基金项目: 中国博士后科学基金 (2022M723176, 2023T160650)。

第一作者: 杨昌恒 (2001—), 男, 博士研究生, 研究方向为电催化及储能, E-mail: yangchangheng23@mails.ucas.ac.cn; 通信作者: 沈子涵, 助理研究员, 研究方向为锂硫电池, E-mail: shenzihan@ipe.ac.cn; 朱庆山, 研究员, 研究方向为化学工程, E-mail: qszhu@ipe.ac.cn。

引用本文: 杨昌恒, 张会刚, 沈子涵, 等. 锂硫电池硫还原反应的催化调控机理及原位表征进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 435-457.

Citation: YANG Changheng, ZHANG Huigang, SHEN Zihan, et al. Recent advances in catalytic mechanisms and *in situ* characterization of the sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 435-457.

crystal structure regulation, strategies such as active-facet modulation, phase engineering, and heterostructure construction are discussed. These approaches optimize the geometric configuration and local coordination environment of active sites, enhancing the polar adsorption of LiPS and reducing key energy barriers during the conversion process. In terms of electronic structure modulation, this review emphasizes band and orbital engineering, electronic state optimization, and spin-state regulation, with a particular focus on how electronic distribution, orbital coupling, and charge-carrier transport collectively influence interfacial reaction kinetics. Furthermore, various *in situ* techniques, including *in situ* XAS, XRD, Raman spectroscopy, TEM, and ATR-FTIR, are summarized for their critical roles in monitoring sulfur-species evolution and elucidating interfacial reaction mechanisms under realistic operating conditions. Overall, the synergistic optimization of crystal and electronic structures is essential for efficient LiPS adsorption and conversion, while advances in *in situ* characterization provide mechanistic insights and valuable guidance for the rational design of high-performance LSBs.

Keywords: lithium-sulfur batteries; catalysts; crystal structural regulation; electronic structure modulation; *in situ* characterization

随着不可再生资源的日益枯竭,开发新型储能体系已成为全球能源领域的迫切需求。尽管锂离子电池(LIBs)长期占据便携式电子设备和电动汽车市场的主导地位,但其实际能量密度通常低于300 Wh/kg,难以满足高能量密度应用的需求。在此背景下,锂硫电池(LSBs)因具有高达2600 Wh/kg的理论能量密度、低廉的材料成本、丰富的硫资源和环境友好性,成为下一代储能技术的研究热点^[1-9]。然而,LSBs在循环过程中涉及固-液、液-液、液-固以及固-固等多阶段转化。其中,前两阶段生成的长链多硫化物(LiPS,如 Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4)易溶于电解液并发生扩散,导致活性物质损失及金属锂负极腐蚀,引发穿梭效应;而在最终的固-固转化阶段(如 $\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$),则常伴随高极化和缓慢的动力学过程,进一步限制电池性能提升。

为解决上述问题,研究人员针对LSBs的各个组成部分,包括硫正极、隔膜、电解液以及金属锂负极,提出了多种改进策略。其中,在硫正极内部或隔膜表面引入具有吸附和催化功能的材料,能够有效锚定LiPS,抑制其溶解扩散,同时降低反应能垒,加速LiPS的转化动力学。各类过渡金属化合物,如氧化物^[6-9]、硫化物^[10-14]、硒化物^[15-18]、碲化物^[19-21]、氮化物^[22-25]、碳化物^[12, 22, 25-26]、磷化物^[27-29]等,与多种碳材料[如碳纳米管^[30-33]、石墨烯^[16, 34-36]、金属有机框架(MOF)及其衍生物^[37-41]]协同作用,可

显著增强对LiPS的吸附与催化能力,从而提高LSBs性能。理想的硫正极材料需同时具备强吸附与高效催化双重功能。其中,强吸附是抑制LiPS扩散与缓解穿梭效应的前提,可实现LiPS的有效锚定;高催化活性则能够加速LiPS的转化动力学,降低反应能垒,促进放电产物 Li_2S 的均匀沉积与可逆分解。两者形成的“吸附-催化”协同效应是决定LSBs综合性能的关键:在有效抑制穿梭效应的同时,可显著提升库仑效率、加快反应动力学、提高活性硫利用率,并赋予电池更优的倍率性能与循环稳定性。

近年来,针对LiPS转化的催化剂设计理念经历了显著转变,研究重点正由传统的宏观材料筛选逐步转向原子层级的晶体结构精细调控与电子结构精准化设计。在晶体结构调控方面,活性面调控通过选择性暴露高表面能或不饱和配位的晶面,增加反应中间体的有效吸附位点,从而提升LiPS的捕获与转化效率;晶相设计利用在原子排布与电子结构上的差异,构建有利于LiPS吸附和催化转化的局域环境,以加速反应动力学;异质结构构筑则在不同相或组分的界面处引入电荷重分布和强界面耦合效应,有效降低LiPS转化能垒并加快电子/离子迁移,从而显著增强界面催化活性。这些策略通过重构活性位点的几何构型与界面特性,显著提升LiPS的吸附与转化能力。

在电子结构调控方面,能带与轨道调控通过调节金属阳离子d轨道与阴离子p轨道的能级位置及杂化方式,优化催化位点与LiPS之间的轨道耦合,从而增强界面电子转移效率;电子态优化侧重于调控费米能级附近的电子态分布,合理分配局域电荷并改善载流子传输特性,以加速反应中间体的转化过程;自旋态调节则通过改变过渡金属d轨道的自旋排布引入自旋极化效应,不仅增加活跃电子态密度,还能调控金属-硫之间的作用方式,并在多电子转移过程中降低反应能垒,从而加速硫还原反应与氧化反应的动力学。这些策略通过优化催化中心的电子能级分布与载流子迁移特性,有效降低关键能垒,推动整体LiPS转化过程的高效进行。

先进的原位/准原位表征技术的快速发展,为揭示催化剂在实际工况下的作用机制提供了有力支撑。原位X射线吸收谱(原位XAS)、原位X射线衍射(原位XRD)、原位拉曼光谱(原位Raman)、原位透射电子显微镜(原位TEM)以及原位衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(原位ATR-FTIR)等方法,使研究者能够在原子/分子水平实时解析LiPS中间体的动态演化过程及催化剂-LiPS界面反应机制(如化学键合与电子转移)。

综上,本文将围绕晶体结构调控机制、电子结构调控机制和先进原位表征技术三个方面,介绍LSBs催化体系的最新研究进展,旨在为高性能硫基电极材料的理性设计与发展提供理论指导和技术支撑。

1 晶体结构调控机制

1.1 活性面调控

活性面调控是晶体结构优化的重要策略之一,其核心在于通过选择性暴露特定晶面来调节表面原子排布和活性位点分布,从而影响LiPS的吸附方式与反应路径,对提升催化性能至关重要。Jiang等人^[42]的研究表明,与主要暴露{011-2}晶面的P-Fe₂O₃相比,富含高指数{123-8}和{134-4}晶面的C-Fe₂O₃凹面纳米立方体具有更高比例的Fe²⁺配位不饱和位点,可提供更丰富的界面反应活性中心,从而显著增强LiPS的捕获能力并促进其高效催化转化。

Liu等人^[43]通过晶面调控制备了优先暴露(1-10)晶面的超薄TiB₂纳米片,其不同晶面结构如图1(a)

所示。该晶面上Ti与B活性位点以高度等效的方式协同暴露,可同时形成Ti-S与B-S化学键,实现多中心协同吸附;相比之下,(011)晶面仅能形成B-S键,限制了吸附强度与反应活性。密度泛函理论(DFT)计算表明,TiB₂(1-10)晶面对长链LiPS的结合能显著高于(011)晶面,并在吸附过程中有效拉伸S-S键,削弱其键能,从而降低Li₂S₄向Li₂S₂/Li₂S转化的能垒。其中,Li₂S的分解能垒在(1-10)晶面上仅为0.06 eV,远低于(011)晶面的0.53 eV,显著促进了Li₂S的氧化动力学。这种“双金属-硫”协同作用不仅抑制LiPS在电解液中的迁移,还为加速催化转化提供了有利的电子结构条件。

Xiao等人^[44]在氮掺杂还原氧化石墨烯上构筑了Co₃O₄多面体(Co₃O₄NP),实现了富含高价态Co³⁺活性位点的(112)晶面优先暴露。与低价态Co²⁺占主导的(001)晶面相比,(112)晶面上Co 3d带中心更接近费米能级,电子交换速率更高,能够形成更短、更强的Co-S键,提高化学吸附强度[图1(b)]。态密度分析显示,Li₂S₆与Co₃O₄(112)晶面相互作用时,Co 3d与S 3p轨道间的反键轨道电子填充数减少,成键态能量上移,有助于加速S₆²⁻/S²⁻的界面电子转移,从而显著提升LiPS转化动力学效率。采用CI-NEB(climbing-image nudged elastic band)方法计算了Li₂S的分解活化能。结果显示,Li₂S在Co₃O₄(112)晶面上的分解能垒(0.45 eV)低于Co₃O₄(001)晶面的0.85 eV,进一步证明了暴露Co³⁺活性位点能够有效促进Li₂S的转化动力学。

Jiang等人^[45]在氧化还原石墨烯(rGO)基底上合成了由高能(332)晶面构成的SnO₂纳米八面体[图1(c)]。与稳定的(111)晶面相比,(332)晶面暴露出更多不饱和三配位和五配位Sn位点,可与Li₂S₄形成更强的化学吸附,并促进电子由SnO₂向硫物种转移,从而增强界面反应活性。此外,rGO的高导电性不仅改善电子传输,还为LiPS提供了快速迁移通道,实现了高导电网络与高活性晶面的协同效应。该研究表明,暴露高能晶面并结合高导电支撑体是提升硫正极催化性能的有效策略。

Wu等人^[46]发现,Li₂S(100)晶面在固-液界面具有本征自催化活性,可持续促进LiPS分解与Li₂S有序生长。在其设计的单原子Ni催化剂(SANi)中,Ni活性中心对LiPS具有强吸附作用,可显著降低

Li_2S 成核界面能, 使其优先沿(100)取向生长, 形成高度有序的纳米片结构。理论计算与原位 XRD 分析表明, 该晶面在吸附 LiPS 时可诱导 S—S 键断裂,

并通过“反应物+催化剂→更多催化剂”的自催化循环持续生成新的 Li_2S 活性晶面, 从而加速成核与生长动力学, 显著提升倍率性能和长循环稳定性。

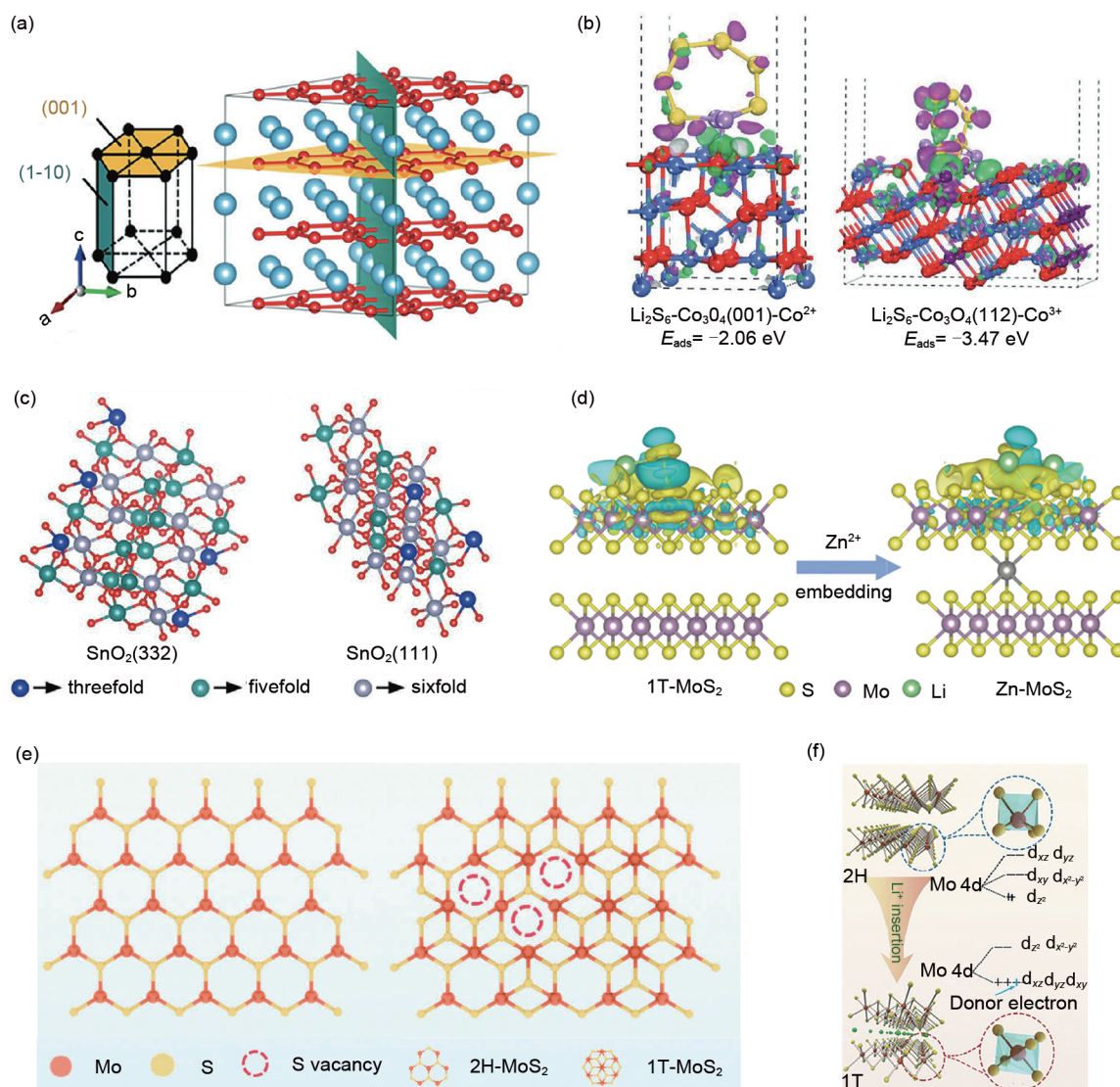


图1 晶面效应与相结构调控: (a) TiB_2 不同晶面结构示意图^[43]; (b) Co_3O_4 不同晶面上 Li_2S_6 分子相互作用的电荷密度差异^[44]; (c) $\text{SnO}_2(332)$ 和 $\text{SnO}_2(111)$ 晶面结构模型^[45]; (d) Li_2S 吸附在 1T-MoS_2 和 Zn-MoS_2 表面的差分电荷密度^[47]; (e) WO_4^{2-} 调控 MoS_2 相变机理示意图^[48]; (f) MoS_2 的相重构示意图^[49]

Fig. 1 Crystal plane effect and crystal phase structure: (a) Crystal structure of TiB_2 with an illustration of different crystal facets^[43]; (b) Charge density difference for the geometrical configurations of Li_2S_6 molecules interacting with Co sites at different oxidation states^[44]; (c) Schematic models of $\text{SnO}_2(332)$ and $\text{SnO}_2(111)$ facets^[45]; (d) charge density difference of Li_2S adsorbed on the surface of 1T-MoS_2 and Zn-MoS_2 ^[47]; (e) Mechanism of WO_4^{2-} modulation leading to enhanced 1T phase ratio of MoS_2 ^[48]; (f) Schematic diagram of the phase reconstruction of MoS_2 ^[49]

综上, 活性面调控通过选择性暴露特定晶面, 有效改变催化剂的表面原子排布与局域电子结构, 进而优化 LiPS 的吸附强度和反应路径。研究表明, 高指数晶面或富含不饱和配位位点的表面往往具有

更强的化学吸附能力和更快的电子转移速率, 而某些晶面甚至表现出独特的自催化特性, 可持续加速 Li_2S 的成核与生长。这些成果充分说明, 合理的晶面设计不仅能提升吸附和转化效率, 还能深度调控

反应动力学,是实现高效硫正极催化的重要途径。

1.2 晶相设计

晶相设计是晶体结构调控中的另一关键策略,其核心在于通过调节不同相结构的组成与转变,构建有利于LiPS吸附与催化转化的局域环境。以 MoS_2 为代表的过渡金属二硫化物同时存在半导体2H相和金属性1T相两种结构,其中1T相因具备更高的电导率和更丰富的活性位点,被认为更适合作为LiPS吸附与转化的催化剂结构。

空位的引入能够破坏2H- MoS_2 的晶格稳定性,使局部原子排列发生滑移,从而促发相变并重构活性位点。Li等人^[60]通过热化学方法定量调控 MoS_2 中的硫空位含量,发现随着缺陷浓度升高, MoS_2 逐渐由2H相转变为1T相,且1T相缺陷位点的催化活性明显高于2H相缺陷位点。然而,高浓度缺陷下1T相容易失稳,该研究通过引入Co掺杂实现了高缺陷水平下1T相的稳定,使催化剂在高载硫与贫电解液条件下仍保持优异的电化学性能。

异质元素掺杂同样是推动 MoS_2 相变的重要途径。Liu等人^[51]采用一步水热法制备了Co掺杂 MoS_2 纳米片,Co²⁺取代Mo位点导致晶格畸变,从而促进2H相向1T相转变并伴随硫空位生成。与未掺杂 MoS_2 相比,该材料在电子导电性与LiPS催化动力学方面均表现出显著提升。进一步地,Lin等人^[52]通过Co与P的双掺杂策略构筑 MoS_2 纳米管,Co诱导相变并提升电子传输性能,而P则与Co形成Co—P配位活性中心。两者协同作用显著加速了LiPS的氧化还原过程,使电池在超高倍率下仍能保持稳定循环性能。

离子或分子插层也能够有效打破2H相的稳定性,促进其向1T相转变,同时伴随层间距扩大和电子结构重构。Jin等人^[47]通过Zn²⁺插层诱导 MoS_2 由2H相向1T相转变[图1(d)],并实现层间距扩大和电子传输增强,从而显著提升LiPS的吸附与转化速率。Zhang等人^[48]利用 WO_4^{2-} 插层调控 MoS_2 相变[图1(e)],破坏2H相的稳定轨道占据结构,稳定了亚稳态1T相的金属性,并在基面与边缘引入大量缺陷活性位点,实现高位点密度与优良导电性的协同增强。He等人^[49]通过Li⁺插层合成1T-Li_x MoS_2 ,并在 C_3N_4 基底上实现其垂直生长[图1(f)]。插层的Li⁺不仅扩大层间距,还通过电荷转移削弱Mo—S键,进一步推动相转变;同时 C_3N_4 基底作为电子给

体,可与1T相协同改善电子/离子传输,使其在宽温区间内保持优异的硫还原/氧化动力学性能。

除了 MoS_2 体系,类似的晶相设计思路也被拓展到其他材料。例如,Song等人^[53]报道的立方相B掺杂 Mo_2C (c-B- Mo_2C)相比六方相表现出更高的p带中心和更强的p-p轨道杂化效应,从而降低反键态占据率并增强成键强度。计算结果表明,c-B- Mo_2C 与硫物种之间具有更强的结合能和更高的反应活性,凸显了相结构与轨道工程协同优化在提升催化性能中的重要作用。

综上,晶相设计通过缺陷调控、元素掺杂与离子插层等途径,实现了 MoS_2 由2H相向1T相的转变,有效改善了催化剂的电子结构与活性位点分布。研究表明,1T相在增强LiPS吸附和转化中的作用尤为关键,这一催化剂设计思路也能够拓展到其他材料体系,为高性能硫正极催化剂的开发提供了很好的思路。

1.3 异质结构构筑

LiPS的转化是一个典型的多步骤、多电子反应过程,不同阶段对催化剂的功能需求存在显著差异。在长链LiPS(如 Li_2S_8 、 Li_2S_6 和 Li_2S_4)的转化阶段,由于其易溶于电解液,催化剂需具备较强的吸附能力,以有效抑制穿梭效应并稳定金属锂负极;而在短链LiPS(Li_2S_2 和 Li_2S)的转化阶段,因其溶解度极低,液-固和固-固反应普遍面临较高的动力学能垒,此时催化剂则需显著降低成核和生长能垒,以加快反应动力学。鉴于单一催化剂难以同时兼顾强吸附与高催化活性,构建由“吸附型”与“催化型”材料组成的异质结构逐渐成为一种有效策略,见表1。异质界面处的电荷重分布与化学耦合效应不仅能够实现对LiPS的协同吸附与转化,还能在不同反应阶段发挥互补作用,从而显著提升整体电化学性能。

在异质结构的材料设计上,高极性金属氧化物通常展现出优异的LiPS吸附能力,但其电子导电性不足,限制了整体催化效率;相反,金属硫化物、硒化物和磷化物等材料具有较高的电导率,呈现类金属性,但其对LiPS的吸附能力有限。因此,将二者结合构建异质结构能够在吸附与催化之间形成优势互补。Li等人^[27]将具有类金属导电性的FeP与具有强吸附能力的 Fe_3O_4 复合,构建了FeP/ Fe_3O_4 异质结构。由于功函数差异,两者在接触后

表 1 不同异质结构催化剂在 LSBs 中的性能对比

Table 1 Performance comparison of various heterostructure catalysts in Li-S batteries					
材料	倍率性能/(mAh/g)	循环性能/(mAh/g)	容量衰减率	载硫量/(mg/cm ²)	参考文献
CC@V-W ₂ N/WC _{1-x} /S	773.3/5 C	830.3/500th/1 C	0.051	1.4~5.6	[22]
S/Mo-VS ₂ /MXene	611/5 C	748.4/500th/0.5 C	0.073	1.1~5.4	[54]
B-CD@CoPC	944/1 C	约600/1000th/1 C	0.047	5.1~12.8	[55]
MRO-8	668/4 C	—/1000th/2 C	0.036	1.2~6.5	[8]
Ni ₄ N/Zn ₃ N ₂	872.7/5 C	744/1000th/2 C	—	6.5	[23]
Fe ₃ O ₄ /FeP@C/PP	577.09/5 C	—/800th/5 C	0.07	3.7~4.9	[28]
MoC-MoSe ₂ /C/S	624.4/5 C	—/500th/1 C	0.08	5.4	[26]
HCMH	874/2 C	1076.4/350th/0.5 C	—	1.5~5.1	[56]
NCFI@T ₁₅₀	717/2 C	777/200th/1 C	0.02	2.5~7.5	[24]
NCZTC	748/5 C	—/900th/3 C	0.052	3.5~6.0	[57]
NiS ₂ /NiSe ₂ @NC/S	572/5 C	597.8/1000th/3 C	0.0133	6.2	[10]
MoSe _{2-x} @GA/S + interlayer	770.5/4 C	785.4/1000th/1 C	0.024	4.8	[16]
NbN-NbC	约700/5 C	1023/1000th/1 C	0.0348	1.2~8.7	[25]
Mo ₂ C-MoS ₂	642/5 C	444/1000/5 C	0.030	6.0	[12]
1T' -Li ₁ MoS ₂ /CS	864.27/5 C	853.03/1000/3 C	0.019	—	[58]
Zn _{0.12} MoS ₂ -CNFs	698/3 C	604/700/1 C	0.045	1.5~2.0	[47]
ZnIn ₂ S ₄ @In ₂ O ₃	665.6/2 C	370/1000/2 C	0.02	3.2~8.0	[59]
NiCoP@S	776.5/5 C	578.1/800/2 C	0.044	2~10.2	[29]
NiO/Ni ₃ S ₂ /S	640/2 C	764/300/1 C	0.05	6	[60]
v-ZnTe/CoTe ₂ @NC/S	618.2/3 C	约730/500/1 C	0.022	5.4	[20]
MgNCN/ND-g-C ₃ N ₄	649.3/4 C	645.6/400/1 C	0.0836	1.2~5.1	[61]
La ₂ O ₃ -MXene@CNF/S	747.7/3 C	992.6/400/0.2 C	0.037	7~8	[62]
TiS ₂ /TiO ₂ @MXene	690/4 C	804/500/1 C	0.038	1.5~7.5	[63]

电子由 FeP 流向 Fe₃O₄，直至费米能级趋于一致 [图 2(a)]。在此过程中形成的内建电场驱动 LiPS 由 Fe₃O₄转移至异质界面，再进一步迁移至 FeP，实现了“捕获一定向迁移—转化”的连续过程。Yang 等人^[24]以三聚氰胺泡沫为骨架，将部分 TiO₂原位转化为 TiN，构筑了 TiO₂/TiN 异质结构修饰的碳泡沫[图 2(b)]。该结构不仅为 Li⁺和电子提供了互联的高导电骨架，还因 TiO₂与 TiN 间的电荷密度差异而在界面处形成电荷耗尽与积累效应，从而增强了电子转移能力，使其兼具优异的 LiPS 吸附与催化活性。Zhang 等人^[64]则将 V₂O₃/VN 异质结构嵌入多通道氮掺杂碳纳米纤维中，V₂O₃/VN 在费米能级附近表现出更连续和增强的电子态，其增强的金属性源于界面处电子由 VN 向 V₂O₃迁移所形成的内建电场[图 2(c)]。该电场驱动 LiPS 在 V₂O₃上优先吸附，并定向迁移至催化活性更高的 VN，实现了吸附与转化的高效协同。

在进一步提升导电性方面，引入过渡金属调控界面电子结构成为一种重要手段。Kong 等人^[66]在

MoN 中引入富电子特征的 Co，通过实验和理论计算发现，Co 与 MoN 的功函数差异显著(实验值分别为 3.85 eV 和 11.59 eV，计算值分别为 3.73 eV 和 11.47 eV)。该差异在界面处形成强内建电场，驱动电子自发由 Co 迁移至 MoN，从而有效优化了电子传输动力学并提高 Li⁺扩散效率。Ma 等人^[65]通过在碳纳米纤维中引入 Co-ZrO₂异质结构，实现了电子在 Co—O—Zr 键中的重新分布。差分电荷密度和电子局域化函数分析表明，电子在 O 和 Zr 附近富集，形成丰富的 Lewis 酸-碱位点[图 2(d)]：Lewis 酸位点有助于长链 LiPS 的吸附，而 Lewis 碱位点则促进短链 LiPS 的解吸和转化，从而在全反应过程中提供协同作用。Sun 等人^[67]通过在 Co₇Fe₃合金中引入 Co，制备了 Co₇Fe₃/Co 异质结构。Co 的引入有效调节了合金的 d 带中心，使其更接近费米能级，增强了对 LiPS 的吸附强度和催化能力。Zhao 等人^[68]开发的 Ni-MoC-NC 双位点催化剂进一步展示了异质界面的协同效应。研究发现，Ni-N₄单原子位点与 MoC 纳米团簇之间发生电子再分配，

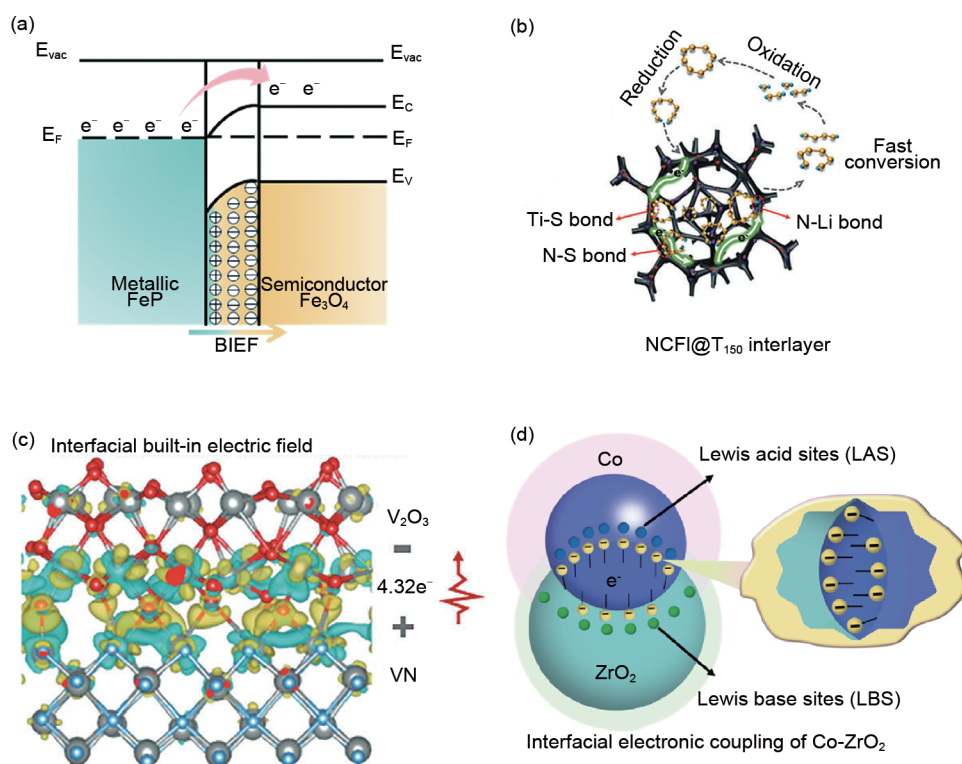


图2 异质结构构筑: (a) 接触前后能带结构示意图^[27]; (b) NCFI@T150 中间层示意图^[24]; (c) Janus V_2O_3/VN 异质结构中形成的差分电荷密度和内建界面电场^[64]; (d) 利用活性 Lewis 酸-碱位点对在 $Co-ZrO_2$ ND 异质结上吸附 LiPS^[65]

Fig. 2 Heterostructure construction: (a) Schematic diagram of band structures before and after contact^[27]; (b) Schematic diagram of the NCFI@T150 interlayer^[24]; (c) Differential charge density and built-in interfacial E-field formed in the Janus V_2O_3/VN heterostructure^[64]; (d) Illustration of using the active Lewis acid-base site pairs to adsorb LiPS at the $Co-ZrO_2$ ND heterojunctions^[65]

Bader 电荷分析显示 $Ni-N_4$ 基底获得约 1.3 个电子。这种强相互作用使 $Ni-N_4$ 位点能够高效催化短链 LiPS 的转化, 而 MoC 位点则优先促进长链 LiPS 的还原, 从而在整个硫氧化还原过程中实现高效的协同催化。

此外, 非金属催化体系^[69-71]在 LiPS 的极性吸附方面展现出独特优势, 并与过渡金属基催化剂具有良好的功能互补潜力。Li 等人^[61]报道了一种由氮缺陷石墨相氮化碳(ND-g- C_3N_4)与 MgNCN 构成的异质结构, 其中碳基组分的关键作用源于其引入的氮缺陷。脱氮过程导致氮原子数量减少, 使残余氮位的电子云密度显著提高, 形成强极性, 从而增强了对 LiPS 的化学吸附能力, 有效缓解了穿梭效应。Ma 等人^[72]在 WSYCS 材料中引入 N、O 杂原子, 其中“亲锂性”的吡咯氮可通过孤对电子与 LiPS 中的 Li^+ 发生强烈的路易斯酸碱相互作用, 实现高效化学吸附。同时, 掺杂的 N、O 原子因较高的电负性, 其孤对电子能够作为电子供体与 Li^+ 形成 $Li-N$ 或 $Li-O$

O 配位键, 从而通过路易斯酸碱作用和静电吸引共同抑制穿梭效应。

近年来, 异质结构催化剂的研究逐渐形成了较为系统的设计策略和材料体系。一方面, 研究多集中于过渡金属基化合物(如氧化物/硫化物、硫化物/硒化物等)的复合, 借助界面电荷转移与内建电场效应, 实现对 LiPS 吸附与转化的精准调控。另一方面, 在结构设计上, 常利用 MOF 衍生物或多孔碳骨架构筑三维导电网络和分级孔道, 这不仅显著提升了电子和离子传输效率, 还为硫物种的沉积和转化提供了充分的空间。此外, 多元异质结设计逐渐受到重视, 通过在界面处引入强耦合效应, 并结合缺陷工程(如阴离子掺杂与空位调控), 能够进一步优化能带结构和活性位点特性, 从而实现更高效的催化性能。

综上所述, 异质结构构筑依托于界面协同效应, 实现了对 LiPS 吸附与催化转化的双重优化。在不同转化阶段, 异质结构能够通过互补机制展现

出兼具强吸附能力和高催化活性的优势；同时，界面电子重分布与内建电场的引入有效改善了电子/离子传输动力学，为提升硫正极的整体性能提供了新的思路。将金属基异质结构与导电碳骨架、缺陷工程有机结合，已成为推动高性能 LSBs 催化剂发展的重要方向。

然而，LSBs 中的异质结研究仍面临多重挑战。首先，在能量密度与实用化层面，异质结结构本身的质量占比通常超过正极材料的 25%，其高比表面积会引发对电解液的过量需求，从而显著提高电池中非活性组分比例并降低整体能量密度；与此同时，大多数研究体系的硫负载量仍未达到实际应用所需水平。更为根本的挑战在于对其功能机制的理解仍不充分。例如，异质结与 LiPS 在循环过程中的动态相互作用机制，以及催化活性位点的演化与失活过程尚未明晰，亟需借助高时空分辨的原位表征技术揭示其动态反应本质。此外，对异质结核心“协同效应”的内在机理仍缺乏系统性认知。导电性、吸附性与催化活性等因素在整体电化学性能中的相对贡献尚未实现定量解析；界面电子结构对反应路径及中间体演化的调控机制仍不明确；异质结对 Li_2S 成核行为与沉积形貌的影响规律亦有待深入揭示。未来应结合多尺度理论计算与系统实验表征，构建跨尺度的结构-电子-反应关联模型，从电子结构层面揭示协同效应的本质，并实现对异质结设计的可预测与可调控化。只有解决上述关键科学问题，才能推动异质结催化技术真正实现从实验室探索向实际应用的跨越。

2 电子结构调控机制

2.1 能带与轨道调控

在 LSBs 催化剂设计中，能带结构的合理调控是增强 LiPS 吸附并加速其转化动力学的关键。其中，过渡金属的 d 带中心位置直接决定其对 LiPS 的吸附强度，而非金属阴离子的 p 带则在界面电荷分布和成键性质中发挥重要作用。此外，不同组分间 d 带与 p 带的相对位置及能带对齐方式，不仅影响界面内建电场的形成，还决定载流子的传输行为。因此，通过协同优化 d 带与 p 带的电子结构，构建兼具适宜吸附与催化平衡的活性界面，已成为提升硫正极反应效率的重要途径。

在过渡金属化合物中，LiPS 吸附通常伴随硫

3p 轨道与金属 3d 轨道杂化，形成成键轨道和反键轨道。当金属 3d 轨道中心上移时，费米能级以上的反键轨道电子填充数减少，体系能量降低，从而增强了 d-p 成键作用，最终提升金属位点对 LiPS 的吸附能力^[73][图 3(a)]。Shen 等人^[74]通过向 Ni_2P 中引入 Co，合成了 $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ 。Co 掺杂提升了 $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ 的 d 带中心，使 Ni—S 键缩短并增强结合强度；同时， Li_2S_4 在 $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ 上的端基 S—S 键反键轨道电子填充量高于 Ni_2P [图 3(b)]，降低了 S—S 键能，从而促进了后续转化反应。在此基础上，Shen 等人^[75]进一步利用 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 掺杂惰性基体 ZnS，通过调控过渡金属的 d 电子数实现了对 d 带中心的连续调控。 Mn^{2+} 由于 d 电子数最少，对 LiPS 表现出最强吸附，而随着 d 电子数增加(Fe、Co、Ni、Cu)，d 带中心逐渐远离费米能级，催化剂对 LiPS 的吸附逐步减弱。该研究揭示了 d 带中心与 LiPS 吸附强度之间的线性关系，证明了通过 d 带中心调控可实现对吸附强度的可控调节。此外，研究还发现催化活性与吸附强度之间呈现“火山型”关系，即适中的吸附强度($\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{S}$)能够兼顾 LiPS 吸附和转化动力学，展现出最佳的催化活性[图 3(c)]。旋转圆盘电极实验进一步表明，强吸附型催化剂(如 $\text{Mn}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{S}$)因 Li_2S 残留而易发生钝化，导致氧化反应能垒升高；而中等吸附强度的 $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{S}$ 能有效避免钝化，保持稳定的催化活性。Sun 等人^[76]则提出以 d 电荷作为未占据 d 轨道的电子结构描述符，并建立了吸附活化熵(ΔS°)与硫还原反应速率之间的“火山型”关系[图 3(d)]。实验表明，Pd/OMC(d 电荷=0.87 e)具有最高的吸附活化熵和周转频率($\text{TOF}=38 \text{ s}^{-1}$)，为预测不同过渡金属催化剂的硫还原活性提供了可量化的评价标准。

除 d 带中心外，高熵策略也为能带与轨道调控提供了新思路。Zhang 等人^[77]设计了高熵单原子催化剂(HESAC)，揭示了亚纳米尺度下非键合金属原子间的长程相互作用与熵变协同机制。HESAC 中多金属原子(Mn/Fe/Co/Ni/Cu)通过远程 d 轨道耦合诱导基底 π 电子重排，减少反键轨道占据，显著增强 LiPS 吸附。实验结果表明，该催化剂将 Li_2S 成核时间缩短至 181 s，并在 10 C 倍率下实现 3.4 mAh/cm^2 的面积比容量，较传统单原子催化剂提升约 40%。

相较于对金属阳离子 d 轨道的深入研究，阴离

子p轨道在LiPS转化中的作用也值得关注,研究表明,d-p能隙与界面电子传输及LiPS转化密切相关。Zhou等人^[78]基于Sabatier原理对 Co_3O_4 、CoP和 CoS_2 进行了对比研究。 Li_2S 扩散测试表明,CoP在三种钴基化合物中具有最低反应能垒和适中的吸附强度。进一步分析发现,CoP的p带中心相对于费米能级明显上移,缩小了Co 3d与阴离子2p轨道间的能隙。由于P对电子的束缚作用弱于S和O,导致成键态能量提高,同时成键与反键轨道之间的能隙减小[图3(e)]。该研究通过建立d-p能隙与LiPS转化动力学之间的定量关系,证实了非金属p带位置在调控界面电子传输中的关键作用。Hua等人^[79]则通过实验直接测量了p区金属硫化物(p-MS)中S的p电荷,并将其作为硫还原反应的描述符。结果显示,p电荷与吸附活化熵(ΔS°)及表观活化能(E_a)呈线性关系[图3(f)],且与p-sp杂化程度密切相关。其中 Bi_2S_3 的p电荷最高, Li_2S 沉积能垒最低,从而表现出优异的循环稳定性。Guo等人^[80]在碳布上制备了P掺杂 MoTe_2 (P-MoTe₂/CC),发现其p带中心相对于费米能级显著上移,缩小了d-p成键轨道的能隙,增强了阴离子杂化程度和价带电子贡献,从而加速了 $\text{S}_6^{2-}/\text{S}^{2-}$ 的氧化还原动力学。Kim等人^[81]则在金属纳米颗粒表面构建了超薄保护性催化层(PCL),并通过电子转移优化PCL中吡啶氮的p轨道能级。Bader电荷分析表明,金属向吡啶氮位点提供电子,降低其p带中心,使吡啶氮对LiPS的吸附增强,同时避免了过强吸附引起的表面钝化。引入Co-PCL的软包电池在20次循环后仍保持1027.9 mAh/g的容量,容量保持率达83.6%。

Shen等人^[82]提出了d-p带中心模型,并通过计算Fe与不同非金属元素(O、C、S、N)的p带中心,总结出规律: $\Delta p\text{-d}(\text{Fe}_3\text{C}) < \Delta p\text{-d}(\text{Fe}_3\text{O}_4) < \Delta p\text{-d}(\text{FeS}) < \Delta p\text{-d}(\text{Fe}_3\text{N})$,能隙越小,对应反应电压越低、倍率性能越优[图3(g)]。Yang等人^[83]制备了Fe-Co-Ni磷化物功能化的碳质纳米球,对比了不同材料的d-p能隙,发现金属磷化物的p带中心更接近费米能级,相比氧化物显著缩小了金属3d与非金属2p能带中心的能隙,从而加快了电子转移并促进LiPS转化。Zhao等人^[84]通过控温磷化合成了FeP/Fe₂P异质结构,两者作为n型半导体,在接触后因费米能级差异发生载流子迁移。以 FeP_{1-x} 为模型,其d-p带中心差值仅为0.62 eV,低于 Fe_2P

(0.81 eV)和FeP(0.93 eV)。差分电荷密度分析显示, FeP_{1-x} 中Fe—S键周围电子积累更多,说明较小的d-p带差距能够显著提升催化活性。

综上所述,能带与轨道调控通过调节过渡金属的d带中心与非金属阴离子的p带位置,有效改变了催化剂对LiPS的吸附强度、成键性质及界面电荷转移行为。研究表明,d带中心上移可增强金属-硫之间的耦合作用,提升对长链LiPS的吸附与断键能力;而对p带的合理调控则能够缩小d-p能隙,促进电子传输并加快短链LiPS的转化动力学。同时,高熵策略与多组元协同效应进一步拓展了能带工程的调控空间,为构建兼具强吸附与高催化活性的活性界面提供了新的思路。这些成果充分说明,能带与轨道调控不仅是理解界面电子作用的重要理论框架,也是实现高效硫正极催化的核心设计途径。

2.2 电子态优化

在LiPS转化过程中,催化剂表面费米能级附近的电子态会与LiPS的分子轨道发生杂化,形成成键与反键轨道。当活性位点的电子能够转移并填充至LiPS端基S—S键的反键轨道时,该键的强度会被削弱,从而降低断裂与转化所需的活化能垒,加速反应动力学。因此,提升费米能级附近的态密度并优化电子排布,是增强催化剂吸附能力与催化活性的关键途径。

Shen等人^[85]制备了 $\text{CF}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 和 $\text{CF}/\text{FeP}@\text{C}$ 催化剂,并通过第一性原理计算揭示了性能差异的根源在于FeP中p带上移,显著增加了费米能级处的电子态密度[图3(h)],从而增强了对 Li_2S_4 的吸附能力。Sun等人^[86]则设计了含磷空位的CoP(CoP-Vp),该结构具有较低的Co—P配位数,且空位多以团簇形式存在。计算结果表明,在CoP-Vp-LiPS体系中,费米能级附近电子态密度明显增加[图3(i)],表现出更强的电子转移能力和更高的催化活性。

Tian等人^[87]构建了功能化隔膜 $\text{MX}@\text{WSSe}/\text{PP}$,其中MX与WSSe通过Ti—O—Se化学键形成稳定的电子传输通道,并有效改变了电荷分布中心。MX作为高导电基底促进电子快速迁移,而Ti—O—Se键进一步优化了S/Se原子的局域电子态填充。不同化学环境下的S/Se原子排布调控了表面电荷密度及其与LiPS轨道的重叠程度,使

Li_2S 的沉积模式由二维平面转变为三维结构, 从而加速了 LiPS 的转化过程。

You 等人^[88]将 Co 单原子负载在石墨相氮化碳基底上制得 Co-GCN。DFT 计算表明, Co 3d 轨道分裂为 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 $d_{xz/yz}$ (二重简并)、 $d_{x^2-y^2}$ 四种状态, 能隙显著减小, 从而提升了 Co-GCN 的氧化还原活性。态密度分析显示, Co 在费米能级附近的贡献显著增强, 提升了 Co- N_4 位点的电子受体/供体能力。强烈的 d-p 轨道耦合进一步降低了 LiPS 转化的反应能垒, 使其表现出优异的催化性能。在 Co-GCN 电池中, 完全充电后, XPS 光谱中代表 Li_2S 的信号完全消失, 同时出现了 S_8 的特征峰, 表明 Li_2S 被完全且可逆地氧化为 S_8 , 实现了活性物质的高效再生。相比之下, 在纯 GCN 电池中, 即使充电至更高电压, XPS 谱图中仍可观察到明显的 Li_2S 残留, 说明其催化活性不足以驱动 Li_2S 的完全氧化。上述性能差异归因于钴-氮配位结构的独特电子效应: 当过渡金属与氮形成配位键时, HOMO 能级下降, 有效抑制了硫物种的表面钝化。

Li 等人^[89]在碳纳米管上构建了缺电子的 Co SACs。一维聚甲酰胺分子因 p- π 共轭强度较弱, 其 LUMO 能级低于类卟啉结构, 从而诱导电子由 Co 原子转移至有机分子的空 LUMO(π^*) 轨道, 使 Co 活性位点呈现缺电子状态。该缺电子位点作为路易斯酸, 能够更强烈地吸附路易斯碱性质的 LiPS, 并显著加速不同硫物种的转化。

综上, 电子态优化通过提升费米能级附近的态密度和重构局域电子分布, 有效促进了催化剂与 LiPS 之间的电荷转移, 加速了端基 S—S 键的活化与断裂过程。缺陷和异质结构设计可在成键与反键轨道之间实现合理的电子占据调控, 而高导电性载体则进一步改善载流子输运效率, 推动了从体相到界面电荷迁移的协同作用。

2.3 自旋态调节

在 LSBs 催化剂的电子结构调控中, 金属中心的配位环境(包括配体类型、配位数和局部对称性)对其自旋态具有决定性影响。自旋态变化会引起电子自旋极化, 从而显著影响催化剂的电荷分布与轨道占据情况。自旋极化不仅能够改变中间产物的吸附构型, 还能优化反应路径的能垒, 进而直接调控 LiPS 的转化选择性与催化效率。因此, 阐明自旋态与催化性能之间的内在联系, 并通过理性设计实

现对自旋态的精准操纵, 已成为提升硫正极反应动力学与循环稳定性的前沿方向。

Yu 等人^[90]在 CoSe 纳米片中引入 Co 空位, 诱导 Co 的 3d 电子由低自旋态向高自旋态转变[图 4(a)]。高自旋态提高了未配对电子比例, 使吸附态 LiPS(如 Li_2S_4) 的 LUMO 能级降低、带隙缩小, 从而更易发生电子转移并提升反应活性。Zhou 等人^[91]在非晶态 ZnAl_2O_4 中引入氧空位, 使 Zn 四面体位点暴露并呈现单向高自旋态, 能够高效捕获 LiPS 并形成自旋耦合轨道[图 4(b)]。在此过程中, 更多 LiPS 的反键轨道被电子填充, 削弱了端基 S—S 键, 结合非晶材料的各向同性离子迁移通道, 显著提升了吸附与转化效率。Zhang 等人^[92]以 Co-MoS₂ 为模型研究杂原子掺杂效应, 发现 Co 取代 Mo 后破坏了 MoS₂ 的电子对称性, 诱导自旋极化电子产生。当吸附 Li_2S_4 时, Co 向晶格 S 转移电子, 形成部分填充轨道, 有利于自旋向上的电子进入反键轨道 π^* , 促进 S—S 键断裂并加速转化[图 4(h)]。

异质结构设计同样是调控自旋态的有效手段。Huang 等人^[10]构建了 $\text{NiS}_2/\text{NiSe}_2$ 异质结构并封装于氮掺杂碳基体中, 异质界面诱导 Ni^{3+} 轨道自旋分裂, 使其由低自旋向高自旋态转变。吸附 Li_2S_4 后, $\text{NiS}_2/\text{NiSe}_2$ 表现出更强的自旋电子相互作用和电子转移能力, 从而增强了界面结合力[图 4(c)]。Wang 等人^[28]设计的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeP}@C$ 异质结构也表现出类似效应, 其界面诱导轨道自旋分裂, 使电子从低自旋态跃迁至高自旋态, 3d 轨道中保留更多未配对电子, 从而提升了电荷传输速率并加快 LiPS 转化[图 4(d)]。

通过调控单原子配位环境也能实现对自旋态的精准调节。Li 等人^[93]利用弱场配体 F 制备 CoF_2 , 使 Co^{2+} 呈高自旋态($t_{2g}^5 e_g^2$, 含三个未配对电子), 而在强场配体 O 作用下, Co^{2+} 则为低自旋态($t_{2g}^6 e_g^1$, 仅一个未配对电子)[图 4(e)]。相比之下, CoF_2 的 d 带中心(-1.279 eV)更接近费米能级, 从而增强了对 LiPS 的吸附能力。Lv 等人^[94]在羧基石墨烯上原位锚定六方钴有机骨架, 构建出不对称的 O—Co— N_4 配位环境[图 4(f)]。该结构诱导 Co 3d 轨道自旋极化, 使其由低自旋态转变为高自旋态, 从而提升了轨道杂化能力和电子活性。Chen 等人^[95]则通过将 FePc 共价键合至 CuO, 构建 Fe- N_4O 位点, 改变了 Fe 的配位场, 使 d_{xz}/d_{yz} 轨道进入离域状态并提升能

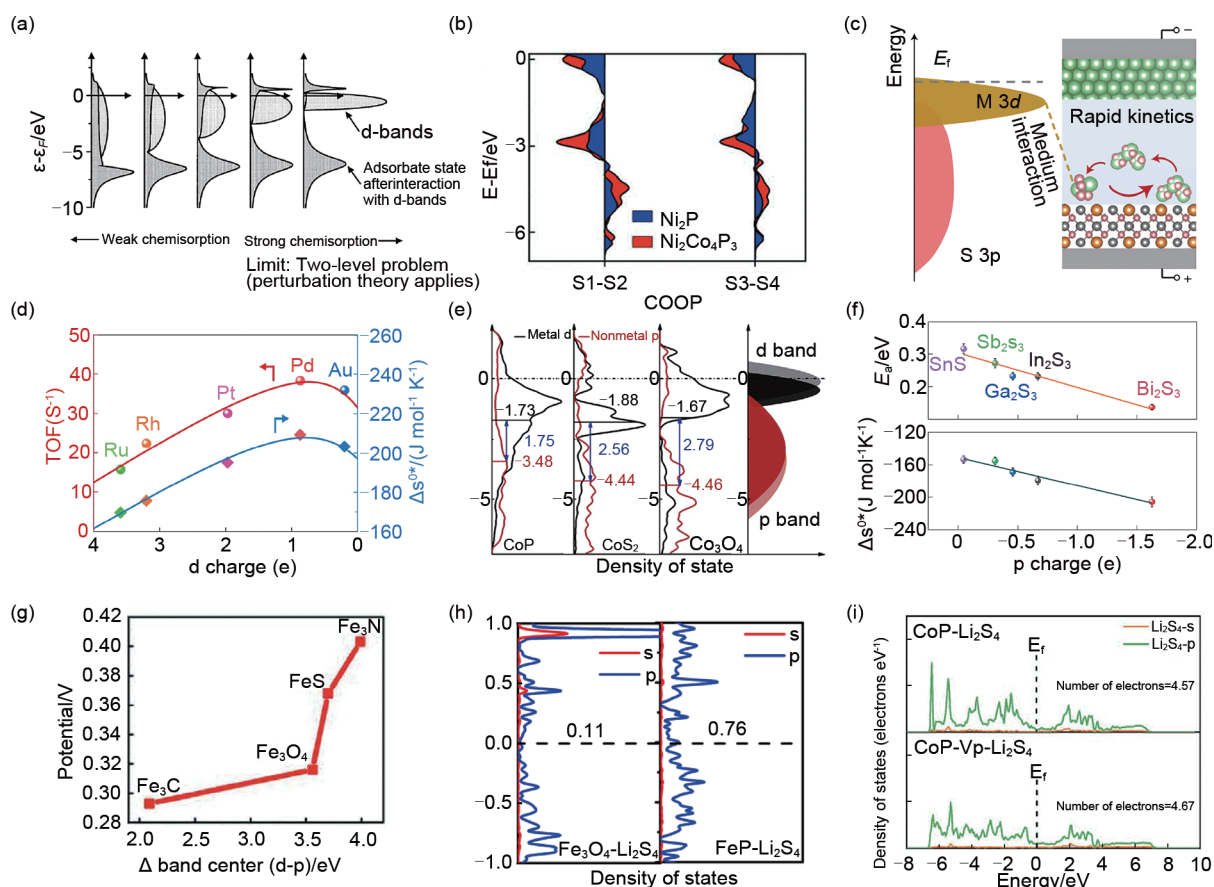


图3 (a) d带中心位置与吸附能力的关系^[73]; (b) Li_2S_4 吸附在 Ni_2P 和 $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ 上的S1—S2和S3—S4键的COOP图^[74]; (c) LiPS 与催化剂的中等相互作用的示意图^[75]; (d) d电荷描述符^[76]; (e) 分别对 CoP 、 CoS_2 和 Co_3O_4 中阴离子的p带和Co的d带进行态密度分析^[78]; (f) p charge描述符^[79]; (g) d-p带中心能量差与 Li_2S_4 反应电压之间的关系^[82]; (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)\text{-Li}_2\text{S}_4$ 和 $\text{FeP}(211)\text{-Li}_2\text{S}_4$ 体系中 Li_2S_4 的s带和p带的态密度分析^[85]; (i) $\text{CoP-Li}_2\text{S}_4$ 和 $\text{CoP-V}_p\text{-Li}_2\text{S}_4$ 体系中 Li_2S_4 的s带和p带的态密度^[86]

Fig. 3 (a) The relationship between the d-band center and the adsorption capacity^[73]; (b) COOP diagram of the S1—S2 and S3—S4 bonds of Li_2S_4 adsorbed on Ni_2P and $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ ^[74]; (c) Schematic illustration of medium interactions of polysulfides with catalysts^[75]; (d) Descriptor of d charge^[76]; (e) Density of states analysis of the p bands of anions and the d band of Co in CoP , CoS_2 , and Co_3O_4 , respectively^[78]; (f) Descriptor of p charge^[79]; (g) the relationship of $\Delta\text{band center (d-p)}$ and reaction voltage of Li_2S_4 ^[82]; (h) density of states analysis of s bands and p bands of Li_2S_4 in $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)\text{-Li}_2\text{S}_4$ and $\text{FeP}(211)\text{-Li}_2\text{S}_4$ systems^[85]; (i) DOS of s and p bands of Li_2S_4 in $\text{CoP-Li}_2\text{S}_4$ and $\text{CoP-V}_p\text{-Li}_2\text{S}_4$ systems^[86]

级, 诱导Fe自旋态由中自旋为低自旋[图4(g)]。该构型显著增强了Fe与 Li_2S_4 的相互作用, 并降低了反应能垒。

综上所述, 自旋态调控已成为提升LSBs催化性能的重要策略。研究表明, 通过引入空位、构建不对称配位环境、设计异质界面以及实施元素掺杂等方法, 可以有效操纵金属中心(如Co、Fe、Ni等)的自旋态, 诱导更高的自旋极化程度, 进而增强LIPS的吸附与转化能力。

3 先进原位表征技术

3.1 原位XAS表征

原位XAS技术是通过测量材料对特定能量X射线的吸收系数, 探测特定元素周围的化学环境^[90][图5(a)]。基于内层电子吸收X射线的光电效应, 当入射X射线光子能量等于某元素内层电子(如K层或L层)的电离能(吸收边)时, 吸收系数骤增。X射线吸收谱又分为X射线吸收近边结构(XANES, near-edge X-ray absorption fine structure)和拓展

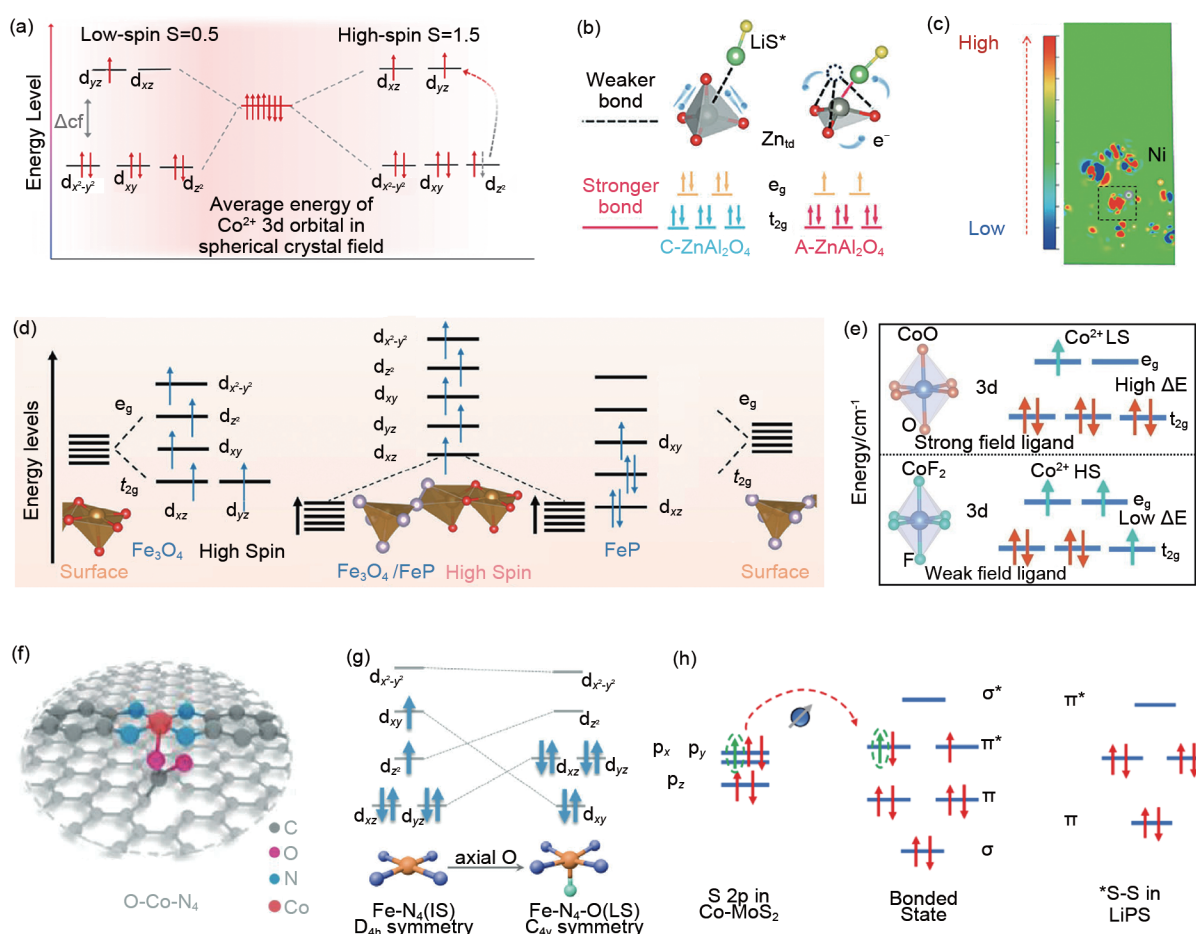


图4 自旋诱导活跃电子态: (a) Co^{2+} 中电子自旋-轨道构型示意图^[90]; (b) 自旋状态影响吸附的示意图^[91]; (c) $\text{NiS}_2/\text{NiSe}_2$ 吸附 Li_2S_4 后的自旋密度; (d) 八面体和五配位金字塔的d轨道分裂图和能级图^[28]; (e) Co -3d轨道电子排列的示意图表示^[93]; (f) Co -HTP/CG中 Co 的配位环境^[94]; (g) Fe 的3d轨道排列^[95]; (h) LiPS中 $\text{S}-\text{S}^*$ 成键轨道与 $\text{Co}-\text{MoS}_2$ 中晶格硫的2p轨道相互作用的示意图^[92]

Fig. 4 Spin induces active electronic states: (a) Schematic diagram of electron spin-orbit configuration in Co^{2+} ^[90]; (b) Schematic diagram of the spin state affecting adsorption^[91]; (c) Spin density of $\text{NiS}_2/\text{NiSe}_2$ after the adsorption of Li_2S_4 ; (d) Diagrams of d-orbitals splitting and energy levels for the octahedron and five-coordinate pyramid^[28]; (e) Schematic representation of Co-3d orbital electron arrangement^[93]; (f) Coordination environment of Co in Co-HTP/CG^[94]; (g) 3d orbital arrangement of Fe^[95]; (h) Schematic representation of the interaction between the $\text{S}-\text{S}^*$ bonding orbitals in LiPS and the 2p orbital of the lattice sulfur in $\text{Co}-\text{MoS}_2$ ^[92]

X射线吸收精细结构(EXAFS, extended X-ray absorption fine structure)^[97][图5(b)], XANES是吸收边附近 ± 50 eV区域,反映电子跃迁至未占据态的过程,可确定元素的氧化态、配位对称性和电子结构。EXAFS是吸收边后高能区(50~1000 eV),光电子被邻近原子散射产生干涉振荡,通过傅里叶变换获得配位原子种类、数量、距离及无序度。

在LSBs的应用中,通常涉及对LiPS的转化过程的X射线吸收谱分析,较少的有对催化剂进吸收谱测试。Xu等人^[98]系统地研究了Co-SAs/NC对LSBs氧化还原过程的催化作用。在对S的K边进

行原位X射线吸收测试时,将电化学和XAS特征关联起来[图5(c)],代表 S_8 转换为LiPS的B峰,在两个放电平台的中间区域(约2.25 V)达到最大强度,随后强度单调下降至放电结束。对未添加催化剂的LSBs进行测试时,B峰最大值则出现在第二放电平台之初,随着放电的进行,峰强度先缓慢下降后以较大斜率下降,表现出LiPS分两步转化减少。因此研究人员的Co-SAs/NC呈现出的近线性减少,可以推测是由于长链和中长链LiPS同时变化所造成。研究者在对Co-SAs/NC进行原位吸收谱测试时发现,放电开始时,Co-S配位键信号很弱,随

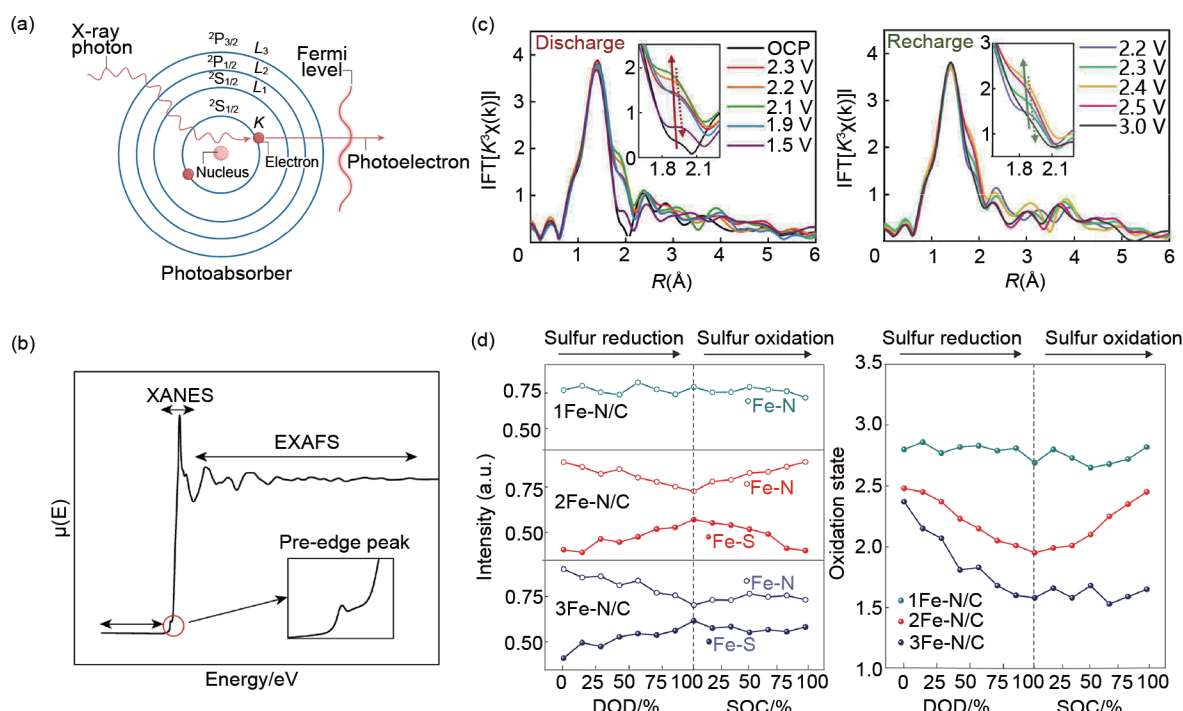


图5 (a) X射线吸收谱过程^[96]; (b) XAS示意图, 包括XANES和EXAFS区域^[97]; (c) 在Li-S电池中对Co-SAs/NC放电和充电至不同的电化学状态进行了 k^3 -加权FT-EXAFS谱^[98]; (d) 基于XANES光谱研究了1Fe-N/C、2Fe-N/C和3Fe-N/C中Fe原子的局域配位和氧化态的演化^[99]

Fig. 5 (a) Processes in X-ray absorption spectroscopy^[96]; (b) Schematic of XAS including the pre-edge, XANES, and EXAFS regions^[97]; (c) Operando k^3 -weighted FT-EXAFS spectra of Co-SAs/NC discharged and recharged to different electrochemical states in a Li-S battery^[98]; (d) Evolution of the local coordination and oxidation states of the Fe atoms in 1Fe-N/C, 2Fe-N/C, and 3Fe-N/C based on XANES spectra^[99]

后在 S_8 向LiPS还原过程中逐渐增加, 在2.1 V处达到最大值, 推测为Co与LiPS之间的强相互作用相关。在LiPS向 Li_2S 转化过程中, Co—S配位键的信号又逐渐降低。在充电过程中有类似现象, Co—S峰随着 Li_2S 向LiPS的转化而增强, 当LiPS进一步氧化为 S_8 时, Co—S峰强度减小。因此在Co—S配位演变过程中, LiPS更倾向于与Co原子配位。

Cai等人^[99]向催化剂金属中心添加不同数量的Fe原子, 得到了SRR催化活性与活性位点Fe原子数目之间的火山型关系。通过使用EXAFS来研究1Fe-N/C、2Fe-N/C和3Fe-N/C中Fe局部配位环境在充放电过程中的变化情况[图5(d)], 其中2Fe-N/C的Fe-S配位信号在放电最初很弱, 随着放电深度达到25%, 在第二个电压平台(2.1 V时), 配位信号逐渐增加, 直到放电结束达到最大值, 与此同时Fe-N信号逐渐降低。在充电过程中, 随着 Li_2S 氧化为 S_8 , Fe-S配位信号逐渐降低, 而Fe-N信号逐渐增加。这意味着2Fe-N/C对于LiPS中间体有

良好的吸附和解吸的能力。然而对于1Fe-N/C在充放电测试过程中显示出一致的Fe-N配位信号。对于3Fe-N/C, 随着充电的进行, Fe-S配位信号在放电深度13%时开始急剧上升, 表明其对LiPS具有较强的吸附能力。在充电过程中, Fe-S配位信号仍然保持一致, 说明Fe位点对硫化物(可能是 Li_2S)有较强的吸附。同时表明3Fe-N/C过强的吸附能力阻碍了SRR过程。

除用于解析催化剂的局域电子结构与配位环境外, 原位XANES更强大的优势在于能够动态追踪电池运行过程中硫正极的相转化路径, 并对不同硫物种进行半定量甚至定量解析。Yu等人^[100]在碳酸丙烯酯电解液体系中, 通过对S的K边原位XANES研究, 深入揭示了硫物种的催化还原机制。通过对不同荷电状态下光谱特征的解构, 该研究实现了对关键硫物种的精准识别: 2472.6 eV归属于 S_8 的特征吸收; 2470.8 eV处的“前肩峰”对应于可溶性LiPS(Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$); 而2473.6 eV与2476.6 eV处的双峰则明确指认为最终还原产物 Li_2S 。尤为重要

的是,该工作进一步通过光谱演化过程实现了对关键反应阶段的半定量解析:在首次放电至2.0 V过程中,主导信号源于电解液分解;而在随后的电化学循环中,XANES证实了LiPS与 Li_2S 之间的可逆相互转化特征,表明在该碳基宿主中实现了正常的硫氧化还原路径。作为对比,在不含氮官能团的电极材料中,XANES在2474.1 eV处出现归属于C-S物种的新峰,直接证明了不可逆副产物的生成,从光谱层面解释了其电化学性能的快速衰退。该系统展现了原位XANES在解析硫氧化还原主/副反应路径、辨识关键中间体以及评估反应可逆性方面的独特优势,为揭示硫物种转化机制提供了强有力的谱学依据。

原位XAS技术能够在LSBs反应过程中精准探测元素的氧化态变化、局域结构信息以及化学环境演变,尤其适用于研究电池中硫物种转化过程中的价态变化和配位结构变化。与其他测试手段相比,原位XAS能够直接从原子尺度揭示反应机制,具有无损、高灵敏性和元素选择性的突出优势。在对LiPS转化进行X射线吸收谱研究的同时,也应该注重催化剂在充放电过程中,活性位点配位环境的变化情况,以更好地理解催化剂的作用机理。然而,其空间分辨率有限,难以实现对非均匀电极内部复杂结构的高空间分辨成像。未来可结合高空间分辨率技术,如X射线显微技术(X-ray microscopy),进一步提高原位XAS的空间解析能力,深入探讨电极内部结构与反应动力学的关系。

3.2 原位XRD表征

原位XRD基于布拉格定律: $n\lambda=2d\sin\theta$,其中 n 为衍射级数, λ 为X射线波长, d 为晶面间距, θ 为入射角^[101][图6(a)]。X射线入射晶体时,特定角度满足相干增强条件,形成衍射峰。通过分析衍射峰的强度、位置和形态变化,能够获得材料晶体结构、晶相转变及物相组成的实时信息。在使用非原位X射线衍射时,可能破坏原有的组成。

Nelson等人^[107]使用原位X射线衍射研究发现,在放电循环过程中没有形成晶体 Li_2S ,与之前的非原位X射线衍射结果相矛盾。由此强调了对LSBs进行原位表征的重要性。在循环过程中产生的其他还原或者氧化物处于液态,通常情况下在XRD中无法被检测到,Conder等人^[102]创新性地利用XRD技术结合玻璃纤维隔膜的吸附效应,首次揭示了

LSBs循环中传统认为“不可见”的液态LiPS的动态演化过程[图6(b)]。实验表明,在放电(锂化)过程中, $\alpha\text{-S}_8$ 的消失伴随两个新型宽峰(25.56° 和 28.32°)的出现,推测为长链LiPS(如 $\text{Li}_2\text{S}_8/\text{Li}_2\text{S}_6$)与玻璃纤维表面形成有序吸附层所致;随反应进行, Li_2S 在放电末期生成,而充电(脱锂)时 Li_2S 逐渐消失并伴随 $\beta\text{-S}_8$ 的再生。此发现不仅证实了LiPS的液相中间态可通过界面吸附实现XRD检测,还了解析LSBs复杂反应路径提供了关键实验依据。Luo等人^[103]利用LiPS与其他物质的相互作用,在原位X射线衍射中观察到, $25^\circ\sim 26^\circ$ 处形成新的、但较宽的峰,归因于硫还原的长链LiPS[图6(c)]。随后LiPS峰强度逐渐下降形成短链LiPS。在放电结束时,检测到具有 VS_4 的电池LiPS含量最低,清楚地表明 VS_4 对LiPS的化学锚定和催化作用。在充电结束时, VS_4 电池的 S_8 峰强度相较于放电开始时大大降低,说明分布均匀的 VS_4 纳米颗粒有效地吸附了LiPS,然后在后面的转化过程中,重新分布成更小的颗粒。Wang等人^[108]通过硼化合成了球形超结构 HfB_2 ,对其进行原位X射线衍射时观察到,放电初始阶段有明显的 S_8 衍射峰,随着放电的进行,在低压平台初期, S_8 信号完全消失,对比样品rGO基电极则溶解缓慢。 HfB_2 基电极在充放电过程中, Li_2S 峰也呈现出先增加后可逆减少的趋势。

原位XRD技术可实时追踪LSBs工作过程中晶体相的形成和演变,特别适用于监测电池材料的晶型变化、相转变过程及电极膨胀等结构演变。与其他原位技术相比,原位XRD能直接揭示晶体结构信息,定量准确且可靠性高。然而,它对非晶态硫化物和非晶质中间产物的识别能力不足,难以获得分子水平的精细信息。未来的发展趋势是结合原位光谱学或电子显微技术,更全面地了解晶态和非晶态物种的协同转化过程。

3.3 原位Raman表征

原位Raman是利用激光作为光源,入射光与样品分子相互作用时会产生拉曼散射光,散射光频率相对于入射光频率的变化反映了物质内部分子振动模式的信息^[104][图6(d)]。通过分析这些特定频率的变化,可以确定物质的分子结构、相态及组成变化。拉曼效应源于光子与分子振动/转动模式的非弹性散射。入射光(频率 ν_0)与分子作用后,频率变化($\Delta\nu$)对应分子振动能级差,形成拉曼位移谱。拉

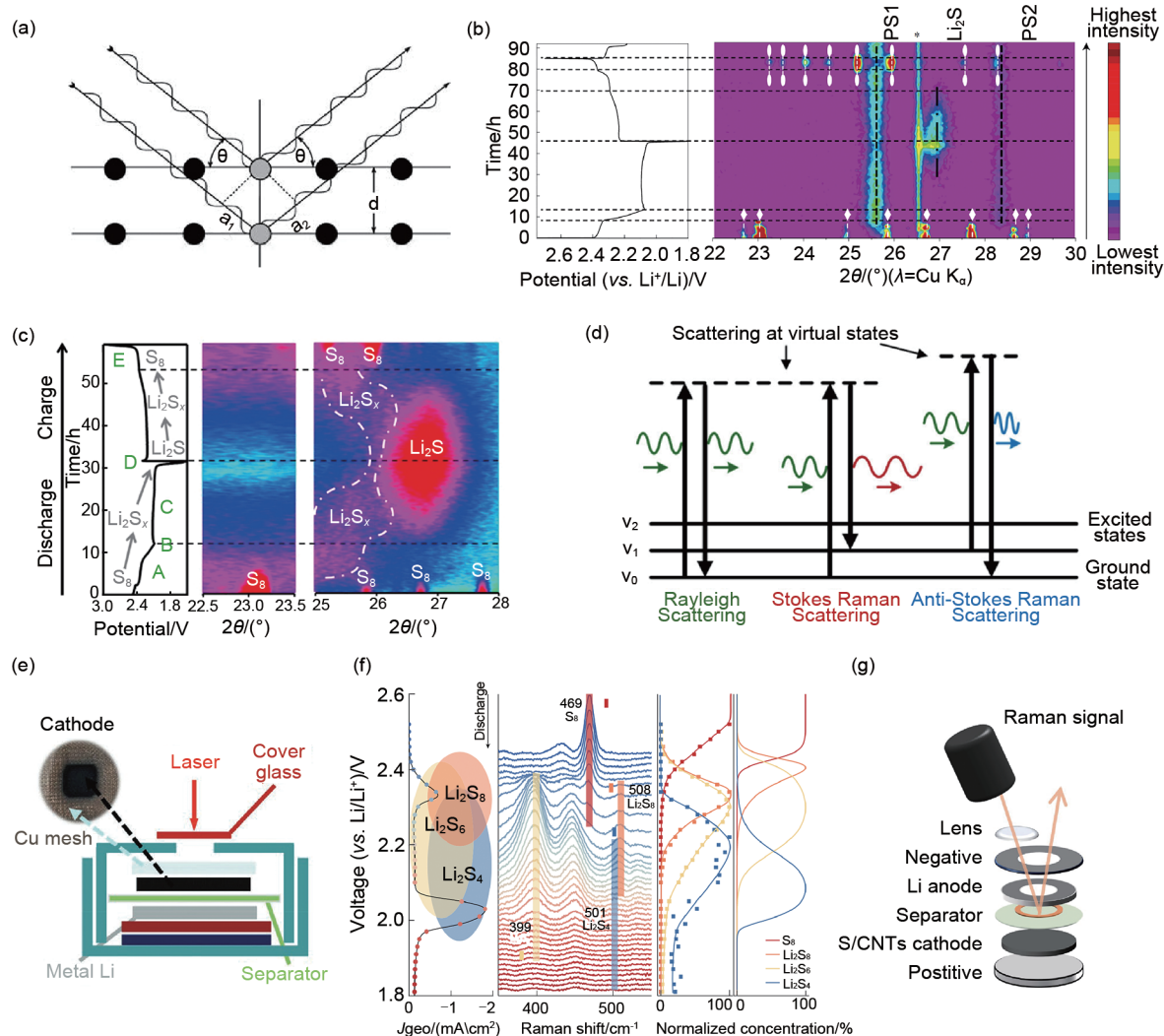


图6 (a) 布拉格定律的几何推导^[101]; (b) 以 SiO_2 为电解液添加剂的Li-S电池的XRD测试^[102]; (c) 添加了 VS_4 的Li-S电池第一圈充放电曲线的原位XRD图^[103]; (d) v_0 表示振动基态, v_1 和 v_2 表示振动激发态。如果最终状态高于或低于初始状态, 则发射的光子将移动到较低或较高的频率, 分别称为斯托克斯拉曼散射或反斯托克斯拉曼散射^[104]; (e) 阴极侧原位拉曼的原理图^[105]; (f) 不同充电/放电时间的拉曼光谱, 以及Li-S电池GCD曲线^[105]; (g) 阳极侧原位拉曼检测的示意图^[106]

Fig. 6 (a) Geometric derivation of Bragg's law^[101]; (b) Operando XRD measurements of a Li-S cell using SiO_2 as electrolyte additive^[102]; (c) *In-situ* XRD pattern of the first cycle charge and discharge curve of Li-S battery with VS_4 added^[103]; (d) v_0 represents the vibrational ground state, v_1 and v_2 represent vibrational excited states. If the final state is higher or lower than the initial state, the emitted photon will shift to a lower or higher frequency, which is called Stokes Raman scattering or antiStokes Raman scattering^[104]; (e) Schematic diagram of cathode-side *in-situ* Raman^[105]; (f) Raman spectra at different charge/discharge times, with the Li-S battery GCD profile^[105]; (g) Schematic diagram of *in-situ* Raman detection on the anode side^[106]

曼光谱提供化学键振动信息, 尤其适用于非极性键(如S—S、C—C)。该技术具有实时监测功能, 能够有效记录材料动态过程, 如相变、界面反应以及反应中间物的生成和转化。

通过对分子振动的分析, 原位拉曼光谱可以实时表征实际反应条件下的LiPS转化过程。Geng等人^[105]通过合成六方双锥晶体(HBC)的MIL-96-Al,

研究不同晶面对LiPS的吸附能力。研究者通过对HBC-0.78-S为正极材料的LSBs进行原位拉曼光谱分析[图6(e)], 在放电初期检测到三个较强的 S_8 分子特征峰, 当放电到2.0 V时逐渐消失, 说明 S_8 逐渐向LiPS转化。充电阶段至2.3 V时, S_8 特征峰再次出现, 表现出可逆的充放电过程。Liu等人^[109]通过原位拉曼光谱技术结合理论计算, 系统揭示了

LSBs 放电过程中 LiPS 的动态演变路径。验证了硫还原反应分子路径 $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow 2Li_2S_4 (Li_2S_8 + Li_2S_4 \rightleftharpoons 2Li_2S_6) \rightarrow 8Li_2S$ 。在 2.44 V 电位下, $S_8 (469\text{ cm}^{-1})$ 经电化学还原生成 $Li_2S_8 (508\text{ cm}^{-1})$, 随后通过歧化反应 ($Li_2S_8 + Li_2S_4 \rightleftharpoons 2Li_2S_6$) 形成 $Li_2S_6 (399\text{ cm}^{-1})$ 和 $Li_2S_4 (501\text{ cm}^{-1})$ 。值得注意的是, Li_2S_6 作为主要中间体(最大浓度占比达 5.5)贯穿放电中期, 与 Li_2S_8/Li_2S_4 动态平衡[图 6(f)]。Zhou 等人^[106]利用原位拉曼从锂阳极侧对 LiPS 进行分析[图 6(g)], 对比了未修饰隔膜和使用 $Sm-N_3C_3$ 修饰的隔膜对 LiPS 的影响。使用未修饰隔膜的电池, S_4^{2-} 、 S_5^{2-} 、 S_6^{2-} 和 S_8^{2-} 典型峰在充放电过程中持续存在。 $Sm-N_3C_3$ 隔膜则对 LiPS 有更明显的抑制作用, 显示出微弱的 LiPS 信号。

原位拉曼光谱在探测 LSBs 反应过程中化学键变化和 LiPS 物种演化方面具有独特优势, 尤其适用于研究非晶态和分子水平物种转化, 具有操作简

单、无损且实时响应迅速的特点。然而, 其检测深度有限, 难以深入电极内部, 且容易受到荧光背景干扰。未来可发展表面增强拉曼光谱或共振拉曼光谱技术, 以提高拉曼信号强度及检测灵敏度, 并结合电化学显微镜技术, 提升空间解析度。

3.4 原位 TEM 表征

原位 TEM 是一种高空间分辨率的显微技术。高能电子束(80~300 keV)穿透薄样品, 与原子核/电子云作用, 产生弹性散射和非弹性散射^[110][图 7(a)]。通过电磁透镜聚焦散射电子, 形成明场/暗场像或衍射花样。通过分析电子与物质相互作用后的信号, 可以获得材料微观结构信息。原位 TEM 的核心优势在于能够实时地观察材料在外部刺激(如电化学充放电、电场、热场、机械应力等)作用下的动态结构变化和反应过程。这使研究人员能够在原子尺度上揭示材料内部反应机制与结构演变。

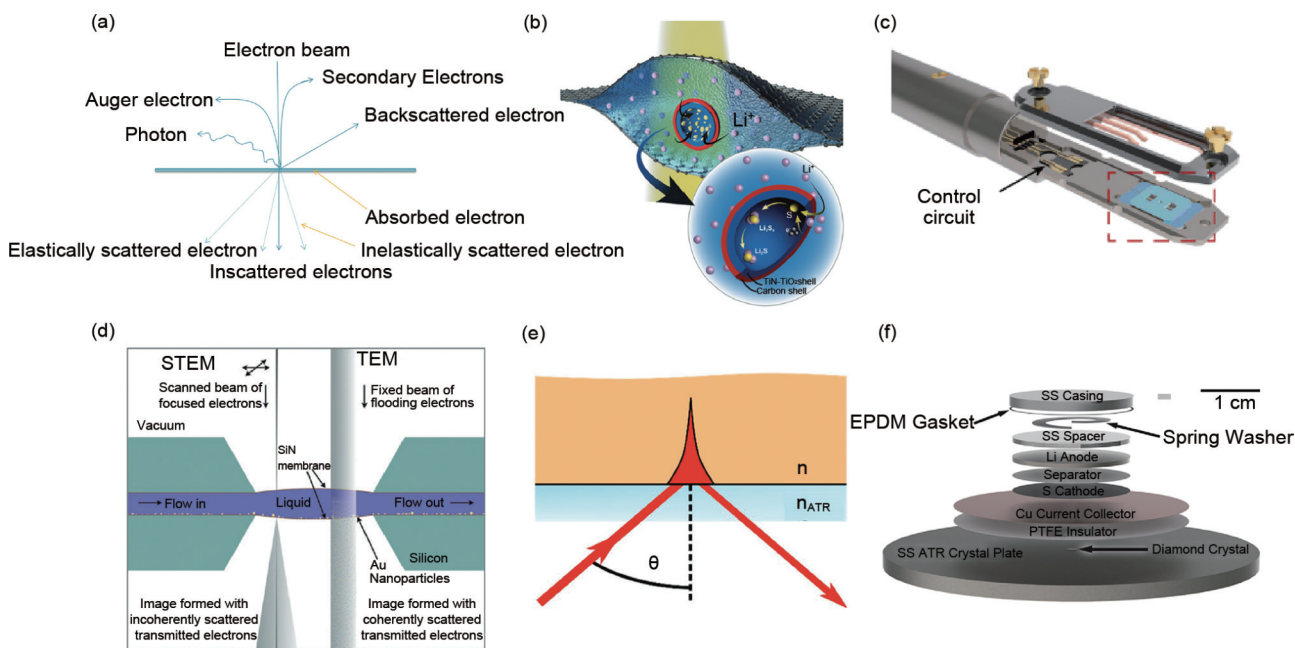


图 7 (a) 透射电子显微镜的基本原理^[110]; (b) C/TiO₂-TiN/S 原位液相 TEM 观察^[111]; (c) 液室 EC-TEM 的构型^[112]; (d) 位于微流体单元光束出口膜窗口上的金纳米粒子的液体 STEM 和 TEM 成像示意图^[113]; (e) 倏逝红外光波示意图^[114]; (f) 原位 ATR-FTIR 电化学池示意图^[115]

Fig. 7 (a) Basic principle of Transmission Electron Microscopy^[110]; (b) *In situ* liquid TEM observation of C/TiO₂-TiN/S^[111]; (c) Configuration of liquid-cell EC-TEM^[112]; (d) Schematic representation of liquid STEM and TEM imaging of gold nanoparticles located on the beam exit membrane window of a microfluidic cell^[113]; (e) Schematic diagram of evanescent infrared light waves^[114]; (f) Schematic representation of the in operando ATR-FTIR spectroelectrochemical cell^[115]

然而, 硫基工作电极和 Li₂O/Li 基对电极组成的固态电池模型, 难以真实反映液体 LiPS 向硫化锂的转变。Xu 等人^[111]制备了一种内极性壁的硫复合

阴极(C/TiO₂-TiN/S), 并且利用电子束作为驱动力[图 7(b)], 通过触发硫颗粒的化学还原, 首次实现了液相原位 TEM 技术观察到硫化锂在设计主体上

的成核和生长。证实极性宿主(如 TiO_2 -TiN)通过强化学吸附(Li_2S_4 吸附能 -5.63 eV)实现 LiPS 的有效锚定, 诱导硫化锂瞬时成核(30 秒内粒径分布偏差仅 7.3%)并遵循扩散控制($D \approx 3 \times 10^{-18}\text{ m}^2/\text{s}$)向反应限制的动力学转变。研究者创新设计的中空结构, 内层极性材料促进固-液转化反应, 外层导电碳抑制 LiPS 扩散。在高硫负载($8\text{ mg}/\text{cm}^2$)和贫电解液($6.8\text{ mL}/\text{g}$)条件下获得了优异的能量密度($4.3\text{ mAh}/\text{cm}^2$)。

Zhou 等人^[112]针对传统原位 TEM 技术的高真空环境干扰(硫升华)和电子束驱动反应失真等问题, 通过构建电化学透射电子显微镜(EC-TEM)液体电池系统, 实现了 LSBs 中 LiPS 液-固转化的动态解析。通过设计低损伤液体池(100 nm 间隔层/10 nm 的 SiN_x 观察窗), 在维持醚类电解质液相稳定的同时将空间分辨率提升至亚纳米级。采用精准电子束剂量控制($<1.5\text{ e}/(\text{\AA}^2 \cdot \text{s})$), 抑制 LiPS 与 Li_2S 的辐照分解, 捕获亚稳态四方相 Li_2S_2 (P42/mnm)的晶体结构。通过实时调控充放电电位($-0.5 \sim 0.5\text{ V}$), 揭示 LiPS 在 Mo 纳米团簇活性中心表面的动态演化规律(时间分辨率达秒级)。研究发现, 不同于传统单分子逐步转化路径($\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$), 活性中心通过长程静电作用诱导 LiPS 形成液滴状致密相, 触发非平衡 Li_2S 的瞬时集体沉积。该现象具有浓度无关性($20 \sim 100\text{ mmol}/\text{L}$ Li_2S_6 均适用), 但受放电电位调控, -0.5 V 时致密相直接结晶, 而 -0.1 V 仍遵循两步沉积路径[图 7(c)]。

原位 TEM 能够直接实现 LSBs 反应过程中形貌和结构的原子级可视化观察, 是研究固态界面反应、析锂过程以及电极材料形貌演变最直观且分辨率最高的技术手段之一。然而, 原位 TEM 的实验条件较为苛刻, 对样品的尺寸、厚度和真空兼容性有严格要求, 且可能会造成电子束辐照损伤。在进行 EC-TEM 测试时, 电解质容易因为电子束照射、电极溶解或沉积等而降解或污染。因此在此提出是否可以采用流动池的设计^[113], 保证新鲜的电解质和真实的电化学环境[图 7(d)]。未来, 低剂量成像技术、环境透射电子显微镜(ETEM)或液体 TEM 的发展将为原位 TEM 在更接近实际应用条件下的观察提供技术保障。

3.5 原位 ATR-FTIR

原位 ATR-FTIR 是一种实时监测电极表面界面化学反应的光谱技术。其基本原理是利用红外光束进入具有高折射率的衰减全反射(ATR)晶体(如

ZnSe 、 Ge 或 Si 等)后, 发生全反射现象, 在晶体与电极表面的接触界面处产生消逝波^[114][图 7(e)]。该消逝波可穿透至电极表面数微米以内, 激发样品分子产生振动吸收, 从而获得实时的电化学界面反应的分子信息。ATR 模式下的原位傅里叶变换红外, 可以实现对 LSBs 反应过程的实时监测, 帮助研究硫氧化还原过程中的化学键成键和断键情况。

Saqib 等人^[116]通过 Gaussian 09 软件进行量子化学计算, 模拟不同级数 Li_2S_n 在气相和溶剂(如 DMSO、THF)中的红外光谱, 发现溶剂环境显著影响 S—S 键振动峰的位置(气相约 300 cm^{-1} , 溶剂中约 500 cm^{-1}), 揭示了溶剂效应对光谱特征的关键作用。将 ATR-FTIR 应用于 LSBs 电解液中 LiPS (Li_2S_n)的原位定量测量。该方法能够实时监测 LiPS 的级数(n 值)和浓度, 检测下限低至 $0.05\text{ mol}/\text{L}$, 级数误差 $\leq 5\%$, 浓度误差 $\leq 0.1\text{ mol}/\text{L}$ 。克服了传统紫外-可见光谱(UV-Vis)需稀释样品、穿透深度不足的局限, 以及传输红外光谱中窗口材料不稳定的问题, 为研究 LiPS 穿梭效应提供了高灵敏工具。

Saqib 等人^[116]在此基础上开发了一种新型 CR2032 型原位光谱电化学池[图 7(f)], 支持高达 2 C 的快速充放电速率。通过 7 次循环实验, 发现容量衰减与 LiPS 链长和浓度的持续降低直接相关, 首次充电后 LiPS 链长恢复至 Li_2S_8 , 但第 7 次充电后仅恢复至 Li_2S_6 , 硫的再结晶能力随循环下降, 最终不可逆生成 Li_2S , 导致活性物质损失。揭示了在 2 C 高倍率下, LiPS 溶解-沉积动力学失衡加速容量衰减, 为优化电解液/电极设计提供依据。

Dillard 等人^[117]利用 ATR-FTIR 来监测 LiPS 和三氟甲磺酸根阴离子的配位情况, 发现三氟甲磺酸阴离子的对称 SO_3 振动模式($1050 \sim 1030\text{ cm}^{-1}$)随 LiPS 浓度变化而动态调整: 放电时 LiPS 溶解增加总溶质浓度, 促使阴离子从自由离子/离子对转变为聚集态。这一现象为理解电解质的离子传输和浓度梯度提供了新视角。通过 S—S 键振动模式(500 cm^{-1})解析了不同链长 LiPS 的浓度变化。在慢速放电($0.05\text{ mV}/\text{s}$)时, 观察到从 S_8^{2-} 逐步还原为短链 S_x^{2-} 的过程; 快速扫描($0.5\text{ mV}/\text{s}$)时, LiPS 生成不完全, 导致放电结束时仍有残留, 揭示了扩散限制对电池性能的影响。

原位 ATR-FTIR 技术适合于实时跟踪电解液和界面层中化学键变化与电解质组分演变, 能够在不

损坏电池结构的条件下提供分子层面的信息。相较于其他原位技术,其在探测电解液与电极表面反应方面具有显著优势,但对电极内部及厚电极中的反应过程探测能力有限。未来可将ATR-FTIR与电化学阻抗谱或微区红外光谱技术联用,以实现电极界面微观反应的高空间分辨与高灵敏度检测,深入理解LSBs界面现象。

4 总结与展望

随着LSBs研究的不断深入,围绕LiPS氧化还原反应的催化机理解析与高效催化剂设计已成为重要研究方向。本文系统梳理了近年来在晶体结构调控(包括活性面调控、晶相设计与异质结构构筑)和电子结构调控(包括能带与轨道调控、电子态优化与自旋态调节)方面的进展,并结合先进原位表征技术的应用进行了总结。从整体趋势来看,研究正逐步从宏观材料筛选过渡到原子与电子层面的精准设计,力求通过几何与电子双尺度的协同优化,实现对LiPS吸附与转化的高效调控。

在几何结构层面,晶体结构调控通过重塑原子排列、局域配位环境及界面构型,直接影响催化活性位点的数量、空间分布及暴露可及性。其中,高指数或配位不饱和晶面可提供更高密度的活性中心,显著增强LiPS的界面吸附能力;晶相设计通过改变本征键合特征与电荷离域能力,赋予材料更高的导电性并激活潜在催化位点;异质界面构筑则依托界面电荷重排或局域内建电场,促进LiPS的定向富集与界面协同催化转化。因此,晶体结构调控的核心在于构建空间上高效可利用的催化活性中心网络,为LiPS反应提供优化的界面几何基础。在电子结构层面,调控重点在于提升活性位点的本征催化效能。通过提升费米能级附近的电子态密度、优化d/p带中心位置、缩小d-p轨道能隙或调节电子自旋态构型,可显著强化催化剂与LiPS之间的电子耦合,加速界面电荷传输,降低SRR和Li₂S形成/分解过程的反应能垒,提升硫正极的反应可逆性与动力学效率。总而言之,晶体结构调控侧重于优化位点的空间可达性与结构承载能力,而电子结构调控决定单个位点的催化活性强度,两者从几何与能量维度协同构建高效的LiPS吸附转化界面,是推动高性能硫正极催化体系的核心设计准则。

尽管现阶段LSBs研究已取得长足进展,但仍面临以下挑战:

(1) 对催化机理缺乏系统性的认识。现有研究仍停留在“结果验证-理论推断”的试错层面,机理表述随意性较强,尚未形成可检验、可对比的理论框架。在LiPS氧化还原的催化理论中,研究通常以d/p带中心、态密度、自旋态等电子结构指标为切入,但对这些参数之间的耦合关系及其对反应路径与动力学的因果作用缺乏系统探讨。例如,在过渡金属化合物中金属阳离子位点的d带与阴离子p带的协同机制以及自旋极化与多电子转移动力学之间的内在耦合,至今尚无明确的定量模型。

(2) 结构-性能关联缺乏普适性规律。当前活性面、晶相与异质结构的设计多依赖具体材料体系,难以形成可推广的设计原则。不同材料体系中,几何构型、电子结构与电化学性能的耦合规律仍不清晰。

(3) LiPS转化的动态演化机制尚未揭示。在真实电池工作环境中,催化剂表面结构与电子能级会随电解液环境及电极反应动态重构。现有研究大多基于静态计算或非原位表征,难以准确反映反应过程中的动态行为与界面机制。

(4) 表征手段仍有限制。尽管XAS、XRD、Raman、TEM、ATR-FTIR等原位/准原位手段已取得重要进展,但空间与时间分辨率难以兼顾,对瞬态中间体的原子级分布、电子态演化及动力学过程的捕捉仍需突破。

(5) 应用层面挑战依然突出。在高硫载量、低电解液比和长循环条件下,许多催化策略难以保持稳定性能。针对低载量体系设计的催化位点,在高浓度LiPS环境中易快速达到吸附与转化饱和;而贫电解液条件下显著增强的浓度极化,使固-液-固界面反应动力学难以持续,导致催化剂逐步失活。此外,部分催化剂的制备工艺复杂、成本高昂,距离规模化应用仍存在较大差距。诸如原子级分散催化剂的精确合成、多元过渡金属化合物的可控构筑等策略,通常涉及繁琐步骤、苛刻条件(如高温退火、模板刻蚀)及昂贵原料,导致重复性差、产率低、能耗高。从克级实验室样品到吨级工业产物的放大过程中,保持材料结构与性能的一致性仍是一项重大挑战。

综上所述,LSBs催化剂的发展正处于由机理

探索向体系化设计过渡的关键阶段。未来研究应聚焦于建立统一的理论框架与发展高精度原位表征,揭示几何与电子结构对LiPS转化的内在耦合机制。同时,应积极探索可控、低成本的制备工艺^[118]与新型催化材料体系,并借助机器学习与高通量计算^[119]实现催化剂的快速筛选与性能预测,总结高性能催化剂的共性特征。通过多维度的协同优化与数据驱动设计,有望为实现高能量密度、长寿命与高安全性的LSBs提供坚实的理论支撑与技术储备。

参考文献

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2011, 11(1): 19-29. DOI: 10.1038/nmat3191.
- [2] CHEN Y, WANG T Y, TIAN H J, et al. Advances in lithium-sulfur batteries: From academic research to commercial viability[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(29): 2003666. DOI: 10.1002/adma.202003666.
- [3] CHUNG W J, GRIEBEL J J, KIM E T, et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(6): 518-524. DOI: 10.1038/nchem.1624.
- [4] HAO H C, 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[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(9): 8053-8125. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00838.
- [5] ZHOU G M, CHEN H, CUI Y. Formulating energy density for designing practical lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(4): 312-319. DOI: 10.1038/s41560-022-01001-0.
- [6] BAI Z, WANG Z H, WANG T, et al. Cation-vacancy engineering modulated perovskite oxide for boosting electrocatalytic conversion of polysulfides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(14): 2419105. DOI: 10.1002/adfm.202419105.
- [7] LIU J B, LI G R, LUO D, et al. Incorporation of heteroatomic Fe activates rapid catalytic behaviors of Co₃O₄ hollow nanoplates toward advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2303357. DOI: 10.1002/adfm.202303357.
- [8] MA Z Y, QI Z Q, SONG G H, et al. α -MnO₂/RuO₂ heterostructure-modified polypropylene separator for high-performance lithium-sulfur battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403101. DOI: 10.1002/adfm.202403101.
- [9] TIAN L Y, ZHANG Z, LIU S, et al. High-entropy perovskite oxide nanofibers as efficient bidirectional electrocatalyst of liquid-solid conversion processes in lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 106: 108037. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.108037.
- [10] HUANG C, YU J, ZHANG C Y, et al. Electronic spin alignment within homologous NiS₂/NiSe₂ heterostructures to promote sulfur redox kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(25): 2400810. DOI: 10.1002/adma.202400810.
- [11] LAO Z J, HAN Z Y, MA J B, et al. Band structure engineering and orbital orientation control constructing dual active sites for efficient sulfur redox reaction[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(2): 2309024. DOI: 10.1002/adma.202309024.
- [12] LI X, ZUO Y Z, ZHANG Y Z, et al. Controllable sulfurization of MXenes to in-plane multi-heterostructures for efficient sulfur redox kinetics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(9): 2303389. DOI: 10.1002/aenm.202303389.
- [13] YE X, WU F, XUE Z Y, et al. Accelerated polysulfide conversion by rationally designed NiS₂-CoS₂ heterostructure in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(13): 2417776. DOI: 10.1002/adfm.202417776.
- [14] ZHAO C H, HUANG Y, JIANG B, et al. The origin of strain effects on sulfur redox electrocatalyst for lithium sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(5): 2302586. DOI: 10.1002/aenm.202302586.
- [15] YANG D W, LI M Y, ZHENG X J, et al. Phase engineering of defective copper selenide toward robust lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 11102-11114. DOI: 10.1021/acsnano.2c03788.
- [16] ZHAI S J, YE Z, LIU R, et al. Defect strategy-regulated MoSe₂-modified self-supporting graphene aerogels serving as both cathode and interlayer of lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17): 2314379. DOI: 10.1002/adfm.202314379.
- [17] ZHANG C Q, FEI B, YANG D W, et al. Robust lithium-sulfur batteries enabled by highly conductive WSe₂-based superlattices with tunable interlayer space[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(24): 2201322. DOI: 10.1002/adfm.202201322.
- [18] ZHEN M M, YANG Q H, WANG X Y, et al. Coupling bimetallic selenides with homogeneous mediators synergistically accelerating overall sulfur redox kinetics for high-performances lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153650. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153650.
- [19] HE J R, BHARGAVA A, MANTHIRAM A. *In situ* grown 1T'-MoTe₂ nanosheets on carbon nanotubes as an efficient electrocatalyst and lithium regulator for stable lithium-sulfur full cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(1): 2103204. DOI: 10.1002/aenm.202103204.
- [20] HUANG C, YU J, LI C H, et al. Combined defect and heterojunction engineering in ZnTe/CoTe₂@NC sulfur hosts toward robust lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(46): 2305624. DOI: 10.1002/adfm.202305624.
- [21] LI B, WANG P, YUAN J, et al. Origin of phase engineering CoTe₂ alloy toward kinetics-reinforced and dendrite-free lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2309324. DOI: 10.1002/adma.202309324.
- [22] CHEN Y Q, ZHANG X D, CHEN Q D, et al. Self-supported tungsten nitride and carbide heterostructures with vanadium doping tandemly catalyze the conversion of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(1): 2411941. DOI: 10.1002/adfm.202411941.

- [23] RAN Q W, LIU J T, LI L, et al. Electronic state-modulated $\text{Ni}_4\text{N}/\text{Zn}_3\text{N}_2$ heterogeneous nanosheet arrays toward dendrite-free and kinetic-enhanced Li-S full batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(38): 2402872. DOI: 10.1002/adfm.202402872.
- [24] YANG S X, JIANG D B, SU Q, et al. *In situ* constructing a TiO_2/TiN heterostructure modified carbon interlayer for balancing the surface adsorption and conversion of polysulfides in Li-S batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(24): 2470100. DOI: 10.1002/aenm.202470100.
- [25] ZHAO Z Q, PAN Y K, YI S, et al. Enhanced electron delocalization within coherent nano-heterocrystal ensembles for optimizing polysulfide conversion in high-energy-density Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): 2310052. DOI: 10.1002/adma.202310052.
- [26] XIA W L, CHEN Y F, HAN M Y, et al. MoC-MoSe_2 heterostructures as multifunctional catalyst toward promoting the stepwise polysulfide conversion for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(33): 2400262. DOI: 10.1002/adfm.202400262.
- [27] LI J H, WANG Z Y, SHI K X, et al. Nanoreactors encapsulating built-in electric field as a "bridge" for Li-S batteries: Directional migration and rapid conversion of polysulfides[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(9): 2303546. DOI: 10.1002/aenm.202303546.
- [28] WANG Z Y, HUANG W Z, WU H, et al. 3d-orbital high-spin configuration driven from electronic modulation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeP}$ heterostructures empowering efficient electrocatalyst for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(49): 2409303. DOI: 10.1002/adfm.202409303.
- [29] XIAO R, YU T, YANG S, et al. Non-carbon-dominated catalyst architecture enables double-high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(3): 2308210. DOI: 10.1002/adfm.202308210.
- [30] GUO Q Y, WANG C, SHANG J, et al. A freestanding, dissolution- and diffusion-limiting, flexible sulfur electrode enables high specific capacity at high mass loading[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(25): 2400041. DOI: 10.1002/adma.202400041.
- [31] JIA H N, FAN J H, SU P, et al. Cobalt nitride nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotubes modified separator of Li-S battery achieving the synergistic effect of restriction-adsorption-catalysis of polysulfides[J]. *Small*, 2024, 20(26): 2311343. DOI: 10.1002/sml.202311343.
- [32] WANG B, WANG Y, LAN Y D, et al. Integrated design for discrete sulfur@polymer nanoreactor with tandem connection as lithium-sulfur battery cathodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(31): e202406693. DOI: 10.1002/anie.202406693.
- [33] ZUO X T, WANG L F, ZHEN M M, et al. Multifunctional TiN-MXene-Co@CNTs networks as sulfur/lithium host for high-area-capacity lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(35): e202408026. DOI: 10.1002/anie.202408026.
- [34] LAN Y D, WANG Y W, WANG Y, et al. Chip-inspired design of high-performance lithium-sulfur batteries by integrating monodisperse sulfur nanoreactors on graphene[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(24): 15638-15650. DOI: 10.1021/acsnano.4c01264.
- [35] XIAN B C, SHEN S H, YANG T Q, et al. Roller-like spore carbon sphere-orientated graphene fibers prepared *via* rheological engineering for lithium sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(40): 27451-27464. DOI: 10.1021/acsnano.4c07864.
- [36] ZHOU F Y, MENG Y H, WANG T, et al. Strutted graphene foam loading sulfur for high-rate long-lifetime Li-S batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 127: 109755. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109755.
- [37] CHENG Z B, CHEN Y Y, LIAN J, et al. Interface engineering of MOF nanosheets for accelerated redox kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(11): e202421726. DOI: 10.1002/anie.202421726.
- [38] JIANG Y J, CHEN T Y, CHEN J L, et al. Heterostructured bimetallic MOF-on-MOF architectures for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2306910. DOI: 10.1002/adma.202306910.
- [39] WANG J Y, ZHANG X M, WANG X B, et al. Activation of MOF catalysts with low steric hindrance *via* undercoordination chemistry for efficient polysulfide conversion in lithium-sulfur battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(37): 2402072. DOI: 10.1002/aenm.202402072.
- [40] YANG P, QIANG J, CHEN J Q, et al. A versatile metal-organic-framework pillared interlayer design for high-capacity and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(2): e202414770. DOI: 10.1002/anie.202414770.
- [41] ZHOU L Y, PAN H W, YIN G J, et al. Tailoring the function of battery separators *via* the design of MOF coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(23): 2314246. DOI: 10.1002/adfm.202314246.
- [42] JIANG B, TIAN D, QIU Y, et al. High-index faceted nanocrystals as highly efficient bifunctional electrocatalysts for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 14(1): 40. DOI: 10.1007/s40820-021-00769-2.
- [43] LIU K F, FENG J R, GUO J, et al. (1-10) facet-dominated TiB_2 nanosheets with high exposure of dual-atom-sites for enhanced polysulfide conversion in Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17): 2314657. DOI: 10.1002/adfm.202314657.
- [44] XIAO R J, LUO D, WANG J Y, et al. Oxidation states regulation of cobalt active sites through crystal surface engineering for enhanced polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(31): 2202352. DOI: 10.1002/advs.202202352.
- [45] JIANG B, QIU Y, TIAN D, et al. Crystal facet engineering induced active tin dioxide nanocatalysts for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(48): 2102995. DOI: 10.1002/aenm.202102995.
- [46] WU Z, LIU M L, HE W F, et al. Unveiling the autocatalytic growth of Li_2S crystals at the solid-liquid interface in lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 9535. DOI: 10.1038/s41467-024-53797-y.
- [47] JIN M J, SUN G W, WANG Y T, et al. Boosting charge transport

- and catalytic performance in MoS_2 by Zn^{2+} intercalation engineering for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(3): 2017-2029. DOI: 10.1021/acsnano.3c08395.
- [48] ZHANG J P, XIE Z R, XI W, et al. 3D printing of tungstate anion modulated 1T- MoS_2 composite cathodes for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14 (39): 2401792. DOI: 10.1002/aenm.202401792.
- [49] HE Y Q, XIONG D F, LUO Y X, et al. Phase reconstruction-assisted electron- Li^+ reservoirs enable high-performance Li-S battery operation across wide temperature range[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(1): 2410899. DOI: 10.1002/adfm.202410899.
- [50] LI H J, XI K, YANG C, et al. Defect-triggered phase transition energizes the defects in non-stoichiometric molybdenum sulfide for catalyzing polysulfide conversion in lithium sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163513. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163513.
- [51] LIU W, LUO C, ZHANG S W, et al. Cobalt-doping of molybdenum disulfide for enhanced catalytic polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7491-7499. DOI: 10.1021/acsnano.1c00896.
- [52] LIN H B, ZHANG S L, ZHANG T R, et al. Simultaneous cobalt and phosphorous doping of MoS_2 for improved catalytic performance on polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1902096. DOI: 10.1002/aenm.201902096.
- [53] SONG N, MA J Z, LIANG Y Z, et al. Phase and orbital engineering effectuating efficient adsorption and catalysis toward high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(18): e2420588. DOI: 10.1002/adma.202420588.
- [54] WANG X Y, CHEN L, YU Y J, et al. Tuning p-band centers and interfacial built-in electric field of heterostructure catalysts to expedite bidirectional sulfur redox for high-performance Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(41): 2406290. DOI: 10.1002/adfm.202406290.
- [55] DONG Y Y, ZHANG H K, CAI D, et al. Dynamic stereo-conformation of catalyst-in-cavity biomimetic enzymes enable high-sulfur-utilization and lean-electrolyte lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(41): 2406455. DOI: 10.1002/adfm.202406455.
- [56] WU K, LU G D, HUANG B, et al. Entropy-driven highly chaotic MXene-based heterostructures as an efficient sulfur redox electrocatalysts for Li-S battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2404976. DOI: 10.1002/adfm.202404976.
- [57] WU X P, XIE R J, CAI D P, et al. Engineering defect-rich bimetallic telluride with dense heterointerfaces for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(26): 2315012. DOI: 10.1002/adfm.202315012.
- [58] WANG H M, YUAN H, WANG W W, et al. Accelerating sulfur redox kinetics by electronic modulation and drifting effects of pre-lithiation electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2307741. DOI: 10.1002/adma.202307741.
- [59] JIAO X C, HU J, ZUO Y Z, et al. Self-recovery catalysts of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4@ \text{In}_2\text{O}_3$ heterostructures with multiple catalytic centers for cascade catalysis in lithium-sulfur battery[J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109078. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.109078.
- [60] JIN C Q, ZHAI P B, TANG J L, et al. Ultrathin $\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ heterostructure as electrocatalyst for accelerated polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12491. DOI: 10.1002/eem2.12491.
- [61] LI Y N, DENG Y R, YANG J L, et al. Bidirectional catalyst with robust lithiophilicity and sulfiphilicity for advanced lithium-sulfur battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2302267. DOI: 10.1002/adfm.202302267.
- [62] HUANG Z M, ZHU Y X, KONG Y, et al. Efficient synergism of chemisorption and wackenroder reaction *via* heterostructured $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -embedded carbon nanofiber for high-energy lithium-sulfur pouch cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303422. DOI: 10.1002/adfm.202303422.
- [63] NGUYEN V P, PARK J S, SHIM H C, et al. Accelerated sulfur evolution reactions by $\text{TiS}_2/\text{TiO}_2@ \text{MXene}$ host for high-volumetric-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(35): 2303503. DOI: 10.1002/adfm.202303503.
- [64] ZHANG X F, WANG T Z, LI Y L, et al. Design of Janus heterostructures embedded in carbon nanofibers *via* heterointerface and structural engineering for rapid polysulfide conversion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(13): 2418022. DOI: 10.1002/adfm.202418022.
- [65] MA Y Y, ZHANG L, LIU S J, et al. An electron-coupled co- ZrO_2 nanodot heterojunction electrocatalyst with lewis acid-base site pairs enables high redox reaction kinetics of Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(32): 21480-21490. DOI: 10.1021/acsnano.4c06270.
- [66] KONG Y Y, WANG L, MAMMOOR M, et al. Co/MoN invigorated bilateral kinetics modulation for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): 2310143. DOI: 10.1002/adma.202310143.
- [67] SUN L, XU H N, XIE J, et al. D-band center modulation of metallic co-incorporated Co_7Fe_3 alloy heterostructure for regulating polysulfides in highly efficient lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(10): 2416826. DOI: 10.1002/adfm.202416826.
- [68] ZHAO C C, LIU Y X, HUO F, et al. Synergistic catalysts for lithium-sulfur batteries: Ni single atom and MoC nanoclusters composites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(19): e202502177. DOI: 10.1002/anie.202502177.
- [69] YAN R, ZHAO Z Y, ZHU R, et al. Alveoli-inspired carbon cathodes with interconnected porous structure and asymmetric coordinated vanadium sites for superior Li-S batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(25): e202404019. DOI: 10.1002/anie.202404019.
- [70] ZUO X T, ZHEN M M, LIU D P, et al. Hollow and porous N-doped carbon framework as lithium-sulfur battery interlayer for accelerating polysulfide redox kinetics[J]. *Advanced Functional*

- Materials, 2024, 34(44): 2405486. DOI: 10.1002/adfm.202405486.
- [71] LIU B, WANG J, LI Z P, et al. Multiwall carbon nanotube-hyperbranched polymaleimide core-shell nanowires with hierarchical porous and polar structure as sulfur host for sustainable lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2024, 126: 109611. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109611.
- [72] MA H W, YU Z S, LI H C, et al. Tandem carbon hollow spheres with tailored inner structure as sulfur immobilization for superior lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(12): 2310301. DOI: 10.1002/adfm.202310301.
- [73] HAMMER B, NØRSKOV J K. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts//Impact of surface science on catalysis[M]. Amsterdam: Elsevier, 2000: 71-129. DOI: 10.1016/s0360-0564(02)45013-4.
- [74] SHEN Z H, CAO M Q, ZHANG Z L, et al. Efficient $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ nanowires catalysts enhance ultrahigh-loading lithium-sulfur conversion in a microreactor-like battery[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(3): 1906661. DOI: 10.1002/adfm.201906661.
- [75] SHEN Z H, JIN X, TIAN J M, et al. Cation-doped ZnS catalysts for polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. Nature Catalysis, 2022, 5(6): 555-563. DOI: 10.1038/s41929-022-00804-4.
- [76] SUN Y F, WANG J Y, SHANG T X, et al. Counting d-orbital vacancies of transition-metal catalysts for the sulfur reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(46): e202306791. DOI: 10.1002/anie.202306791.
- [77] ZHANG Y, YU T, XIAO R, et al. The role of long-range interactions between high-entropy single-atoms in catalyzing sulfur conversion reactions[J]. Advanced Materials, 2025, 37(10): 2570081. DOI: 10.1002/adma.202570081.
- [78] ZHOU J B, LIU X J, ZHU L Q, et al. Deciphering the modulation essence of p bands in co-based compounds on Li-S chemistry[J]. Joule, 2018, 2(12): 2681-2693. DOI: 10.1016/j.joule.2018.08.010.
- [79] HUA W X, SHANG T X, LI H, et al. Optimizing the p charge of S in p-block metal sulfides for sulfur reduction electrocatalysis[J]. Nature Catalysis, 2023, 6(2): 174-184. DOI: 10.1038/s41929-023-00912-9.
- [80] GUO M, GU S N, ZHOU R, et al. Flexible and binder free electrode with d-p band center manipulated MoTe_2 nanosheets towards high energy lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 149500. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149500.
- [81] KIM S, LIM W G, JUNG H, et al. Protective catalytic layer powering activity and stability of electrocatalyst for high-energy lithium-sulfur pouch cell[J]. Nature Communications, 2025, 16: 1649. DOI: 10.1038/s41467-025-56606-2.
- [82] SHEN J D, XU X J, 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[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(26): 2100673. DOI: 10.1002/aenm.202100673.
- [83] YANG Q, WEI X J, CAO X, et al. Unveiling the synergistic catalysis essence of trimetallic Fe-Co-Ni phosphides for lithium-sulfur chemistry[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139638. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139638.
- [84] ZHAO Z X, YI Z L, DUAN Y R, et al. Regulating the d-p band center of $\text{FeP/Fe}_2\text{P}$ heterostructure host with built-in electric field enabled efficient bidirectional electrocatalyst toward advanced lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142397. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142397.
- [85] SHEN J D, XU X J, LIU J, et al. Mechanistic understanding of metal phosphide host for sulfur cathode in high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2019, 13(8): 8986-8996. DOI: 10.1021/acsnano.9b02903.
- [86] SUN R, BAI Y, BAI Z, et al. Phosphorus vacancies as effective polysulfide promoter for high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(12): 2102739. DOI: 10.1002/aenm.202102739.
- [87] TIAN S H, LIU G, XU S X, et al. Deposition mode design of Li_2S : Transmitted orbital overlap strategy in highly stable lithium-sulfur battery[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(3): 2309437. DOI: 10.1002/adfm.202309437.
- [88] YOU T Q, SUN H Y, HUA W X, et al. Insights into co-catalytic single-atom-support interactions for boosting sulfur reduction electrocatalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(16): e202425144. DOI: 10.1002/anie.202425144.
- [89] LI M, LIU H, LI H F, et al. Electron-deficient cobalt centers realized by rational p- π conjugation regulation for high-performance Li-S batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(22): e202503174. DOI: 10.1002/anie.202503174.
- [90] YU J, HUANG C, USOLTSEV O, et al. Promoting polysulfide redox reactions through electronic spin manipulation[J]. ACS Nano, 2024, 18(29): 19268-19282. DOI: 10.1021/acsnano.4c05278.
- [91] ZHOU F, GONG Z Q, WANG R H, et al. Band structure and spin-state-induced electronic configuration regulation for efficient sulfur redox reaction[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(12): 2417730. DOI: 10.1002/adfm.202417730.
- [92] ZHANG C Y, UNIVERSITY L, et al. Metal doping activation of anion-mediated electron transfer in catalytic reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(8): 7070-7082. DOI: 10.1021/jacs.4c18236.
- [93] LI Q, MA Z P, LIU M, et al. High spin-state modulation of catalytic centers by weak ligand field for promoting sulfur redox reaction in lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(4): e202416176. DOI: 10.1002/anie.202416176.
- [94] LV Q L, SUN Y J, LI B, et al. Metal-organic frameworks with axial cobalt-oxygen coordination modulate polysulfide redox for lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(5): 2403223. DOI: 10.1002/aenm.202403223.
- [95] CHEN W J, YU Y, DU Y, et al. A click chemistry strategy toward spin-polarized transition-metal single site catalysts for dynamic probing of sulfur redox electrocatalysis[J]. Advanced Materials, 2024, 36(45): 2409369. DOI: 10.1002/adma.202409369.
- [96] CHANTLER C T, BUNKER G, D'ANGELO P, et al. X-ray absorption spectroscopy[J]. Nature Reviews Methods Primers,

- 2024, 4: 89. DOI: 10.1038/s43586-024-00366-8.
- [97] WANG M Y, ÁRNADÓTTIR L, XU Z J, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopy studies of nanoscale electrocatalysts[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 47. DOI: 10.1007/s40820-019-0277-x.
- [98] XU W X, LANG S Y, WANG K Y, et al. Fundamental mechanistic insights into the catalytic reactions of Li-S redox by Co single-atom electrocatalysts *via* operando methods[J]. Science Advances, 2023, 9(33): eadi5108. DOI: 10.1126/sciadv.adi5108.
- [99] CAI G L, LV H F, ZHANG G K, et al. A volcano correlation between catalytic activity for sulfur reduction reaction and Fe atom count in metal center[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(19): 13055-13065. DOI: 10.1021/jacs.3c14312.
- [100] YU L H, ZHANG H, WANG L P, et al. Catalytically altering the redox pathway of sulfur in propylene carbonate electrolyte using dual-nitrogen/oxygen-containing carbon[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2024, 63: 224-233. DOI: 10.1016/S1872-2067(24)60096-3.
- [101] STANJEK H, HÄUSLER W. Basics of X-ray diffraction[J]. Hyperfine Interactions, 2004, 154(1): 107-119. DOI: 10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38.
- [102] CONDER J, BOUCHET R, TRABESINGER S, et al. Direct observation of lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries using operando X-ray diffraction[J]. Nature Energy, 2017, 2: 17069. DOI: 10.1038/nenergy.2017.69.
- [103] LUO L, LI J Y, YAGHOUBNEJAD ASL H, et al. *In-situ* assembled VS₄ as a polysulfide mediator for high-loading lithium-sulfur batteries[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(4): 1177-1185. DOI: 10.1021/acsenerylett.0c00292.
- [104] CHEN W G, WANG J X, WAN F, et al. Review of optical fibre sensors for electrical equipment characteristic state parameters detection[J]. High Voltage, 2019, 4(4): 271-281. DOI: 10.1049/hve.2019.0157.
- [105] GENG P B, WANG L, DU M, et al. MIL-96-Al for Li-S batteries: Shape or size?[J]. Advanced Materials, 2022, 34(4): 2107836. DOI: 10.1002/adma.202107836.
- [106] ZHOU R, REN Y Q, LI W X, et al. Rare earth single-atom catalysis for high-performance Li-S full battery with ultrahigh capacity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(31): e202405417. DOI: 10.1002/anie.202405417.
- [107] NELSON J, MISRA S, YANG Y, et al. In operando X-ray diffraction and transmission X-ray microscopy of lithium sulfur batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(14): 6337-6343. DOI: 10.1021/ja2121926.
- [108] WANG B, WANG L, KONG Y Y, et al. Hafnium diboride spherical superstructure born of 5d-metal Hf-MOF-induced p orbital activity of B atom and enhanced kinetics of sulfur cathode reaction[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(22): 2300590. DOI: 10.1002/aenm.202300590.
- [109] LIU R L, WEI Z Y, PENG L L, et al. Establishing reaction networks in the 16-electron sulfur reduction reaction[J]. Nature, 2024, 626(7997): 98-104. DOI: 10.1038/s41586-023-06918-4.
- [110] AHMED S S, MESSALI Z, OUAHABI A, et al. Nonparametric denoising methods based on contourlet transform with sharp frequency localization: Application to low exposure time electron microscopy images[J]. Entropy, 2015, 17(5): 3461-3478. DOI: 10.3390/e17053461.
- [111] XU Z L, KIM S J, CHANG D, et al. Visualization of regulated nucleation and growth of lithium sulfides for high energy lithium sulfur batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(10): 3144-3155. DOI: 10.1039/C9EE01338E.
- [112] ZHOU S Y, SHI J, LIU S G, et al. Visualizing interfacial collective reaction behaviour of Li-S batteries[J]. Nature, 2023, 621(7977): 75-81. DOI: 10.1038/s41586-023-06326-8.
- [113] KLEIN K L, ANDERSON I M, DE JONGE N. Transmission electron microscopy with a liquid flow cell[J]. Journal of Microscopy, 2011, 242(2): 117-123. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2010.03484.x.
- [114] NOLTE O, GEITNER R, HAGER M D, et al. IR spectroscopy as a method for online electrolyte state assessment in RFBs[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(28): 2100931. DOI: 10.1002/aenm.202100931.
- [115] SAQIB N, OHLHAUSEN G M, PORTER J M. In operando infrared spectroscopy of lithium polysulfides using a novel spectro-electrochemical cell[J]. Journal of Power Sources, 2017, 364: 266-271. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.030.
- [116] SAQIB N, SILVA C J, MAUPIN C M, et al. A novel optical diagnostic for *in situ* measurements of lithium polysulfides in battery electrolytes[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(7): 1593-1599.
- [117] DILLARD C, SINGH A, KALRA V. Polysulfide speciation and electrolyte interactions in lithium-sulfur batteries with *in situ* infrared spectroelectrochemistry[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(32): 18195-18203. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02506.
- [118] YANG R L, CHEN Y, PAN Y X, et al. Single-step laser-printed integrated sulfur cathode toward high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Nature Communications, 2025, 16: 2386. DOI: 10.1038/s41467-025-57755-0.
- [119] HAN Z Y, CHEN A, LI Z J, et al. Machine learning-based design of electrocatalytic materials towards high-energy lithium||sulfur batteries development[J]. Nature Communications, 2024, 15: 8433. DOI: 10.1038/s41467-024-52550-9.