



锂硫电池用硫化聚丙烯腈正极的结构，反应机理及研究进展

刘海滨¹，路会超²，赖春艳¹，王久林²

(¹上海电力大学环境与化学工程学院，上海 200090；²上海交通大学化学化工学院，上海 200240)

摘要：锂硫电池因其高达 2600 Wh/kg 的理论能量密度，以及硫元素储量丰富、成本低廉等优势，被视为大规模储能系统与动力电池的理想候选体系。然而，传统锂硫电池仍面临一系列挑战，尤其是可溶性多硫化物的“穿梭效应”危害严重。硫化聚丙烯腈材料的提出为这一问题的解决提供了有效方案：其环化后的聚丙烯腈骨架为本征绝缘的硫提供了导电框架，独特的共价键合 S—C、S—N 网络结构通过固-固转化机制，从根本上抑制了多硫化物的生成与穿梭，显著提升了电池的库仑效率与循环稳定性。本文回顾了硫化聚丙烯腈二十多年来的发展历程，系统阐述了聚丙烯腈骨架的作用机理。并从内部结构调控与外部改性修饰的双重视角，总结了主流改性策略：其一为本征结构优化，主要包括基于聚丙烯腈的分子工程设计及硫烧结制备工艺优化；其二为外源改性，重点分析碳材料引入、金属化合物修饰、杂原子掺杂及复合电极构筑等改性方法的应用效果，阐明了各类改性手段对材料导电性、反应动力学特性及电池循环稳定性的提升机制。最后，基于当前硫化聚丙烯腈正极材料的研究现状，展望了其改性技术的未来发展方向，指出将理论模拟与内外协同改性相结合是该领域极具潜力的研究思路。

关键词：锂硫电池；硫化聚丙烯腈；正极；机理

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0477

中图分类号：TM 911

文献标志码：A

文章编号：2095-4239 (2026) 09-3582-31

Research progress, structure and electrochemical mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathodes for lithium-sulfur batteries

LIU Haibin¹, LU Huichao², LAI Chunyan¹, WANG Jiulin²

(¹College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; ²School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Lithium-sulfur (Li-S) batteries are regarded as promising candidates for large-scale energy storage systems and electric vehicles owing to their exceptionally high theoretical energy density of 2600 Wh/kg, along with the natural abundance and low cost of sulfur. However, conventional Li-S batteries face significant challenges, most notably the detrimental "shuttle effect" caused by soluble lithium polysulfides. The development of sulfurized polyacrylonitrile (SPAN) has provided an effective solution to this issue. Its cyclized

收稿日期：2026-06-01；修改稿日期：2026-06-17。

基金项目：国家自然科学基金项目 (22339001)。

第一作者：刘海滨 (1998—)，男，硕士研究生，研究方向为锂硫电池，E-mail: 15614306260@163.com；通信作者：王久林，研究员，研究方向为锂硫二次电池及其关键材料，E-mail: wangjiulin@sjtu.edu.cn。

引用本文：刘海滨，路会超，赖春艳，等. 锂硫电池用硫化聚丙烯腈正极的结构、反应机理及研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3582-3612.

Citation: LIU Haibin, LU Huichao, LAI Chunyan, et al. Research progress, structure and electrochemical mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3582-3612.

polyacrylonitrile (PAN) backbone serves as a conductive framework for intrinsically insulating sulfur, while its unique covalently bonded S—C and S—N network fundamentally suppresses the generation and shuttling of polysulfides through a solid-solid conversion mechanism, thereby significantly enhancing Coulombic efficiency and cycling stability. This review traces the two-decade development of SPAN and systematically elucidates the mechanistic role of the PAN backbone. From the complementary perspectives of intrinsic structural regulation and extrinsic modification, we summarize the major strategies for improving the electrochemical performance of SPAN cathodes. Intrinsic structural regulation primarily focuses on molecular engineering of the PAN precursor and the optimization of the sulfurization and sintering processes. By contrast, extrinsic modification encompasses the incorporation of carbon materials, decoration with metal compounds, heteroatom doping, and the construction of composite electrodes. The underlying mechanisms and the effectiveness of these strategies in improving electrical conductivity, accelerating reaction kinetics, and enhancing cycling stability are comprehensively discussed. Finally, based on the current research landscape, we provide future perspectives on SPAN cathode modification technologies, emphasizing that the integration of theoretical simulations with synergistic intrinsic and extrinsic modification strategies represents a promising direction for the development of high-performance Li-S batteries.

Keywords: Li-S batteries; sulfurized polyacrylonitrile; cathodes; reaction mechanisms

工业化进程的加速导致化石能源过度消耗, 引发了严峻的环境与能源危机。在此背景下, 发展环境友好型可再生能源及其高效储能技术对实现社会可持续发展具有深远意义^[1-2]。锂硫电池凭借其高达 2600 Wh/kg 的理论能量密度[图 1(a)], 被视为大规模储能与动力电池的理想候选体系^[3]。其正极活性物质硫元素地壳丰度高、成本低廉且环境友好, 相比依赖钴、镍等稀缺金属的传统锂离子电池, 展现出更优异的资源可持续性与经济可行性^[4-5]。然而, 传统锂硫电池仍面临诸多固有挑战。首先, 单质硫及其放电终产物导电性极差, 导致电化学反应动力学迟缓^[6]。其次, 中间产物多硫化物易溶于电解液, 产生的“穿梭效应”不仅造成活性物质损失, 还会腐蚀锂负极, 严重降低库仑效率与循环寿命^[7]。此外, 硫与硫化锂之间的密度差异会导致正极体积显著膨胀, 引发电极粉化^[8]。尽管研究者尝试利用多孔碳或极性材料通过物理限域与化学吸附抑制穿梭效应^[9-12], 但难以从根本上解决多硫化物的溶解问题, 且制备工艺复杂。硫化聚丙烯腈 (SPAN) 正是在此需求下应运而生, 凭借独特固-固电化学反应机制, 成为解决锂硫电池痛点的理想材料。

2002 年 Wang 等^[14]首次报道了硫化聚丙烯腈正

极材料^[13]。该材料由聚丙烯腈 (PAN) 与单质硫球磨混合后, 经惰性气氛高温烧结制得。与传统硫碳复合正极材料不同, SPAN 体系中的硫倾向以单分子态均匀分散, 电化学反应过程主要遵循固-固转化机制, 大幅区别于传统固-液反应路径, 有望从根源上抑制多硫化物溶出与穿梭效应[图 1(b)]。分子结构层面, PAN 热解形成的杂环骨架可为硫原子提供稳定键合位点, 硫元素通过化学键锚定在骨架中, 同时搭建连续导电通路, 使材料电导率由 10^{-30} S/cm 提升至 10^{-4} S/cm 左右。反应过程中, PAN 骨架可有效抑制硫团聚析出, 缓冲充放电体积形变, 维持电极结构完整^[15-16]。

即便 SPAN 依靠固-固转化机制根除了多硫化物穿梭难题, 但其产业化仍存在明显瓶颈。一方面, 制备过程硫掺杂比例有限, 整体硫含量偏低, 直接拉低电极比容量; 另一方面, 材料氧化还原动力学偏慢, 电池极化明显、倍率性能较弱, 难以满足高功率工作需求。综上, 如何进一步优化 SPAN 本征结构、加快反应动力学、提升硫负载量, 成为当前锂硫正极材料研究的重点方向。

本文聚焦 Li-SPAN 电池正极的精准调控及结构优化方法, 围绕 SPAN 正极的电化学作用机制与先

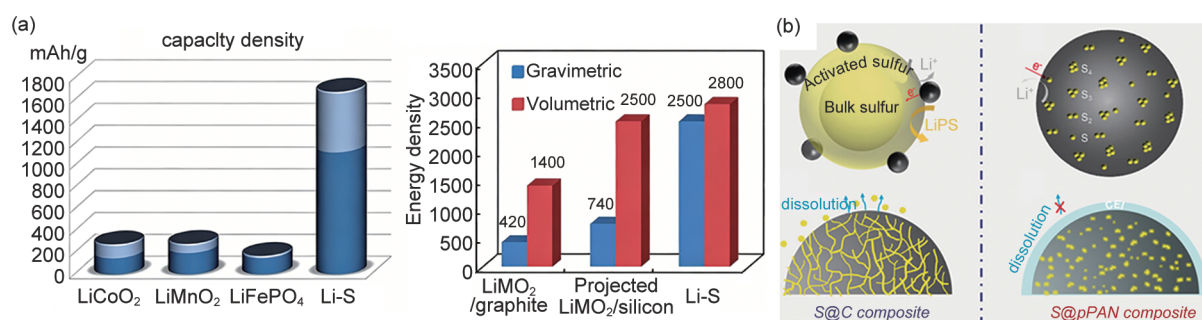


图1 (a) 锂离子电池和锂硫电池容量密度与能量密度的比较^[3]; (b) S@C、SPAN正极的反应机理示意图^[14]

Fig. 1 (a) Comparison of capacity density and energy density between lithium-ion batteries and lithium-sulfur batteries^[3]; (b) Schematic illustration of the reaction mechanisms of S@C and SPAN cathodes^[14]

进改性技术两大核心内容展开系统论述。通过精细解析SPAN的分子结构特征,系统追踪硫物种在电化学反应过程中的演变路径,深入阐明了SPAN正极突破传统硫正极固有短板的内在机理。同时,本文梳理并评述了近年来SPAN材料性能优化的主流改性策略,重点阐明了内外协同改性的重要研究价值,最后对Li-SPAN电池正极的后续设计优化与产业化应用方向进行了展望。

1 SPAN的结构特征及反应机制

SPAN制备工艺简便,一般将单质硫与聚丙烯腈置于惰性气体氛围中,在300~450℃条件下通过一步热硫化反应合成。经6~8 h高温热处理后,硫物种可成功嵌入脱氢环化构筑的PAN骨架内部,最终得到SPAN材料^[17]。尽管该合成方法成熟易行,但硫在SPAN体系中的具体存在形态、碳化骨架精准分子构型,以及该结构在电化学充放电过程中的作用机理等基础理论问题,目前尚未形成统一明确的认知。近年来随着各类先进表征技术快速发展,相关内在作用机制也逐步得到厘清。

1.1 SPAN分子结构

光谱表征技术为解析SPAN的微观结构提供了有力依据。Yu等^[18]的工作提出,SPAN中的硫并非以环状S₈形式存在,而是通过C—S—S—C共价键作为侧链接枝于碳主链[图2(a)]。此后,Fanous等^[19]综合利用TOF-SIMS、XPS和FT-IR技术确证了硫在SPAN中的共价键合状态,并排除了游离S₈的存在。其谱学数据不仅观察到了CNS⁻、C₃NS⁻和C₂S⁻等特征碎片离子(CNS⁻信号尤为显著),还检测到S₃⁻信号,表明了低聚硫化物片段的存在。基于与预环化PAN(ScPAN)的对比分析,作者推

测含硫片段可能源于2-吡啶硫醇盐或硫酰胺结构,进而提出了多层共轭骨架模型[图2(b)]。尽管该模型深化了对官能团组成的理解,但缺乏定量描述。为弥补这一不足,Sheng等^[20]结合元素分析与TGA对结构进行了定量解析。元素分析测得的氢含量(0.89%~1.3%,质量分数)对应C/H原子比约为2.8~2.9,这一结果揭示了平均每3个碳原子至少含有一个氢原子的特征,修正了早期模型的疏漏。同时,基于不同化学键热稳定性差异的TGA分析表明,约40%的硫源于S—S键,60%源于C—S键,据此推演出硫链平均长度($\bar{x}$)不超过4的定量结构模型[图2(c)]。在此基础上,Jin等^[21]提出的双层结构模型[图2(d)]进一步指出,—S_x—(2≤x≤4)桥联结构通过C—S_x—C键连接双层共轭碳骨架,该构型合理阐释了SPAN的不溶性与优异的电化学稳定性。

上述SPAN结构模型均基于一个共同前提:硫与聚合物骨架仅通过C—S共价键连接。然而,部分研究人员指出,仅靠C—S键无法完全解释SPAN相比其他含氮硫化聚合物为何性能如此突出。针对这一问题,Huang等^[22]利用XPS、¹³C/¹⁵N固态核磁共振(ssNMR)及密度泛函理论(DFT)计算等手段,首次提出SPAN中存在N—S共价键[图3(a)]。XPS结果[图3(b)]显示SPAN中同时含有吡啶氮(NPD)和吡咯氮(NPL),修正了以往以吡啶氮为主的认知。DFT计算表明,S₂分子对PAN骨架上的氮位点表现出显著的吸附选择性,其中对吡咯氮的吸附能最高。在热处理过程中,S₂优先吸附于相邻NPD/NPL位点,并通过低至0.59 eV能垒的反应路径形成N—S键[图3(c)]。该理论推测与ssNMR实验结果高度一致,且成功解释了XPS谱

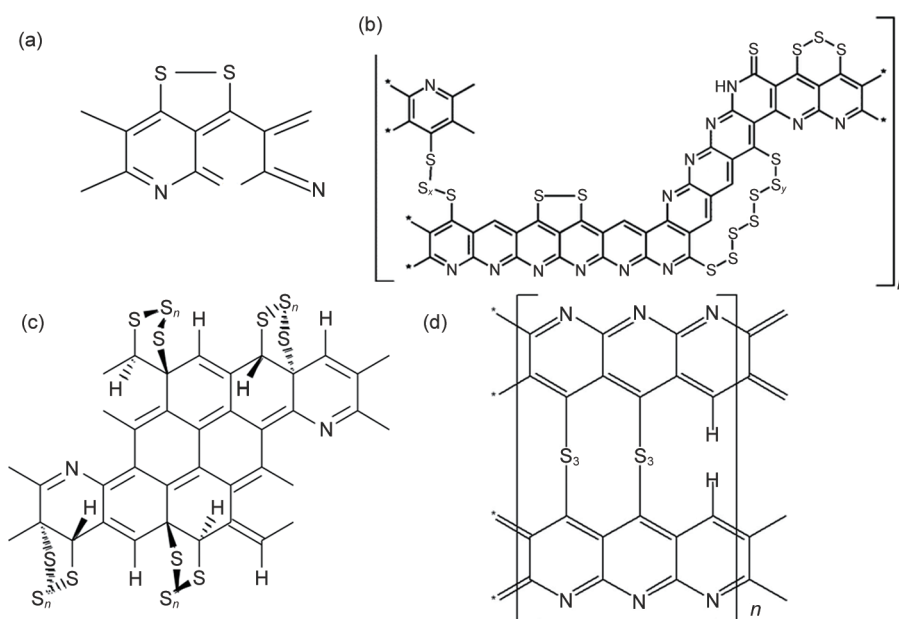


图2 (a) C—S—S—C连接 SPAN 分子结构模型^[18]; (b) SPAN 多层共轭骨架模型^[19]; (c) 短硫键 SPAN 结构模型^[20]; (d) SPAN 双层结构模型^[21]

Fig. 2 (a) Molecular structure model of SPAN with C—S—S—C linkage^[18]; (b) Multi-layer conjugated skeleton model of SPAN^[19]; (c) Structural model of SPAN with short sulfur bonds^[20]; (d) Double-layer structural model of SPAN^[21]

中高结合能处未知峰的归属[图 3(d)]。该团队后续通过拉曼光谱与 X 射线吸收谱进一步确证了 N—S 键的存在^[23]。N—S 键的引入极大地增强了骨架对硫物种的化学锚定效应, 其与 C—S 键协同, 将短链硫牢固束缚于共轭结构中。吡咯氮位点的高反应活性为 SPAN 的优异循环稳定性提供了结构基础, 解释了其性能优于仅含 C—S 键或氮环境不同的硫化聚合物的原因。然而, 鉴于 C 与 N 原子质量相近导致的振动频率特征严重重叠, 键合归属在部分测试中面临挑战, 致使 N—S 键的存在仍存有争议。通过量子化学计算与先进表征技术相结合, Liu 等^[24]在最新的研究中首次系统揭示了硫与 PAN 从热裂解、脱氢、环化到硫化形成 SPAN 的全过程能量变化与反应机制[图 3(e)]。利用负离子模式 TOF-SIMS 检测到的 CS 和 NS 信号, 并基于“最低能量原理”结合其他光谱数据佐证, 作者提出了一种具有特定取向的多层结构模型: C—S 层与 N—S 层以约 30~40° 的扭转角交替堆叠, 并通过 C—S_x—N 键框架相互交联[图 3(f)]。通过对 SPAN 材料的半定量分析揭示了组分演变规律: 硫含量增加促使 SS 型硫比例上升, 而延长热处理时间则驱动长链硫断裂并形成分布更均匀的短链硫 (S₁~S₄)。基于化学键合机制, 该研究推算出 SPAN 通过化学键合所能容

纳的最大硫含量为 63.5% (质量分数, 下文同)。

综上, 现有研究对 SPAN 结构的认知逐步深化。在键合方式上, 早期研究多基于 C—S 共价键构建模型, 认为硫以短链形式接枝于碳骨架, 这解释了材料的不溶性。然而, 随着高分辨谱学与 DFT 计算的引入, N—S 键的存在及其对硫物种的强锚定效应被揭示, 为 SPAN 优异的循环稳定性提供了更合理的解释。尽管受限于 C/N 原子光谱重叠, N—S 键的归属尚存争议, 但其增强骨架锚定能力的作用已获公认。在定量结构上, 研究焦点已从定性描述转向精确的化学计量解析。从氢含量分析到理论载硫极限 (63.5%) 的推算, 这些工作厘清了工艺对硫链长度的调控规律。总体而言, 上述研究有效推进了领域结构机理争议的解决, 为 SPAN 材料的结构优化与性能提升提供了理论支撑。

1.2 共价 S 的电化学反应历程

在 SPAN 的电化学研究中, 阐明其硫-锂反应历程至关重要, 这主要依赖于对以下三个相互关联的核心科学问题的系统性解答: 首先, 探究聚合物主链中各类化学键, 特别是与硫原子直接相连的化学键, 在电化学循环过程中的断裂、重构及动态演化机制; 其次, 厘清反应过程中是否存在可溶性多硫化物中间体, 并明确其具体存在形式; 最后, 界

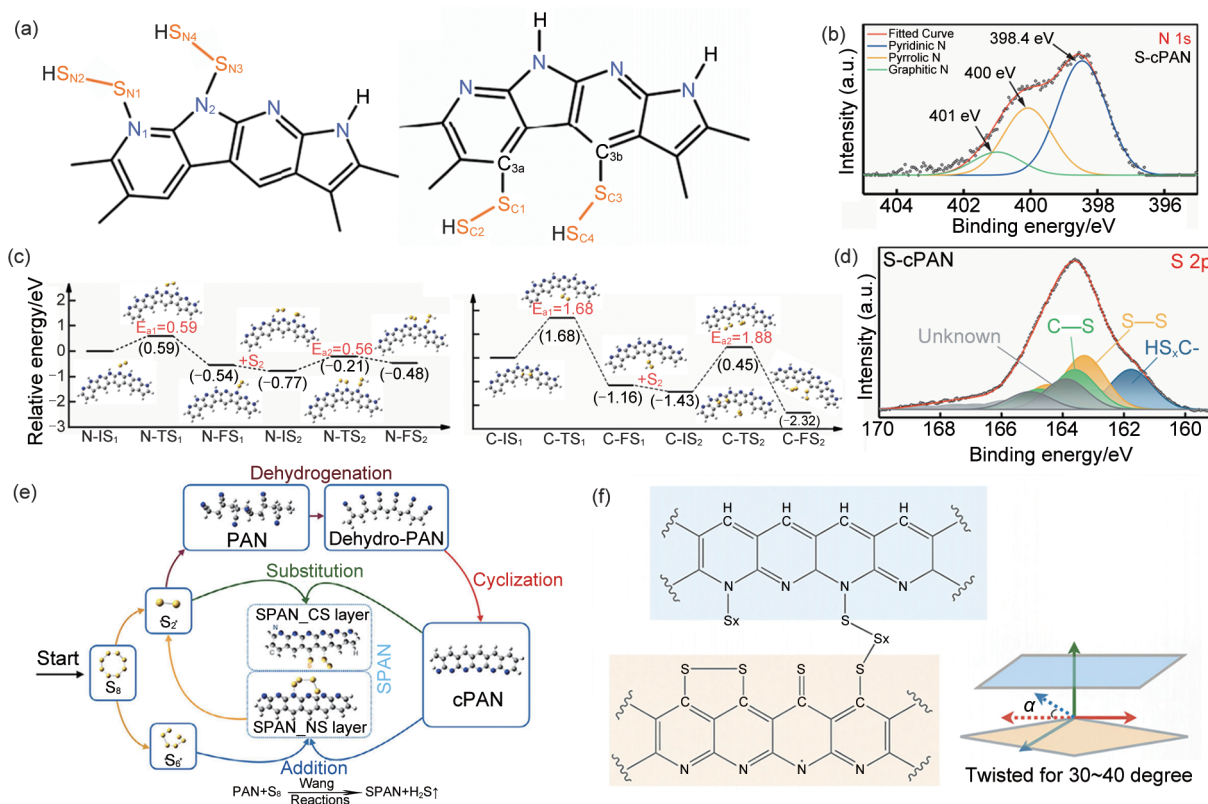


图3 (a) N、C连接S的分子结构模型; (b) S-cPAN的N 1s XPS光谱; (c) 通过PAN上N—H和C—H去质子化分别形成N—S和C—S键的势能曲线; (d) S-cPAN的S 2p XPS光谱^[22]; (e) PAN与S化学反应机理概述; (f) SPAN分子的聚合物主链结构^[24]

Fig. 3 (a) Molecular structure model of S bonded with N and C; (b) N 1s XPS spectra of S-cPAN; (c) Potential energy curves for the formation of N—S and C—S bonds via deprotonation of N—H and C—H on PAN, respectively; (d) S 2p XPS spectra of S-cPAN^[22]; (e) Overview of the chemical reaction mechanism between PAN and S; (f) Polymer backbone structure of SPAN molecules^[24]

定最终反应产物的化学形态与结构特征。围绕上述问题,国内外研究者已开展了大量实验表征与理论计算工作,旨在构建一个统一、自洽的硫-锂反应机理认知。

Fanous等^[19]最早根据SPAN在不同电解液中的电化学行为提出,放电过程中硫从S—S和C—S键中释放并生成Li₂S;而在充电时,会重新生成S₈,随后被骨架上的R-S•位点原位捕获并活化形成R-S-S_x结构。然而,Sheng等^[20]的观点与此不同。他们结合自身提出的化学结构模型与表征结果认为,放电时-S_x链逐步断裂生成锚定于主链的-S₁Li片段,直至最终形成共轭碳骨架与固态Li₂S;而在充电时,共轭主链氧化产生的自由基阳离子直接捕获Li₂S,再生C—SLi结构并延伸硫链,而非先生成S₈[图4(a)]。为了验证这一过程,Wei等^[25]采用了一种巧妙的有机转化方法进行硫物种追踪。利用多

硫化锂(LiPS)与氯化苄反应生成的稳定苄基多硫化物(BzPS)类似物,通过核磁共振光谱分析发现[图4(b)],在充放电的各个阶段仅检测到Bz₂S信号,这进一步证明了反应过程中不存在多硫化锂中间体及S₈。Perez Beltran等^[26]则通过第一性原理计算(DFT, AIMD)对化学键的断裂方式提出了新见解。他们发现,部分直接与碳骨架成键(C—S)的硫原子在还原过程中化学键保持完整,硫原子仅接受一个电子形成R-S⁻Li⁺结构,而非完全的键断裂。Wang等^[27]结合表征与计算提出了一个更完善的键合断裂机制。在首次放电时,S—S键完全断裂,而部分C—S键得以保留,产生基于共轭骨架的自由基。在后续充放电过程中,锂离子与共轭结构中硫、氮原子周围的富电子位点发生反应,导致自由基周期性变化,发生锂耦合电子转移过程并可逆地形成离子-配位键[图4(c),(d)]。该理论的合理

性在于：基于共轭骨架与离子配位键的反应快速且高度可逆，这一过程可有效避免多硫化物的溶解与穿梭。Hu等^[28]也提出了相似的共轭芳香自由基的反应机制。在此模型中，S—S键与C—S键的断裂直接生成Li₂S和带正电的芳环共轭自由基；由于静电吸附作用，生成的自由基能强烈吸附Li₂S中的电负性硫原子。在充电过程中，S原子优先与芳香环上的C自由基结合，从而有效避免了长循环过程中多硫化物的生成[图4(e)]。这种利用聚合物骨架承载最终产物的理念，跳出了传统多硫化物转化路径的束缚，为解释SPAN对穿梭效应的抑制提供了更合理的视角。与此同时，随着N—S键在材料结构中存在的确定，研究者们也针对其化学反应历程提出了相似的新解释。Huang等^[23]提出，硫分子直接在PAN骨架上被还原，S—S键断裂并形成N(c)—S_y—Li键(y≤3)，随后进一步反应生成N(c)—S—Li键和Li₂S分子。在锂化过程结束时，Li⁺与PAN骨架上吡啶氮之间的相互吸引作用促使形成有序的Li₂S-PAN结构。而在脱锂过程中，锂被提取出来，N(c)—S键重新形成[图4(f)]。纵观SPAN电化学反应机理研究，学界认知经历了显著迭代。早期套用传统S₈转化路径的观点已被推翻，无游离多硫化物的固相反应机制成为核心共识。当前争议主要聚焦于共轭自由基配位体系下化学键的动态演变：一是C—S键是否完全参与了可逆断裂与重构；二是随着N—S键结构的提出，反应机制是否进一步迭代为C—S/N—S双键协同的可逆锂化/脱锂过程。

此外，硫相关副反应与活性物质损耗问题同样不容忽视。Wang等^[29]借助气相色谱-质谱联用测试证实，SPAN在首次锂化阶段易发生分子内脱氢反应并释放硫化氢气体[图4(g)]，进而造成首圈容量不可逆衰减，同时引发电极体积膨胀与结构破损。Ding团队^[30]利用透射电镜动态观测还揭示了硫的另一损耗途径：充放电循环过程中SPAN颗粒反复胀缩，致使内部微裂纹周期性萌生与扩张，活性硫易在裂纹界面聚集并转化为硫化锂。即便处于满充脱锂状态，尺寸20~50 nm的硫化锂纳米晶粒仍难以彻底分解残留于材料内部[图4(h)]，堵塞离子传输通道并形成电化学惰性区域，最终造成电池容量持续衰退。与此同时，Mohonta等^[31]最新研究表明，硫基副反应亦可发挥积极作用。充放电过程中电解液分解与界面反应引入的氧元素可与活性硫结合，

生成磺酸锂、硫酸锂等含硫氧官能团物质。循环过程中S—O化学键不易断裂并逐步成为结构主体[图4(i)]，既可作为稳定氧化还原活性位点抑制多硫化物溶解穿梭，又能提升材料本征态密度，为SPAN优异循环性能与高质电容储锂特性提供有力支撑。Zhang等^[32]亦基于该机理，设计出可与SPAN硫链构建稳定S—O共价键的新型黏结剂。

综上可知，SPAN独特的分子结构能够有效调控锂硫电化学反应进程，发挥显著的正向调控作用。尽管不同研究团队对反应细节的解读存在差异，但这些工作共同构建了一个日益完善的SPAN电化学反应机制图景，为材料的理性设计指明了方向。

1.3 聚合物骨架的作用

SPAN的聚合物骨架绝非传统的惰性导电载体，而是一个集“结构锚点”与“电子调控中心”于一体的动态功能单元。首先，关于骨架自身的导电机理，Liu等^[33]通过DFT计算揭示了其内在的半导体特性。研究发现，硫化过程中的脱氢反应形成了延伸的π-共轭网络，构成了导电骨架；同时，以共价键结合的硫原子作为电子给体对骨架进行n型掺杂，显著减小了HOMO-LUMO能隙[图5(a)]。此外，随着重复单元数量的增加，电子在更大区域内离域化，导致能隙进一步减小[图5(b)]，这为材料的导电性提升提供了理论依据。其次，针对充放电过程中骨架的电化学行为，研究普遍认同首次放电是一个骨架深度参与的过程，而非单纯的锂硫反应^[15, 25, 34]。Jin等^[21]通过¹³C NMR表征[图5(c)]提供了直接证据：首次放电后，除保留C=C与C=N的sp²碳信号外，出现了30 ppm (—C—C—) 和65 ppm (—C—N—) 两处sp³碳峰，这些C=C、C=N结构与Li⁺反应生成Li—C—C—Li、Li—C—N—Li，直接贡献了额外容量。在充电过程中，部分锂化结构可脱锂恢复为C=N、C=C，但另一部分则因强相互作用无法完全脱锂，导致首次循环的不可逆容量损失。值得注意的是，C=N信号由150 ppm (1 ppm=10⁻⁶) 移至160 ppm，这源于N及邻位C与Li⁺的配位作用，进一步证实了骨架兼具电化学活性位点的功能。对于上述不可逆过程，Perez Beltran等^[26]通过IpCOHP分析给出了微观解释。他们发现，某些边缘碳原子和吡啶氮原子与锂离子形成的C—Li/N—Li键强度极高，导致脱锂能垒过高

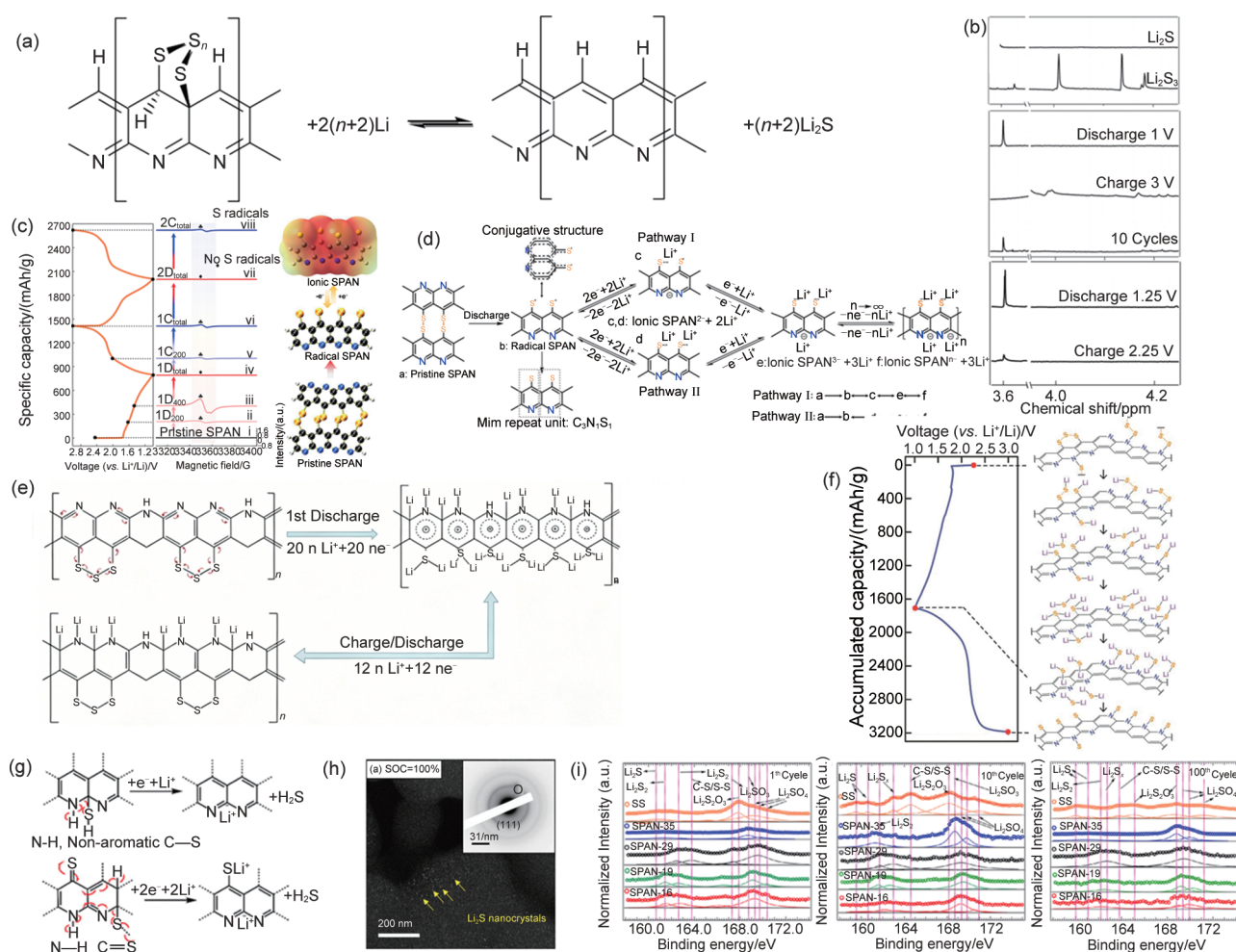


图4 (a) 锂/SPAN电池的总反应^[20]; (b) Li_2S 粉末、 Li_2S_3 溶液以及BzPS的 ^1H NMR谱图^[25]; (c) 循环放电和充电状态下SPAN的对比性原位EPR光谱及结构演变示意图; (d) SPAN储存锂的反应途径示意图^[27]; (e) SPAN正极用于锂硫电池的合理电化学反应机理^[28]; (f) SPAN材料的固-固转变机制^[23]; (g) 生成 H_2S 反应示意图^[29]; (h) SOC=100%SPAN的HRTEM图像及其FFT图像^[30]; (i) 不同圈数循环后锂硫化物的存在形式^[31]

Fig. 4 (a) Overall reaction of Li-SPAN batteries^[20]; (b) ^1H NMR spectra of Li_2S powder, Li_2S_3 solution and BzPS^[25]; (c) Comparative in-situ EPR spectra and structural evolution schematic of SPAN at discharged and charged states; (d) Schematic diagram of the lithium storage reaction pathway of SPAN^[27]; (e) Rational electrochemical reaction mechanism of SPAN cathode for lithium-sulfur batteries^[28]; (f) Solid-solid conversion mechanism of SPAN materials^[23]; (g) Schematic diagram of H_2S generation reaction^[29]; (h) HRTEM image and corresponding FFT image of SPAN at SOC=100%^[30]; (i) Existing forms of lithium sulfides after different cycles^[31]

[图5(d)], 使得部分锂离子在首次循环后被不可逆地“困”在骨架中。嵌入骨架中的锂并非只造成容量的不可逆损失, 其也存在积极作用, 后续研究发现不可逆生成的 Li-C-N-Li 结构具有给电子效应, 提高了共轭骨架的电子云密度、降低了能隙[图5(e)], 从而提升了导电性, 使得第二次循环后充放电之间的电压滞后减小^[35]。据此可将PAN骨架的积极作用归纳为两方面: 一是作为结构锚点, 在脱氢环化及充放电过程中, 对硫及含硫化合物实现吸引与锚定; 二是构建高效导电网络, 制备阶段脱氢硫化形成的

扩展 π -共轭体系、硫原子对骨架的n型掺杂, 以及首次放电时锂离子嵌入骨架, 均显著提升了材料导电性。

2 SPAN材料的内在结构优化

尽管SPAN凭借其功能化的聚合物骨架在解决导电性与穿梭效应方面展现出显著优势, 但在实际应用中, 其性能仍受硫含量、本征导电性及反应动力学等因素制约。与传统依赖外部复合的改性策略不同, SPAN的内在微观结构(包括分子构型与空

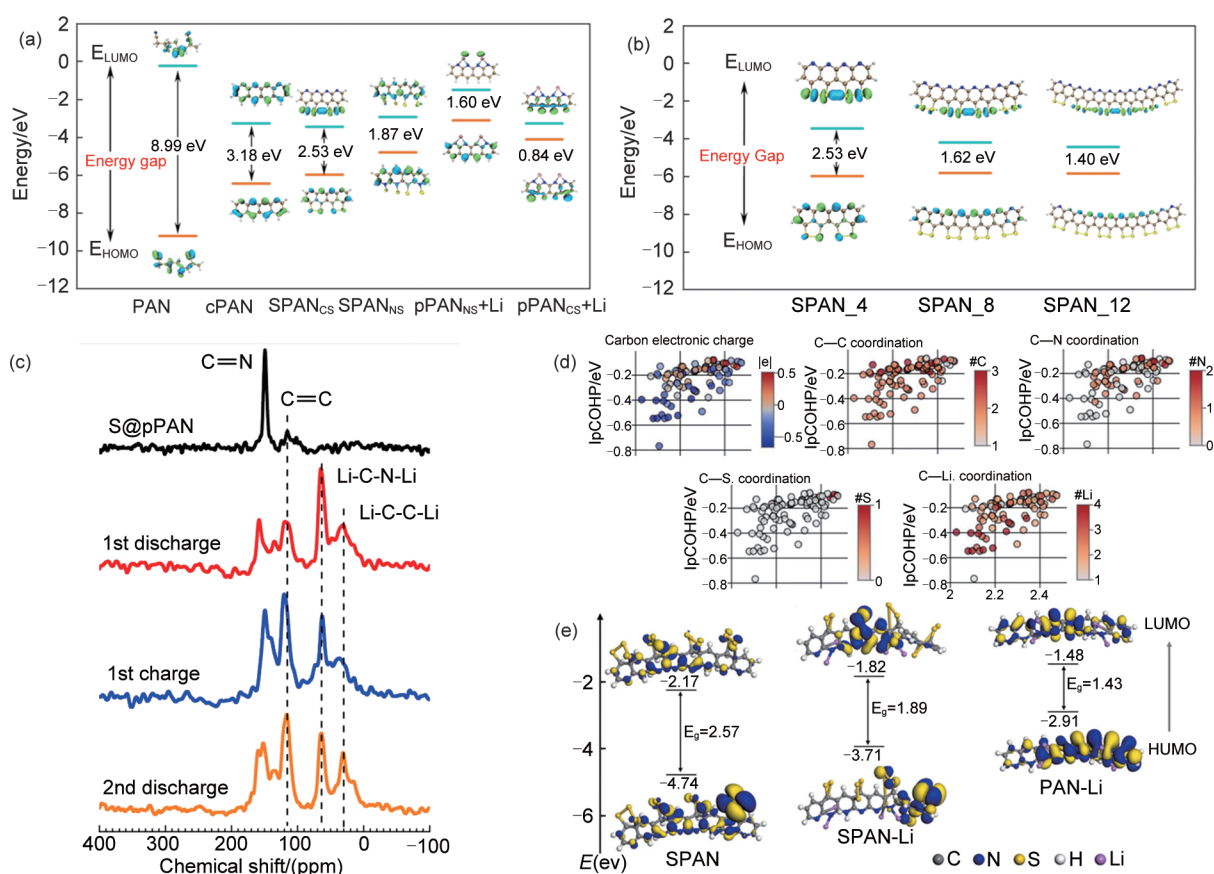


图5 (a) PAN、cPAN、SPAN和pPAN+Li的HOMO/LUMO能级及带隙的密度泛函理论计算结果; (b) 不同链长SPAN_CS的HOMO和LUMO能级及带隙的密度泛函理论计算结果^[33]; (c) S@pPAN在首次放电、首次充电和第二次放电后的 ^{13}C 固态核磁共振谱^[21]; (d) 全放电状态下, 与 Li^+ 离子配位的碳原子的IpCOHP与C—Li键长的关系, IpCOHP积分越负, 移除 Li^+ 离子所需的能量成本就越高^[26]; (e) SPAN、PAN-Li和SPAN-Li的HOMO和LUMO能级图计算结果, Eg表示HOMO与LUMO之间的能隙^[35]

Fig. 5 (a) DFT calculation results of HOMO/LUMO energy levels and band gaps for PAN, cPAN, SPAN and pPAN+Li; (b) DFT calculations of HOMO/LUMO energy levels and band gaps for SPAN_CS with different chain lengths^[33]; (c) ^{13}C solid-state NMR spectra of S@pPAN after the first discharge, first charge and second discharge^[21]; (d) Relationship between IpCOHP and C—Li bond length for carbon atoms coordinated with Li^+ ions at the fully discharged state; a more negative IpCOHP integral corresponds to a higher energy cost for Li^+ removal^[26]; (e) Calculated HOMO and LUMO energy level diagrams of SPAN, PAN-Li and SPAN-Li. Eg represents the band gap between HOMO and LUMO^[35]

间排布) 提供了更为本质的性能优化空间。通过对内部结构的定向调控, 实现比表面积扩展与离子传输路径优化, 有望从根源上提升电化学性能。因此, 深入挖掘 SPAN 本征结构优势, 通过定向设计实现骨架电子结构与高硫负载的协同优化, 已成为突破其能量密度限制的关键科学问题。这一研究方向将为开发高性能、长循环的下一代锂硫电池正极材料提供坚实的理论基础与技术支撑。

2.1 均聚 PAN 的合成与优化

PAN 是决定 SPAN 电池性能的核心前驱体。其化学结构直接决定了对含硫化合物的锚定能力, 而

空间结构则是影响硫负载量的关键因素。丙烯腈在合成过程中的良好调控性质, 是其成为理想前驱体的重要优势。合成条件的细微调控, 即可显著改变产物的分子量、骨架结构与空间形貌, 是提高 SPAN 硫含量、优化其电化学性能的有效途径。Lei 等^[36]通过调控合成溶剂配比 (DMSO/水), 成功诱导生成了主链更长、分子量更高的聚合物, 获得了形貌精细的类花状纳米颗粒[图 6(a)]。该策略显著提升了材料的比表面积 ($87.6 \text{ m}^2/\text{g}$), 促进了 PAN 与硫的有效结合。同时, 延长的共轭聚合物链有效收窄了带隙, 提升了材料导电性。得益于上述结构优

势, S@pPAN555k材料在硫含量提升至约55%的情况下, 仍能维持98%以上的硫利用率; 在0.2 C倍率下, 其初始比容量高达798.1 mAh/g, 循环200次后容量保持率达92.0%, 性能显著优于低分子量材料[图6(b)]。Gong等^[37]进一步揭示了高分子量PAN形貌由球形向纳米花状转变的机制, 指出褶皱与凹凸结构的形成源于溶剂挥发诱导的相分离与收缩失稳。由于高分子量PAN链具有较高的缠结度, 形成的皮层强度大, 因而产生的褶皱幅度更为显著。此外, Zhang等^[38]通过精确控制PAN前驱体的成核与生长速率, 实现了对SPAN花朵状形貌的定向诱导[图6(c)]。这种独特的结构不仅增大了

有效比表面积, 还增强了电解液的浸润与保持能力, 为Li⁺传输提供了便捷通道。尤为重要的是, 花瓣间的空隙为充放电过程中SPAN的体积膨胀提供了天然缓冲空间。与常规SPAN相比, 该花状结构显著提升了材料的比容量与循环稳定性: 在0.2 C下循环200次后, 其放电容量仍保持在777 mAh/g (容量保持率98.5%), 并展现出优异的4 C倍率性能[图6(d)]。综上所述, 从PAN合成源头进行改性具有显著优势。这种基础的结构调控不仅能以低成本实现电池高容量与长寿命的性能提升, 还可为后续的多级改性创造有利条件, 值得进一步深入探索。

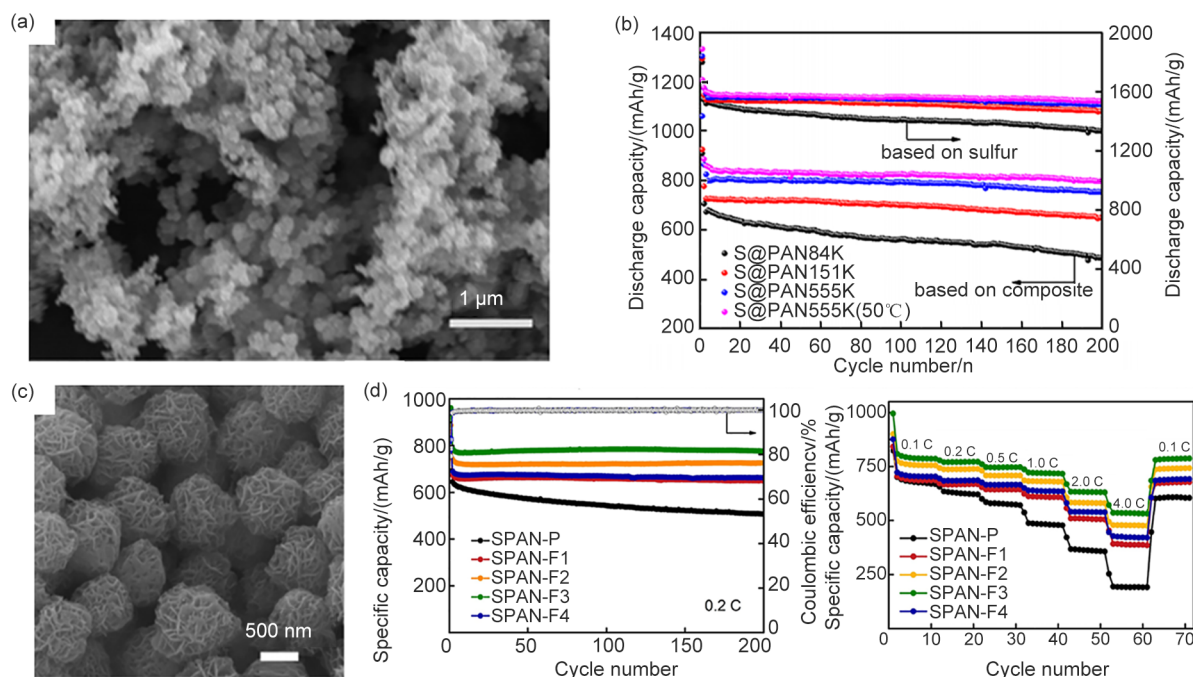


图6 (a) 聚丙烯腈前驱体的SEM图像; (b) 0.2C下各S@pPAN循环性能对比^[36]; (c) 花状PAN的SEM图像; (d) 未改性SPAN与不同合成条件下纳米花SPAN-F在0.2 C条件下的循环性能以及不同倍率的性能测试^[38]

Fig. 6 (a) SEM image of polyacrylonitrile precursor; (b) Comparison of cycling performance of various S@pPAN at 0.2 C^[36]; (c) SEM image of flower-like PAN; (d) Cycling performance at 0.2 C and rate performance tests of pristine SPAN and nanoflower SPAN-F prepared under different synthesis conditions^[38]

2.2 共聚、交联PAN的合成与优化

常规均聚法制备的PAN分子链呈无序排布, 易造成后续硫化所得SPAN材料硫负载量偏低、活性物质分布不均、电子传输受阻等问题。PAN作为高分子聚合物, 可通过分子链结构改性实现极具特色的性能优化, 其中共聚与交联是两类高效且常用的改性策略。Lei等^[39]通过引入交联剂二乙烯基苯(DVB)与AN共聚, 成功合成了具有微孔结构和高比表面积(312.47 m²/g)的交联聚丙烯腈[图7

(a)]。交联形成的三维网络结构和丰富的微孔为硫分子提供了充足的容纳空间, 将硫含量提升至约55%。此外, 该团队还通过将合成后PAN与交联剂水合肼一水合物进行简单浸泡, 同样构建了高比表面积的交联网络, 使硫含量达到53.63%, 并在0.2 C倍率下实现了829 mAh/g的高可逆比容量[图7(b)]^[40]。PAN交联不仅能提升比表面积, 还可用于构建高效的离子传输通道。Tai等^[41]将苯二胺(PDD)与PAN进行交联, 构建了一种非常规的

PAN@PPD@S 结构。PDD 交联形成的有序分子框架有效避免了聚合物链的缠绕, 构建了连续的离子传输通道, 使锂离子迁移速率大幅提升。与未改性的 PAN@S 正极相比, PAN@PPD@S 的 Li^+ 迁移速率提高了 100 倍, 表现出显著优化的倍率性能[图 7(c)]。除化学交联剂外, 辐照交联也是一种有效的手段。Zhang 等^[42]利用高能辐射诱导交联技术, 在 PAN 纤维内部构建了交联结构[图 7(d)]。该方法无需引入化学交联剂, 过程清洁, 且交联度可通过辐照剂量精确调控。交联结构提高了 SPAN 的规整度, 有利于电子传输; 但需要注意的是, 交联位点即

为硫原子的接入点, 这在一定程度上限制了载硫量的进一步提升。由此可见, 交联剂的选择与交联形式的改进对构建 PAN 有序网络结构、提升比表面积及优化导电通路具有显著影响, 值得深入探索。此外, 近年来将丙烯腈共聚体引入 SPAN 电池研究也备受关注。例如, Xu 等^[43]利用丙烯腈与苯乙烯合成了一种单分散的共聚微球[图 7(e)]。规则的微球形态有利于硫化后保持球形结构, 从而实现高振实密度与优异的导电性。同时, 这种含氮、含苯环的共聚物本身具备一定的电化学活性, 亦可作为功能性黏结剂或涂层材料, 展现出多样的应用潜力。

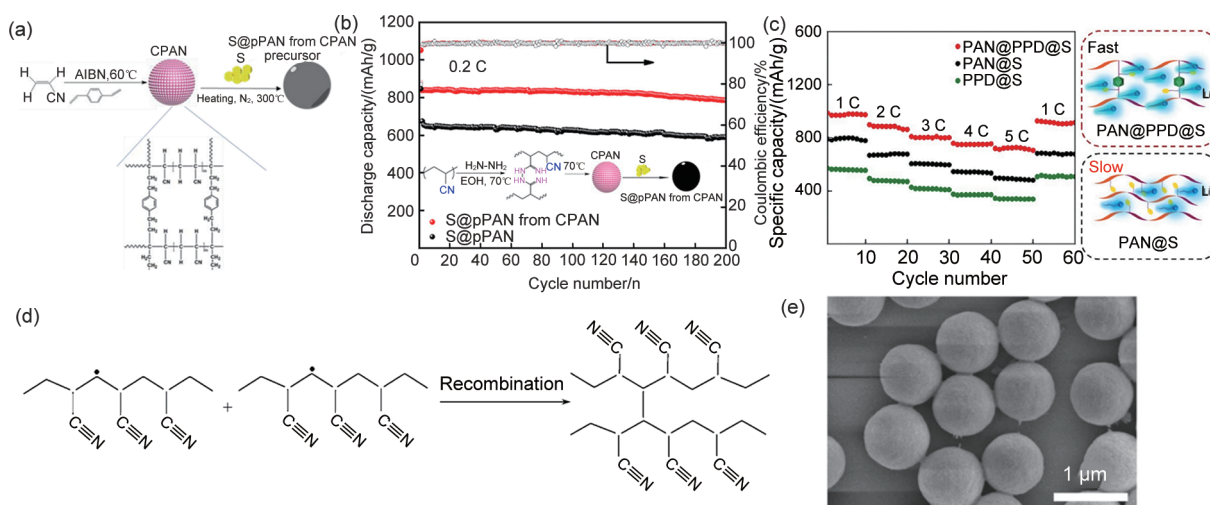


图 7 (a) 交联聚丙烯腈前体合成 S@pPAN 的研究^[39]; (b) CPAN 合成 S@pPAN 的示意图及循环性能对比^[40]; (c) PAN@PPD@S、PAN@S 及 PPD@S 电极的倍率性能^[41]; (d) 聚丙烯腈交联过程中的潜在反应位点与结构^[42]; (e) 丙烯腈-共苯乙烯微球^[43]

Fig. 7 (a) Study on the synthesis of S@pPAN from crosslinked polyacrylonitrile precursor^[39]; (b) Schematic diagram for the synthesis of S@pPAN from CPAN and comparison of cycling performance^[40]; (c) Rate performance of PAN@PPD@S, PAN@S and PPD@S electrodes^[41]; (d) Potential reaction sites and structures during the crosslinking process of polyacrylonitrile^[42]; (e) Acrylonitrile-co-styrene microspheres^[43]

2.3 PAN/SPAN 微观形貌优化

形貌优化的核心目标在于提升电荷传输动力学、循环稳定性及能量密度。得益于 PAN 前驱体优异的可塑性, 可通过多种调控策略实现对材料的造孔、造粒、多维化及纤维化等形貌设计。Wang 等^[44]采用无机盐模板法成功制备了超薄 SPAN 纳米片[图 8(a)]。该结构大幅增加了电极与电解液的接触面积, 有效缩短了电子与离子的传输路径, 从而显著改善了高电流密度下的循环稳定性。Song 等^[45]则以碳酸氢钠为造孔剂, 通过蒸汽法制备了三维多孔 SPAN (TPSPAN) [图 8(b)]。其相互连通的多孔网络不仅提升了电极润湿性, 为离子迁移和电

子传输提供了高效通道, 而且多孔结构还能有效缓解充放电过程中的体积形变, 提高电池寿命。该材料表现出优异的倍率性能与循环稳定性, 在 2.0 A/g 的大电流密度下循环 1000 次后, 容量保持率仍高达 94.6%[图 8(c)]。Zuo 等^[46]通过喷雾造粒法在 SPAN 形貌改性方面实现了实用化突破。该策略通过构筑物理化学交联复合涂层, 将纳米级 SPAN 团聚为微米级次级颗粒[图 8(d)]。这种结构设计既提升了振实密度, 利于厚电极的开发, 又依托强韧的黏结体系有效抑制了体积膨胀, 使其能够适配高容量、贫电解液等严苛工作条件, 最终实现了 530.2 Wh/kg 的高能量密度[图 8(e)]。Li 等^[47]在最新

研究中,将物理限域策略引入SPAN的形貌调控过程。该团队利用蒙脱石(MMT)的层状结构特性,在MMT层间进行丙烯腈的原位聚合,随后进行受限硫化[图8(f)]。MMT的层间空间有效限制了SPAN分子的生长,形成了更致密稳定的结构。同时,MMT可向SPAN基质转移电子,优化材料的

电子传输环境。EIS测试结果表明,SPAN/MMT的 R_{ct} 仅为 $166.1\ \Omega$,远低于纯SPAN样品的 $521.1\ \Omega$ [图8(g)]。循环性能测试显示,在 $3\ \text{A/g}$ 电流密度下的5000次循环中,每圈的容量衰减率仅 0.014% ,而纯SPAN容量衰减迅速,无法维持[图8(h)]。

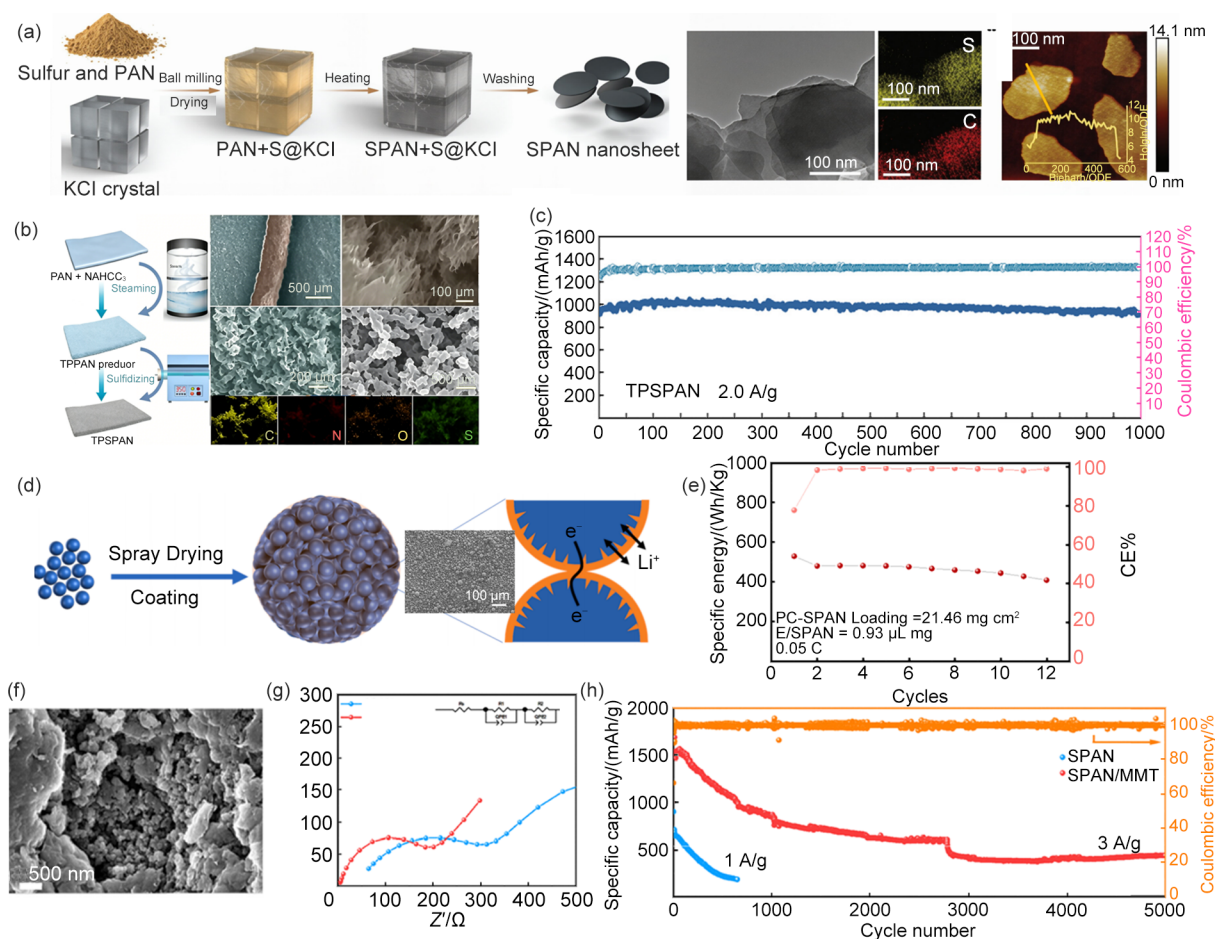


图8 (a) SPAN纳米片的合成及TEM、AFM形貌表征^[44]; (b) TPSPAN正极的合成流程示意图及TPPAN前驱体的扫描电镜图像; (c) TPSPAN正极在 $2.0\ \text{A/g}$ 下的长期循环稳定性^[45]; (d) 纳米颗粒聚集形成微米级结构; (e) 超厚PC—SPAN电极在极稀电解液条件下的循环性能^[46]; (f) SPAN/MMT的SEM图像; (g) SPAN与SPAN/MMT的拟合曲线及对应等效电路; (h) SPAN在 $1\ \text{A/g}$ 电流密度下、SPAN/MMT在 $3\ \text{A/g}$ 电流密度下的长循环性能及SPAN/MMT的库仑效率^[47]

Fig. 8 (a) Synthesis of SPAN nanosheets and morphological characterization by TEM and AFM^[44]; (b) Schematic synthesis route of TPSPAN cathode and SEM images of TPPAN precursor; (c) Long-term cycling stability of TPSPAN cathode at $2.0\ \text{A/g}$ ^[45]; (d) Aggregation of nanoparticles into microscale structures; (e) Cycling performance of ultra-thick PC—SPAN electrode under lean electrolyte conditions^[46]; (f) SEM images of SPAN/MMT; (g) Fitted curves and corresponding equivalent circuits of SPAN and SPAN/MMT; (h) Long-term cycling performance of SPAN at $1\ \text{A/g}$ and SPAN/MMT at $3\ \text{A/g}$, together with the Coulombic efficiency of SPAN/MMT^[47]

除采用模板、造孔与造粒等手段调控微观形貌外,静电纺丝技术已成为SPAN形貌改性的另一重要途径。该工艺通过调节纺丝电压等参数,驱动溶解后的PAN溶液在高压静电场下发生喷射、牵伸

并固化,从而制备出直径可控、无团聚且连续的一维PAN纳米纤维[图9(a)]^[48]。该方法不仅能显著重构聚丙烯腈的形貌,更为关键的是,通过引入功能性添加剂可实现对材料结构的多重调控,其中构建

多孔纤维结构对性能的改善尤为显著。Zhang 等^[49]将微孔碳多面体 (MCPs) 与 PAN 简单共混后进行纺丝[图 9(b)], 成功构建了基于 PAN 纳米纤维的导电网络。该网络为电子与离子提供了连续的传输通道, 显著缩短了扩散路径并降低了电荷转移阻抗; 同时, 借助 MCPs 的高孔容特性, 实现了高达 52% 的硫负载量。Frey 等^[50]则以 75% PAN 和 25% 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为共混原料进行纺丝。在热硫化过程中, PAN 骨架保留了一维纤维形貌, 而 PMMA 组分脱除后形成了圆柱状大孔[图 9(c)]。这种纤维状大孔结构为电子/离子传输提供了高效通道, 使其具备了 8 C 的超高倍率性能及长达 1200 次的循环稳定性, 性能远优于颗粒状 SPAN[图 9(d)]。同样以 PMMA 为添加剂, Wang 等^[51]进一步优化了纺丝工艺, 将 PAN/PMMA 纳米纤维的直径从 30 μm 细化至约 250 nm[图 9(e)]。经硫化热解处理后, 材料的比表面积由 22 m^2/g 提升至 65 m^2/g , 大幅增加了电极与电解液的接触面积。得益于此, 该材料表现出卓越的循环稳定性, 0.2 C 下循环 100 次后容量保持在 1144 mAh/g (以硫计), 以及优异的倍率性能, 2 C 下循环 500 次后容量仍达 794 mAh/g (以硫计), 库仑效率接近 100%[图 9(f)]。Li 等^[48]则对其中纤维直径变化带来的性能影响进行了系统性研究。发现, 在不破坏纤维结构的前提下, 随着电压升高, 纤维直径变细, 比表面积增大, 从而增强了硫负载能力; 同时, 超细纤维有效缩短了锂离子的迁移距离, 显著提升了传输效率。Tian 等^[52]将多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和聚苯乙烯 (PS) 封装进聚丙烯腈纤维中 (HSPAN), 构筑了双传输通道机制[图 9(g)]。电子通道: 引入的 MWCNTs 构建了导电网络, 加速电子传导。离子通道: PS 热解形成的同轴纳米通道 (100~400 nm 宽) 提供了低曲折度的路径, 促进电解液渗透和锂离子传输[图 9(h)]。这种快速的电子-离子协同传输, 补偿了醚类电解液中可能存在的溶剂化效应, 使得氧化还原反应极快, 让反应物来不及溶解就完成了转化。实现了醚类电解液在 Li-SPAN 中的应用。

此外, 优异的纺丝成形性为构建自支撑网络提供了结构保障, 而 PAN 基体与导电组分在纺丝过程中的良好相容性, 则为锂硫电池独立式电极的设计开辟了路径。Liu 等^[53]以 PAN、PS 及气相生长碳

纤维 (VGCF) 为原料, 通过静电纺丝结合梯度热处理, 成功制备了 SVF 复合正极[图 9(i)]。在此结构中, PS 热解形成的多孔通道促进了离子传输, VGCF 的均匀嵌入显著提升了导电网络密度。尤为重要的是, 该无集流体/无黏结剂的集成化设计, 大幅降低了非活性组分的质量占比, 从而显著提高了电极的硫负载量与有效比容量。SVF 电极的面载硫量可达 6.37 mg/cm^2 , 约为传统涂覆法制备 SP 电极的 2.8 倍。类似地, Li 等^[54]通过将 PAN 与碳纳米管 (CNT) 共混纺丝, 也成功制备了高性能的自支撑独立电极。Yi 等^[55]则创新性地引入具有电化学活性的聚吡咯 (PPy) 作为功能性添加剂替代传统碳材料, 也构造了高倍率性能的独立电极[图 9(j)], 其独特的中空结构与 PPy 自身的硫负载能力, 在一定程度上进一步提升了电极的整体硫含量与利用率。静电纺丝技术并非对传统 PAN 颗粒材料的简单形貌改性, 而是从材料结构到电极构型的一次根本性革新。该技术利用一维纳米纤维的本征结构优势, 有效克服了 PAN 颗粒材料固有的传质效率低、活性位点受限及非活性组分占比高等瓶颈问题, 实现了高硫负载、高倍率、长循环及柔性化的综合性能提升。同时, 这种高度可设计的纤维结构也为后续的多种掺杂与功能化改性提供了理想的基底平台, 是 SPAN 材料领域极具潜力的研究方向。

综上, 针对 PAN/SPAN 材料微观形貌调控的改性手段丰富多元, 不同改性策略在结构调控思路、工艺实施路径上各有侧重。本文借助表 1 系统归类各类形貌改性手段, 对比梳理各方案的调控核心与电化学性能改善效果, 直观量化性能提升程度, 并客观总结现有改性方法存在的短板与应用局限, 为后续形貌结构优化工作提供完整数据参考。

2.4 PAN 与 S 热反应优化

从 PAN+S 到 SPAN 是一个多阶段的热反应过程, 人们围绕不同温度对产物的影响进行了广泛研究, 明确了许多产物在不同温度下的存在界限[图 10(a)]^[56-57]。近期 Wang 等^[58]利用原位同步辐射技术, 首次在 SPAN 合成过程中实时分析了原子级结构演变机制。初始阶段为硫熔化与自由基生成, 温度升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 硫环打开形成自由基。随后硫自由基攻击线性 PAN (I-PAN), 夺取氢原子, 促使 PAN 发生环化反应形成环化 PAN (c-PAN), 并释放 H_2S 。关键阶段在约 320 $^{\circ}\text{C}$ 时, S—C 键开始

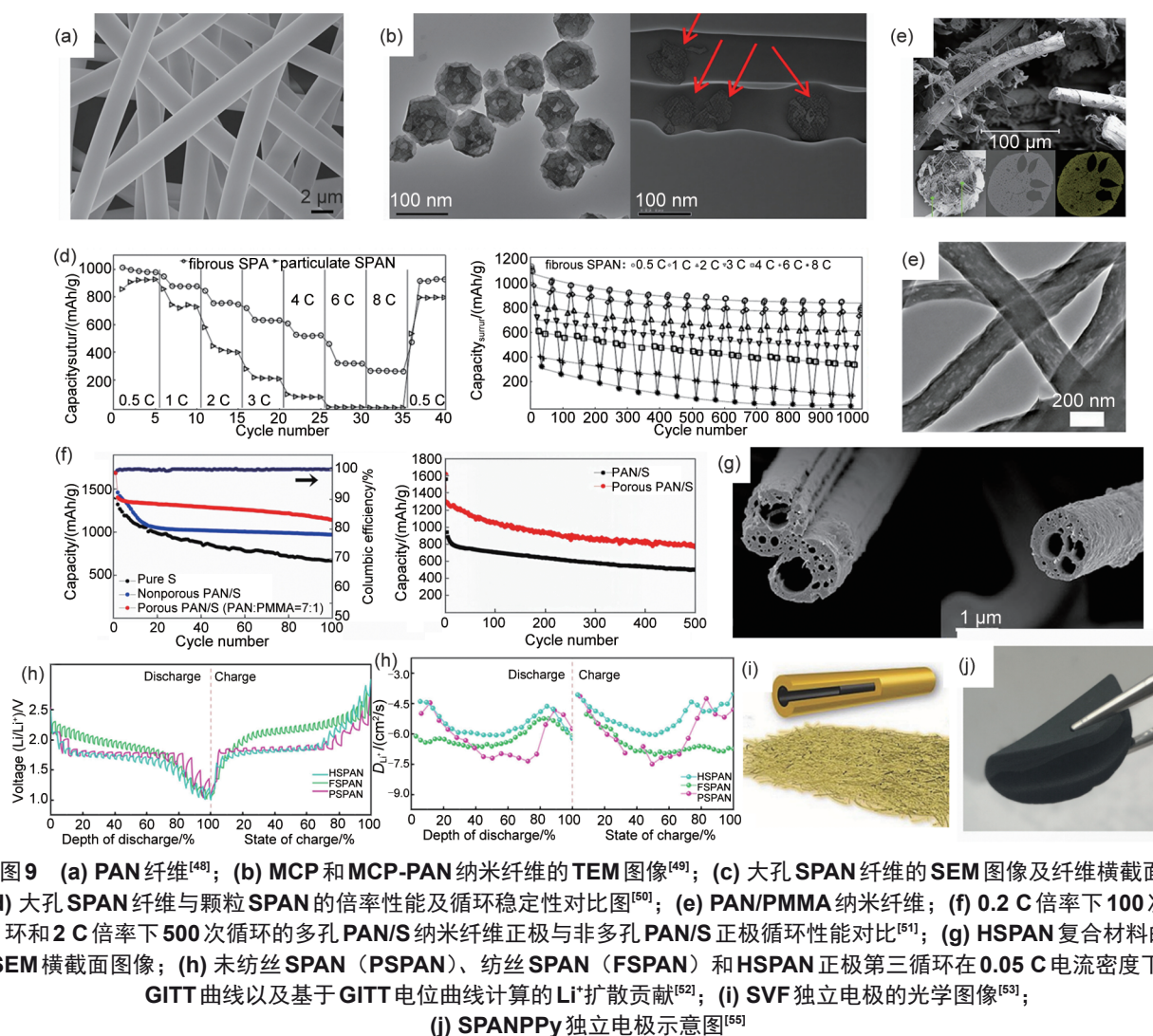


Fig. 9 (a) PAN fibers^[48]; (b) TEM images of MCP and MCP-PAN nanofibers^[49]; (c) SEM images of macroporous SPAN fibers and fiber cross-section; (d) Comparison of rate performance and cycling stability between macroporous SPAN fibers and granular SPAN^[50]; (e) PAN/PMMA nanofibers; (f) Cycling performance comparison of porous PAN/S nanofiber cathode and non-porous PAN/S cathode after 100 cycles at 0.2 C and 500 cycles at 2 C^[51]; (g) Cross-sectional SEM images of HSPAN composite; (h) GITT curves at 0.05 C in the third cycle of pristine SPAN (PSPAN), fibrous SPAN (FSPAN) and HSPAN cathodes, and Li⁺ diffusion contribution calculated from GITT potential profiles^[52]; (i) Optical photograph of the SVF self-supporting electrode^[53]; (j) Schematic diagram of the SPAN/PPy self-supporting electrode^[55]

形成，它的形成阻止了c-PAN进一步融合成二维网络结构，保留了一维的吡啶链骨架，而且S—C键的形成促进了吡啶骨架之间的 π - π 堆积，提供了连续的电子传输通道，稳定了硫中心的自由基。最后阶段是链段规整与短链硫形成，在320℃以上，长链硫断裂并转化为短链硫(S₂/S₄)。这一过程像“拉链”一样将聚合物链拉近，形成致密的骨架，这是实现可逆硫氧化还原的基础[图10(b)]。Fanous等^[59]则对高温影响进一步研究，其通过

Raman、XPS等表征证实，温度>450℃时SPAN发生降解，生成CS₃碎片[图10(c)]，造成材料结构破坏。Langrud等^[60]的多相表征研究则深入揭示了不完全硫化对电化学性能的负面影响。研究表明，300℃下制备的SPAN因具有残留游离硫和未反应的PAN组分，不仅引发多硫化物穿梭，还导致界面阻抗持续增大，严重影响循环稳定性。Miao等^[61]利用甲苯萃取未键合硫，进一步直观地对比了硫残留的危害，残留硫的存在增加了锂离子扩散阻力，

表 1 不同形貌改性手段对 SPAN 的电化学性能影响对比及改性局限性

Table 1 Comparison of the effects of different morphology modification strategies on the electrochemical performance of SPAN and the limitations of corresponding modification methods

形貌	硫质量 分数/%	循环稳定性	高倍率	改性特点	局限性	参考 文献
二维超薄 SPAN 纳米片	46	0.2 A/g, 300 圈后 484 mAh/g, 容量保持率 76.8%	2 A/g, 100 圈后 408 mAh/g 容量保持率 95%	二维片层增加接触面积, 缩短传输路径, 倍率性能提升	加速电解液分解、界面副反应	[44]
三维多孔 TPSPAN	/	0.5 A/g, 500 圈后 1020 mAh/g (基于硫), 每圈容量衰减仅 0.02%	2 A/g (986 mAh/g, 基于硫)	多孔结构比表面积增大, 电解液浸润性极佳	结构力学强度弱, 孔壁易开裂	[45]
SPAN 二次 颗粒	/	0.2 C, 200 圈后 662.1 mAh/g, 容量保持率 99.17%	0.3 C (547.4 mAh/g, 高负载 8.4 mg/cm ²)	力学强度、结构完整性良好, 适配超高面载厚电极	高温、极端工况下涂层稳定性存在潜在风险	[46]
蒙脱石纳米 限域	/	0.2 A/g, 150 圈循环, 容量保持率 99.7%	6 A/g 回调到 0.2 A/g 时, 容量恢复率 95%	层状载体构建离子通道、抑制活性物质流失	引入惰性 MMT, 整体电极单位质量/体积比容量被稀释	[47]
PAN 纤维	46.73	0.2 C, 200 圈后 1181 mAh/g (基于硫), 容量保持率 92%	1 C (1046 mAh/g, 基于硫)	利用小纤维高比表面积提升载硫与反应活性	载硫上限≈47%, 难以进一步提升	[48]
MCP 碳多面体 PAN 纤维	52	0.1 C, 200 圈后 666.2 mAh/g, 容量保持率 84.4%	4 C (370 mAh/g)	多面体微孔碳-纤维协同, 实现超高硫含量	高硫负载下活性物质利用率下降	[49]
PMMA 造孔 PAN 纤维	41~46	0.5 C, 1200 圈后 800 mAh/g (基于硫), 容量保持率超 80%	8 C (380 mAh/g, 基于硫)	PMMA 降低 PAN 结晶度, 热解造孔, 纤维交织形成连续导电网络	比表面积提升有限, 硫含量无实质突破	[50]
PMMA 造孔 PAN 纤维	48	0.2 C, 100 圈后 1144 mAh/g (基于硫)	2 C, 500 圈后容量稳定在 794 mAh/g (基于硫)	优化纤维直径, 增加了电极与电解液的接触面积	纳米纤维量产难度高于传统纺织纤维	[51]
PS 热解造孔 PAN 纤维	50.47	1 C, 800 圈后 1145 mAh/g (基于硫), 容量保持率 68%	2 C (947mAh/g, 基于硫)	构筑了双传输通道, 适配醚基体系	工艺复杂, 量产成本高	[52]
自支撑多孔 SVF 复合纤维	37.78	1 C, 150 圈后 903 mAh/g (基于硫, 面载 6.37 mg/cm ²), 容量保持率 94.55%	4 C (300 mAh/g, 基于硫)	多孔纤维辅助惰性高导电材料, 适配面载量性能	造孔与掺碳一定程度牺牲硫占比	[53]
自支撑纤维 SPAN/CNT	41.05	0.4 A/g, 200 圈后 1280 mAh/g (基于硫), 容量保持率 96%	1.6 A/g (810 mAh/g, 基于硫)	500℃ 硫化温度, 提升倍率性能	高温对硫含量影响较大	[54]
自支撑纤维 SPAN/PPy	/	0.5 C, 400 圈后 1155 mAh/g (基于硫), 几乎无衰减	5 C (455 mAh/g, 基于硫)	PPy 为活性导电聚合物, 自身可硫化形成 SPPy 储硫	规模化成本高于纯碳填料体系	[55]

特别是在高荷电态下，导致充电倍率性能下降，研究明确了完全共价键合是性能保障的关键前提。综上所述，明确合成温度对反应过程的影响机制，是保障 SPAN 材料电化学性能的基础，同时也为热硫化反应的精准调控提供关键理论依据。

预热处理作为优化热反应的核心手段，其工艺不断演进。Páez Jerez 等^[62]首创低温两步合成工艺，通过 150℃ 预熔融单质硫为后续反应提供均匀界面，使 300℃ 下合成的 SPAN 即可实现稳定循环，大幅降低传统工艺的温度与耗时，但材料硫含量仅 38.3%，难以满足高比能电池的需求。Shi 等^[63]则提出 PAN 预环化策略，将 PAN 溶于亚硫酰氯（SOCl₂），在 130℃ 下低温预环化，得到碳氮比接近理论值的规整六元环共轭主链[图 11(a)]。规整的共轭结构为电子传输提供高效通道，且 SOCl₂ 分解产生的硫氯化物可作为硫化剂，无需额外添加单

质硫，在 300℃ 煅烧 4 h 即完成深度硫化。表现出优于固相法 SPAN 的倍率性能与循环稳定性[图 11(b)]。该设计思路在简化工艺的同时无需额外添加单质硫，兼具经济性与规模化潜力。Wang 等^[64]进一步开发空气氛围中的 PAN 预环化工艺，通过 200℃ 预环化调控 PAN 环化程度，制得骨干缺陷最小、石墨化程度最高的 air200-SPAN，其吡啶氮含量与 Li⁺ 扩散系数大幅提升，成功突破 SPAN 高倍率动力学瓶颈[图 11(c)]。在 3 C 高倍率下循环 1400 次后每圈容量衰减率仅 0.01%[图 11(d)]。预热处理通过物理熔融或化学预改性手段，持续突破合成温度、工艺参数与电化学性能之间的协同瓶颈。然而上述预处理改性手段，材料普遍面临硫含量偏低的不利影响，制约了材料比容量的进一步提升，亟需通过系统性研究加以解决。

在 PAN 的硫化过程除预处理工艺改性外，引

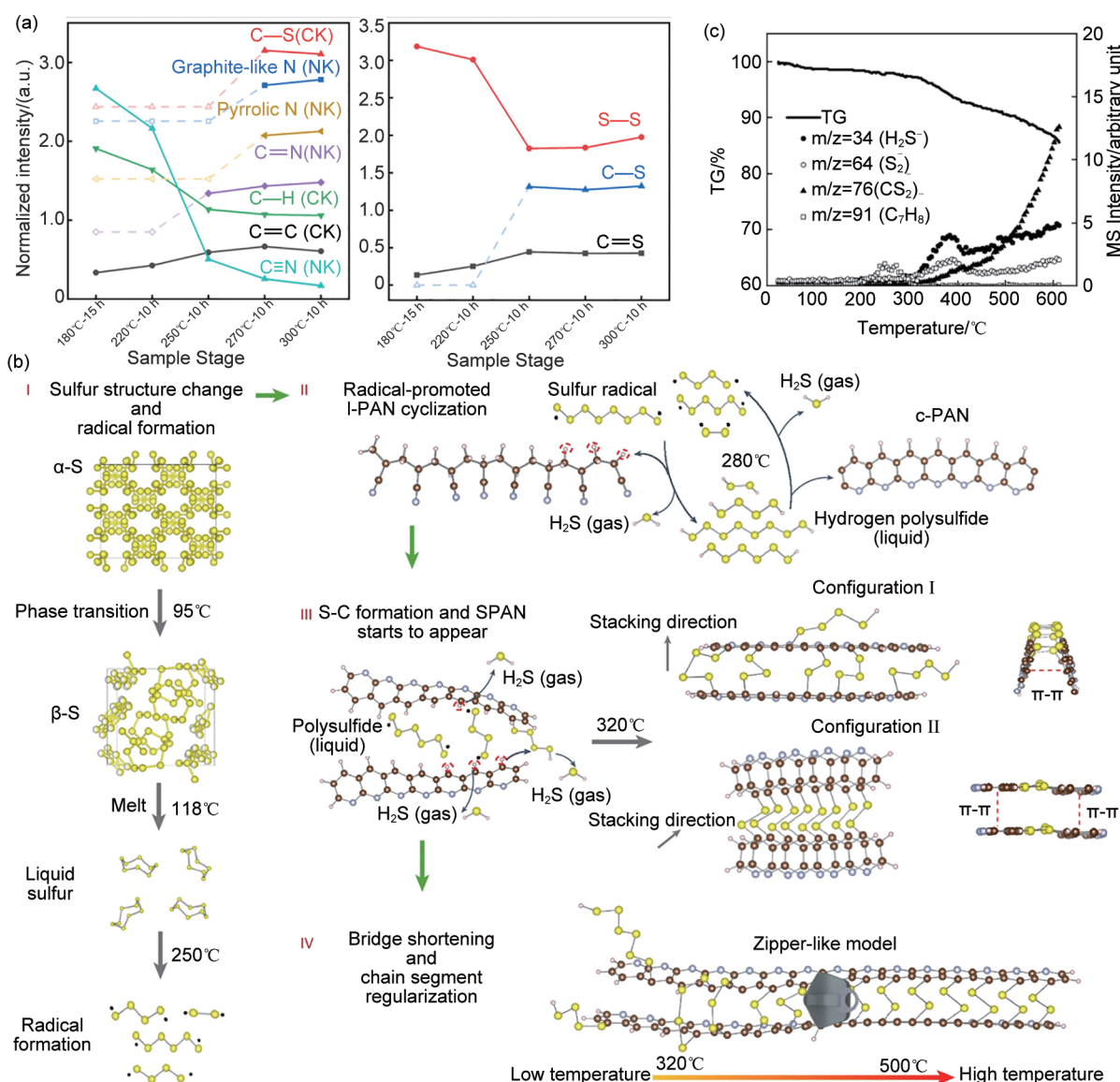


图10 (a) X射线吸收光谱中随温度变化的C K-edge、N K-edge以及S K-edge的峰强演变^[57]; (b) SPAN合成与结构演化的连续阶段: 阶段I: 发生相变, 随后硫元素熔融并形成自由基; 阶段II: 自由基促进I-PAN环化反应并生成c-PAN; 阶段III: S—C键形成及 π - π 堆积作用启动; 阶段IV: 从长链硫结构向短链硫结构转变, 同时 π - π 堆积作用更为有序^[58]; (c) SPAN的TG-MS谱图^[59]

Fig. 10 (a) Peak intensity evolution of C K-edge, N K-edge and S K-edge with temperature in X-ray absorption spectroscopy^[57]; (b) Sequential stages of SPAN synthesis and structural evolution. Stage I: phase transition followed by sulfur melting and radical formation. Stage II: radicalpromoted I-PAN cyclization and c-PAN formation. Stage III: S—C bond formation and the initiation of π - π stacking. Stage IV: long- to short-chain-sulfur transition and more regulated π - π stacking^[58]; (c) TG-MS spectra of SPAN^[59]

入功能性化合物也成为调控该过程的有效策略。Wang团队率先系统研究了硫化促进剂在SPAN合成中的应用, 通过对比六种不同促进剂, 证实二苯胍(DG)为最优添加剂^[65-66]。研究表明, DG能与硫反应生成大分子多硫化物活性基团, 这些基团能够有效撑开PAN分子链, 暴露出更多硫化位点[图11(e)]。得益于此, SPAN的硫负载量提升了

14%, 达到51.52%, 改性正极在0.1 C下的可逆容量高达897 mAh/g[图11(f)]。后续机理研究进一步揭示, DG还能促进PAN的脱氢环化反应, 诱导形成更多导电芳环结构, 从而显著改善材料的反应动力学特性^[67]。Zhang等^[68]则另辟蹊径, 通过引入路易斯酸性化合物硼酸来调控环化反应。材料表征结合第一性原理计算证实, 硼酸能优先与PAN通过

较低的形成能形成 B—N 键和 C—O 键, 从而有效延迟 PAN 的环化反应[图 11(g)]。基于此策略制备的 SPAN-1.5% HBO 材料, 其硫负载量进一步提升至 54.24%。上述研究表明, 通过引入功能性化合物

定向调控高温硫化反应路径, 能够促进 SPAN 材料硫负载量与反应动力学的同步优化, 但该类改性手段对温度和时间控制要求更高, 需要注意能耗和生产成本。

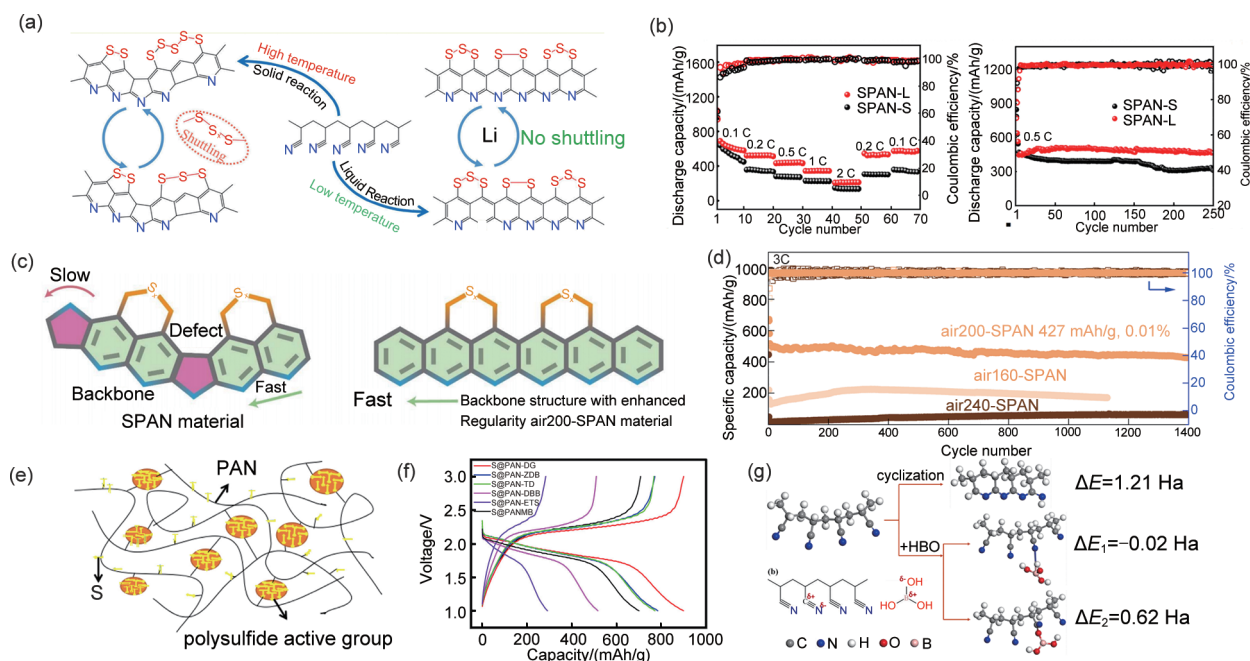


图 11 (a) 液相和固相反应对比示意图; (b) 液相合成 (SPAN-L) 与固相合成 (SPAN-S) 的倍率性能以及 0.5 C 长期循环性能^[63]; (c) 完整骨架结构对 SPAN 材料离子和电子导电性影响的示意图; (d) 不同预环化温度在 3 C 高倍率下循环性能对比^[64]; (e) S@PAN 与硫化促进剂共硫化示意图; (f) 0.1 C 倍率下 S@PAN-VA 复合材料的二次充放电曲线^[65]; (g) PAN 与 PAN 之间、PAN 与 HBO 之间结合效应的示意图^[68]

Fig. 11 (a) Schematic comparison of liquid-phase and solid-phase reactions; (b) Rate performance and long-term cycling performance at 0.5 C of liquid-phase synthesized SPAN-L and solid-phase synthesized SPAN-S^[63]; (c) Schematic illustration of the influence of intact skeleton structure on ionic and electronic conductivity of SPAN materials; (d) Comparison of cycling performance at a high rate of 3 C under different pre-cyclization temperatures^[64]; (e) Schematic diagram of co-sulfurization of S@PAN with sulfurization accelerator; (f) Second charge-discharge curves of S@PAN-VA composite at 0.1 C^[65]; (g) Schematic illustration of the binding effect between PAN and PAN, and between PAN and HBO^[68]

3 SPAN 正极材料的外部掺杂改性

3.1 碳材料的引入

碳纳米材料因其优异的导电性和结构稳定性, 被视为提升锂硫电池正极性能的关键组分。通过构建高效的三维导电网络, 不仅能显著增强 SPAN 体系的电子传输能力, 优化倍率性能, 还能有效缓冲循环过程中的体积变化, 提升结构稳定性。Wang 团队早期便通过原位聚合法, 先后将 MWCNT (10%)^[69]与石墨烯 (4%)^[70]引入 SPAN 体系[图 12 (a)(b)]。碳材料的引入在构筑导电骨架的同时缓解了体积膨胀, 其中石墨烯掺杂体系表现更优, 0.1 C

下循环 100 次后容量保持率达 80%, 远高于常规材料循环 50 次后的 66%。为进一步提升改性效率, Li 等^[71]优化了制备工艺, 采用溶剂交换法仅引入 3% 的还原氧化石墨烯, 便成功构建了高效的导电网络并抑制了体积膨胀[图 12(c)]。该材料在 0.1 C 下循环 100 次后容量保持率达 85%, 且在 2 C 高倍率下仍能提供 828 mAh/g (以硫计) 的可逆容量[图 12(d)]。Kuo 等^[72]则采用溶解-再沉淀法, 将导电碳黑 Super P 与多孔结构同步引入电极构建中。这一策略有效增大了材料比表面积, 改善了电解液浸润性并降低了界面阻抗[图 12(e)]。在维持 54.5% 高硫负载的同时, 材料在 0.1 C 下循环 100 圈容量

保持率达 83%，即使在 10 C 超高倍率下仍能释放出 492 mAh/g（以硫计）的比容量[图 12(f)]。针对部分碳材料在掺杂时难以在 SPAN 体系中均匀分布的问题，Liu 等^[73]以多壁碳纳米管为掺杂剂，结合模拟与实验，确定了胺基化导电材料与 PAN 的溶解度参数匹配且混合自由能最低[图 12(g)]。这种高度相容性构建了均匀的导电网络，大幅提升了电子传导效率[图 12(h)]与电极稳定性。改性后的电极在 1 C 高倍率下 400 次循环后容量保持在 594.8 mAh/g（以硫计），单圈衰减率仅 0.002%，循环稳定性远超未改性及羧基改性样品[图 12(i)]。

综上所述，将碳纳米管、石墨烯、多孔碳等各类碳基导电骨架复合引入 SPAN 基体，可显著改善电极导电性、缓解充放电过程中的体积膨胀，对提升 SPAN 复合材料的倍率放电性能与长周期循环稳定性均具备突出优化效果。但不同碳材料自身的本征结构、导电机制与复合方式存在明显差异，致使各改性体系对电化学性能的增益方向各有侧重。部分碳材料侧重构筑连续导电网络、优化高倍率容量，部分则以缓冲结构应力、延长循环寿命为核心优势。与此同时，各类碳基改性方案在制备成本、分散均匀性、性能提升幅度等方面均存在短板。本文依托表 2 系统汇总各类碳基改性体系的性能差异与缺陷，明晰不同碳材料的增效机制，梳理后续研究与实际应用中需要重点考量的关键问题。

如前文所述，碳材料具备优异的导电性能，既可与 SPAN 纤维复合构筑一体化电极；也可通过微观结构与导电网络的合理调控，直接与 SPAN 颗粒相结合，构建高硫负载、高性能的自支撑复合电极体系。Peng 等^[74]采用真空抽滤法制备了 S/PAN/GO

自支撑复合正极[图 13(a)]。GO 片层结构不仅提供离子传导通道，还增强了结构稳定性；在相同负载条件下，该电极展现出更高的可逆比容量与更优异的循环稳定性。Kim 等^[75]则借助几何工程设计，通过 1 GPa 高压造粒工艺制备出了致密的 2D-SPAN/G 正极[图 13(b)]，在将硫负载提升至 10 mg/cm²的同时，电极厚度仅控制在 200 μm。Wang 等^[76]进一步挑战更高负载，提出 3D 多孔石墨烯/SPAN (3DHG/PS) 复合结构：利用 H₂O₂ 刻蚀制备多孔氧化石墨烯 (HGO)，构建三维互连框架，在实现高速电荷传导的同时有效缓冲体积膨胀，利于高负载电极构建[图 13(c)]。该电极在 15.2 mg/cm² 超高负载下，经 2 C 倍率循环 1500 次后容量衰减率仅为 0.012% [图 13(d)]，0.05 C 下的能量密度高达 2357.8 Wh/kg，成功解决了厚电极中电子/离子传输受阻的关键难题。近期，Lu 等^[77]的研究进一步优化了制备工艺与结构协同，提出了两种低成本、可规模化的方案。其一，以三聚氰胺泡沫衍生碳 (CF) 为骨架，利用还原氧化石墨烯 (RGO) 填充大孔形成多级结构，通过两步真空浸渍法制备 SPAN@CF-RGO 自支撑电极[图 13(e)]。丰富的孔隙结构有利于电解液浸润和离子快速传输，Li⁺ 扩散系数达 10⁻⁷~10⁻⁹ cm²/s，高倍率下容量衰减平缓，显著优于纯 SPAN 电极[图 13(f)]。其二，采用高速分散-涂覆工艺制备具有珍珠层结构的 SPAN/RGO 薄膜[图 13(g)]，使 SPAN 纳米颗粒均匀嵌入 RGO 层间。RGO 纳米片有序堆叠形成的致密导电骨架，既提供了连续的电子传输通道，又通过层间空间缓冲硫在充放电过程中的体积膨胀，有效避免电极开裂。该电极倍率性能远优于纯 SPAN[图 13(h)]，且

表 2 不同碳材料改性对 SPAN 的电化学性能影响对比及改性局限性

Table 2 Comparison of the effects of different carbon material modifications on the electrochemical performance of SPAN and the limitations of modification methods						
引入材料	硫质量 分数/%	循环稳定性	高倍率	改性效果	局限性	参考文献
原始多壁碳纳米管	48	1 C (697 mAh/g)，容量保持率 85% (100 圈)	4 C (450 mAh/g)	构建核壳导电结构，兼顾导电和结构支撑	原始 MWCNT 易团聚	[69]
石墨烯	47	0.1 C (1500 mAh/g，基于硫)，容量保持率 80% (100 圈)	6 C (800 mAh/g，基于硫)	二维石墨烯构建 3D 纳米集流体，强化导电与分散	未进一步提升长循环性能	[70]
还原氧化石墨烯	44	0.1 C (1467 mAh/g，基于硫)，容量保持率 85% (100 圈)	2 C (828 mAh/g，基于硫)	利用表面官能团锚定多硫化物	涉及氧化石墨烯原位聚合，倍率性能不及石墨烯	[71]
导电炭黑	54.5	0.1 C (1500 mAh/g，基于硫)，容量保持率 83% (100 圈)	10 C (492 mAh/g，基于硫)	多孔骨架，提升整体导电性、缓冲硫的体积膨胀	相比石墨烯体系，高倍率容量略有下降	[72]
氨基多壁碳纳米管	/	1 C (843.4 mAh/g，基于硫)，容量保持率 90.0% (400 圈)	4 C (207.2 mAh/g，基于硫)	碳管表面官能化，提升与 PAN 的相容性、分散性	官能化碳管成本高于原始碳材料	[73]

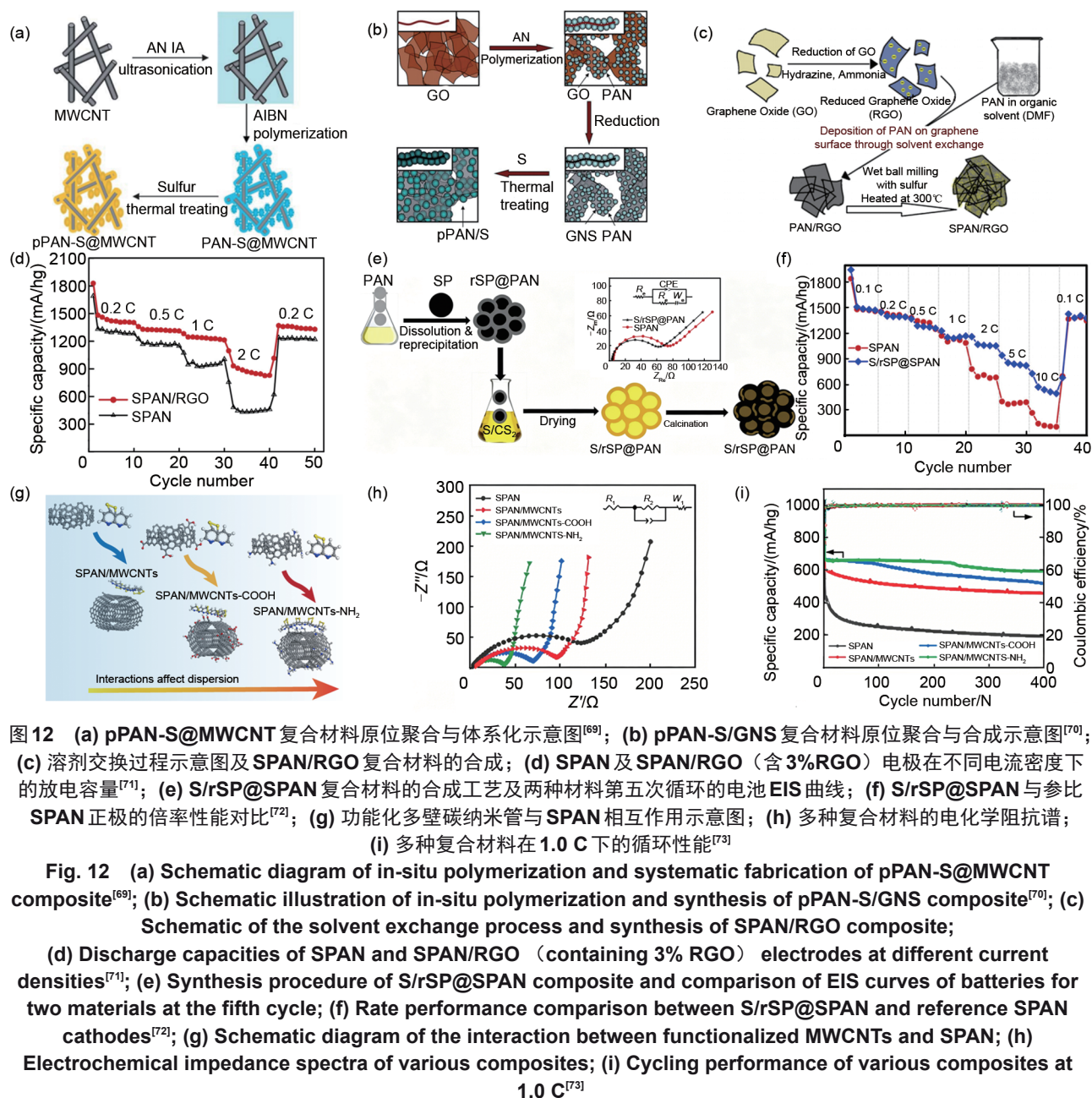


图 12 (a) pPAN-S@MWCNT 复合材料原位聚合与体系化示意图^[69]; (b) pPAN-S/GNS 复合材料原位聚合与合成示意图^[70]; (c) 溶剂交换过程示意图及 SPAN/RGO 复合材料的合成; (d) SPAN 及 SPAN/RGO (含 3% RGO) 电极在不同电流密度下的放电容量^[71]; (e) S/rSP@SPAN 复合材料的合成工艺及两种材料第五次循环的电池 EIS 曲线; (f) S/rSP@SPAN 与参比 SPAN 正极的倍率性能对比^[72]; (g) 功能化多壁碳纳米管与 SPAN 相互作用示意图; (h) 多种复合材料的电化学阻抗谱; (i) 多种复合材料在 1.0 C 下的循环性能^[73]

Fig. 12 (a) Schematic diagram of in-situ polymerization and systematic fabrication of pPAN-S@MWCNT composite^[69]; (b) Schematic illustration of in-situ polymerization and synthesis of pPAN-S/GNS composite^[70]; (c) Schematic of the solvent exchange process and synthesis of SPAN/RGO composite; (d) Discharge capacities of SPAN and SPAN/RGO (containing 3% RGO) electrodes at different current densities^[71]; (e) Synthesis procedure of S/rSP@SPAN composite and comparison of EIS curves of batteries for two materials at the fifth cycle; (f) Rate performance comparison between S/rSP@SPAN and reference SPAN cathodes^[72]; (g) Schematic diagram of the interaction between functionalized MWCNTs and SPAN; (h) Electrochemical impedance spectra of various composites; (i) Cycling performance of various composites at 1.0 C^[73]

在 10 mg/cm² 高负载下仍能维持稳定循环[图 13(i)]^[78]。综上所述, 3D 多孔石墨烯/SPAN 复合电极在超高面载量 (15.2 mg/cm²) 与质量能量密度 (2357.8 Wh/kg) 工况下综合性能最优, 但制备工艺流程相对复杂。两步真空浸渍法与高速分散-涂布工艺具备成本低廉、易于规模化生产的优势, 电极在 10 mg/cm² 面载量条件下仍可维持优异的循环稳定性, 商业化应用前景突出; 真空抽滤法工艺体系成熟可靠; 高压造粒工艺则能够在电极厚度调控与高活性物质负载之间实现良好平衡。

3.2 金属化合物掺杂

金属化合物因具有催化硫物种转化、提升电子/离子导电性及吸附多硫化物的特性, 已广泛应用于传统锂硫电池。近十年来, 将电化学活性金属化合物掺杂于 SPAN 的研究逐渐兴起, 其与 SPAN 结构的良好相容性可全面弥补 SPAN 的固有短板。典型代表包括 TiO₂、MnCo₂S₄、NiS₂ 和 MoS₂ 等。Liu 等^[79]通过共热法将 NiS₂ 均匀分散于 SPAN 基体中, 借助 Ni-S 强相互作用吸附多硫化物, 降低电荷转移阻抗并加速硫转化动力学, 显著提升了倍率性

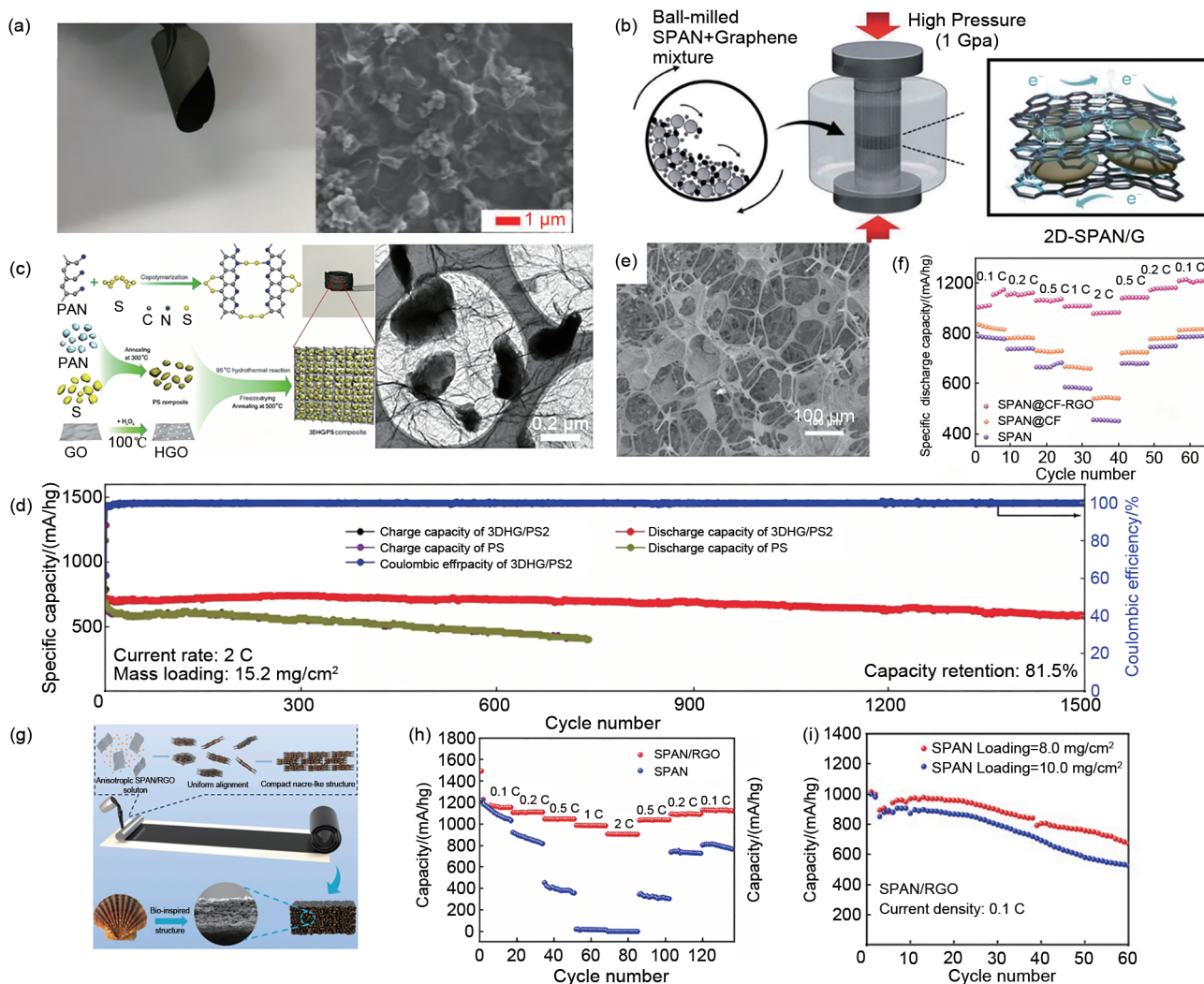


图 13 (a) 具有优异柔韧性的 S/PAN/GO 复合材料及 SEM 图像^[74]; (b) 二维 SPAN/G 正极制备与结构示意图^[75]; (c) 分级多孔结构 HGO 及 3DHG/PS 复合材料的制备工艺路线示意图与 3DHG/PS 复合材料的透射电子显微镜图像; (d) 2 C 高电流倍率、15.2 mg/cm² 高负载量条件下 3DHG/PS₂ 正极的循环性能与库仑效率^[76]; (e) SPAN@CF-RGO 的 SEM 图像; (f) 倍率性能对比^[77]; (g) 仿珍珠层结构自支撑 SPAN/RGO 薄膜的制备方法示意图; (h) SPAN/RGO 与 SPAN 的倍率性能对比; (i) SPAN/RGO 电极高负载条件下的循环性能^[78]

Fig. 13 (a) S/PAN/GO composite with excellent flexibility and corresponding SEM image^[74]; (b) Schematic preparation and structure of two-dimensional SPAN/G cathode^[75]; (c) Schematic fabrication route of hierarchically porous HGO and 3DHG/PS composite, together with TEM image of 3DHG/PS composite; (d) Cycling performance and Coulombic efficiency of the 3DHG/PS₂ cathode at a high rate of 2 C and a high mass loading of 15.2 mg/cm²^[76]; (e) SEM image of SPAN@CF-RGO; (f) Comparison of rate performance among three materials^[77]; (g) Schematic fabrication of nacre-inspired self-supporting SPAN/RGO film; (h) Rate performance comparison of SPAN/RGO and pristine SPAN; (i) Cycling performance of SPAN/RGO electrode under high mass loading^[78]

能[图 14(a)]。Wang 等^[80]同样采用共热法实现 MoS₂ 掺杂, 促进硫转化、降低极化与阻抗, 并在充放电过程中形成 Li_xMoS₂ 快速离子传输通道, 使 Li⁺ 扩散系数提升至纯 SPAN 的 1.87 倍, 在 5 A/g 超高倍率下仍保持 321 mAh/g 的稳定容量[图 14(b)(c)]。Páez Jerez 等^[81]采用物理混合将 TiO₂ 与 SPAN 复

合, 虽无共价键作用, 但凭借强多硫化物吸附与结构支撑效应, 有效抑制穿梭效应并降低电极极化, 实现 3.3 C 下 1400 圈的超长循环。Wang 等^[82]通过纤维化策略实现多元金属硫化物 MnCo₂S₄ 掺杂, 不仅促进 Li⁺ 脱溶剂化、降低反应能垒, 还借助 Mn 与 Co 的催化作用提高石墨化氮含量、减少结构缺陷

[图 14(d)], 显著提升电子导电性。同时, 该体系可原位形成 3~6 nm 均匀有机 CEI 膜, 有效抑制多硫化物溶解流失[图 14(e)]。得益于多重协同效应, 电极在 5 C 高倍率下表现出优异的电池性能[图 14(f)]。此外, 已经被应用于 Na-SPAN 电池中的 RuO_2 ^[83]、 SnS_2 ^[84]等具有显著硫催化效能的金属化合物也值得关注。

也有部分金属化合物本身具有显著的电化学活性, 可在充放电过程中发生明确的氧化还原反应, 与 SPAN 构成双活性或多活性体系。FeS 作为双活性组分, 通过静电纺丝与一步硫化法与 SPAN 构筑杂化正极; FeS 自身发生转化反应生成 Fe 和 Li_2S , 有效弥补 SPAN 导电性不足的问题, 而纤维状 SPAN 基体则可缓冲 FeS 的体积膨胀。该体系总活性物质占比可达 78%, 放电能量密度超过 900 Wh/kg, 远优于传统锂离子电池正极材料[图 14(g)]^[85]。ZnS 由 ZIF-8 原位转化形成纳米颗粒, 兼具催化与导电功能, 与 SPAN 纤维基体构筑异质界面, 增加活性位点数量并促进 Li^+ 吸附与传输。ZnS 自身的氧化还原反应与 SPAN 的固-固转化协同贡献容量, 在 1 A/g 下循环 200 圈后仍可保持 788 mAh/g, 显著优于纯 ZnS (293 mAh/g) 与纯 SPAN (544 mAh/g) [图 14(h)]^[86]。Huang 等^[87]创新性地采用可重构金属-硫配位策略: 放电过程中 In—S 键断裂并生成 In 金属簇, 暴露出丰富活性位点, 将 Li_2S 生成能垒由 1.43 eV 降至 1.16 eV[图 14(i)]; 充电时 In—S 键可

逆重构, 加速 Li_2S 氧化, 实现双向催化。同时, 非晶态 In—S 网络中 In 原子配位数 (≈ 7) 高于晶态铜硫化物 (配位数=6), 可通过 In-S 配位稳定更多硫物种, 并抑制多硫化物的溶解与扩散, 显著提高活性物质利用率[图 14(j)]。该体系在高倍率下循环稳定, 并在 8.7 mg/cm² 高载量条件下展现出优异的容量保持能力[图 14(k)]。

综上, 金属化合物掺杂改性策略的核心优化目标集中于提升电极高倍率放电能力与长周期循环稳定性, 可有效匹配动力电池、大规模储能电网等应用场景对电极长效稳定性的严苛需求。不同金属硫化物因金属活性位点、电子传导路径及多硫化物催化转化机理存在本质区别, 对 SPAN 电极电化学性能的增益效果各有侧重, 同时各类金属硫化物掺杂体系在制备难度、本征导电性、结构坍塌、副反应等层面也分别存在亟待解决的发展瓶颈。本文依托表 3 对各类金属化合物掺杂体系的催化特性、电化学表现及现存缺陷进行系统梳理与横向对比, 清晰量化不同掺杂材料的改性优势与制约因素。面向后续研究, 需重点挖掘微量掺杂条件下金属化合物的精细调控机制, 进一步优化碳硫基体与金属掺杂相的界面结合状态, 提升充放电过程中整体结构与界面的循环稳定性, 攻克高硫含量电极体系在实际应用中存在的性能衰减难题, 推动高硫负载 SPAN 电极的实用化发展。

表 3 不同金属硫化物的催化特性对 SPAN 的电化学性能影响对比及改性局限性
Table 3 Comparison of the effects of catalytic properties of different metal sulfides on the electrochemical performance of SPAN and the limitations of modification

引入材料	硫质量 分数/%	循环稳定性	高倍率	催化特性	局限性	参考文献
二硫化镍	46	0.2 A/g, 100 圈后 1533 mAh/g (基于硫), 容量保持率 89%	2 A/g (1180 mAh/g, 基于硫)	Ni^{2+} 作为活性中心, 降低还原能垒	无结构调控与额外容量贡献	[79]
二硫化钼	44.9	2 A/g, 500 圈后 264 mAh/g, 容量衰减率 0.089%/圈	5 A/g (321 mAh/g)	MoS_2 构建离子传输通道, 生成双向氧化还原媒介	MoS_2 自身的相变可能引发微裂纹	[80]
二硫化钛	26.4	0.5 C, 200 圈后 1600 mAh/g (基于硫), 容量保持率 85%	5 C, 500 圈后 660 mAh/g (基于硫)	TiO_2 依靠强极性吸附锁住多硫化物, 电催化活性较弱	TiO_2 占比高达 14.7%, 大幅拉低整体硫含量	[81]
锰钴硫化物	45	—	10 C, 2000 圈后 338 mAh/g, 每圈衰减率仅为 0.01%	双金属提供多元活性位点, 降低氧化还原极化	MCS 本征电子导电能力弱于 NiS_2 、FeS 等单金属硫化物	[82]
硫化亚铁 (SPAN)	48.38	0.2 A/g, 100 圈后 716 mAh/g	1 A/g, 200 圈后 688.6 mAh/g	生成 Fe 纳米颗粒作为高效催化剂	FeS 掺杂比例高, 体系整体重量偏大	[85]
硫化锌	—	—	—	加速离子吸附与电荷转移	主要应用于锂离子电池体系	[86]
铜硫化物	47.4	1 A/g, 300 圈后 972 mAh/g (基于硫), 单圈衰减 0.049%	4 A/g (1035 mAh/g, 基于硫)	生成大量不饱和配位活性位点, 全程维持高催化活性	铜属于稀有金属, 原料成本偏高	[87]

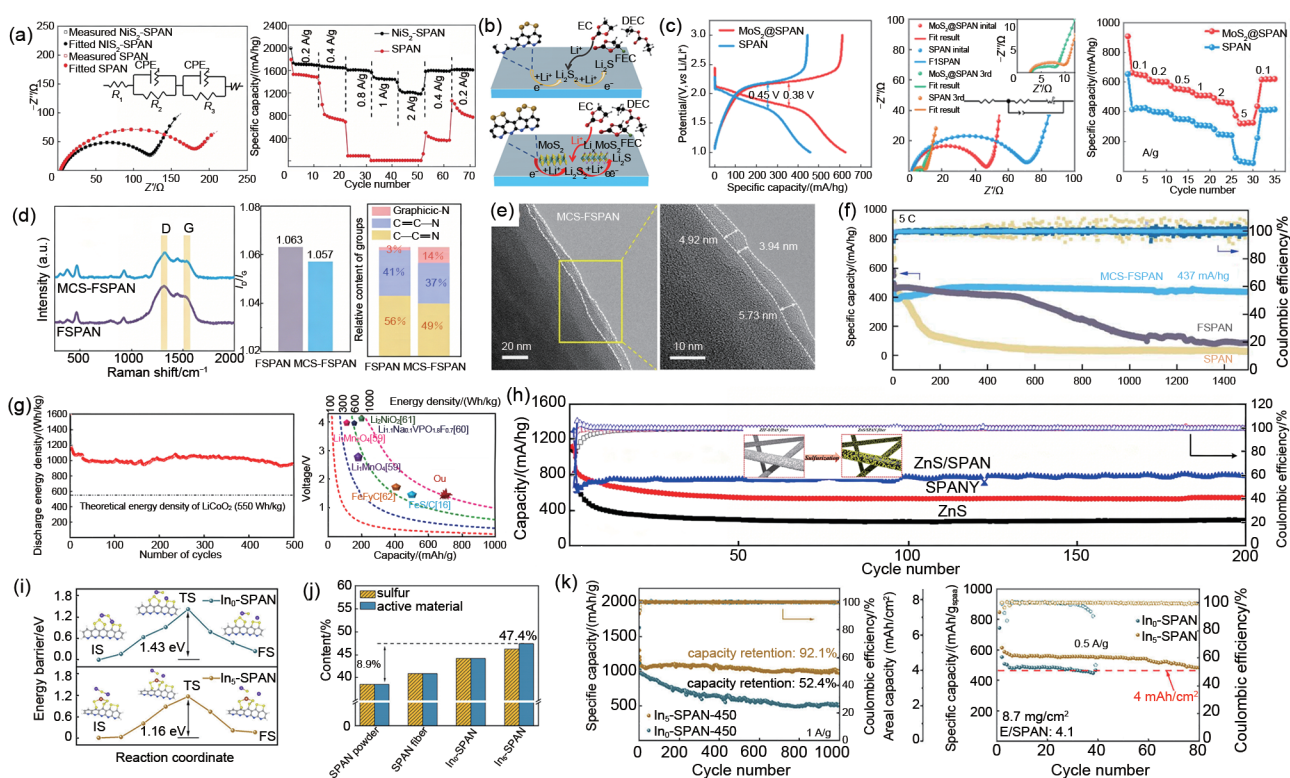


图 14 (a) SPAN 与 NiS_2 -SPAN 电极的阻抗谱及倍率性能对比^[79]; (b) SPAN 与二硫化钼@SPAN 的固-固反应机理示意图; (c) 二硫化钼@SPAN 和 SPAN 的恒流充放电曲线、循环前后 EIS 谱图及不同电流密度下的倍率性能曲线^[80]; (d) FSPAN 和 MCS-FSPAN 的拉曼光谱、ID/IG 值及各基团相对含量; (e) 循环后 MCS-FSPAN 正极的 TEM 图像; (f) 原始 SPAN、FSPAN 和 MCS-FSPAN 在 5 C 倍率下的循环性能^[82]; (g) 1 A/g 电流密度下的放电能量密度曲线, 及与已报道锂半电池正极材料的放电能量密度对比^[85]; (h) ZnS/SPAN 复合材料的制备示意图与 TEM 图像, 以及 ZnS、SPAN、ZnS/SPAN 电池在 1 A/g 下的循环性能^[86]; (i) In_5 -SPAN (In 含量 1.18%) 与 In_0 -SPAN (In 含量 0) 的 Li_2S 分解能垒; (j) 四种材料的硫含量与活性物质含量对比; (k) In_5 -SPAN 与 In_0 -SPAN 正极在 1 A/g 下的长循环性能, 以及 0.5 A/g、高载量、贫电解液条件下的循环特性^[87]

Fig. 14 (a) Comparison of electrochemical impedance spectra and rate performance between SPAN and NiS_2 -SPAN electrodes^[79]; (b) Schematic illustration of the solid-solid reaction mechanism for SPAN and MoS_2 @SPAN; (c) Galvanostatic charge-discharge curves, EIS spectra before and after cycling, and corresponding rate performance curves with increasing current density of MoS_2 @SPAN and SPAN^[80]; (d) Raman spectra, ID/IG values, and relative content of various functional groups for FSPAN and MCS-FSPAN; (e) TEM image of the cycled MCS-FSPAN cathode; (f) Cycling performance of pristine SPAN, FSPAN and MCS-FSPAN at 5 C^[82]; (g) Discharge energy density curves at a current density of 1 A/g and comparison with previously reported cathode materials for lithium half-cells^[85]; (h) Schematic preparation and TEM image of ZnS/SPAN composite, and cycling performance of ZnS, SPAN and ZnS/SPAN cells at 1 A/g^[86]; (i) Decomposition energy barrier of Li_2S for In_5 -SPAN (In content: 1.18%) and In_0 -SPAN (In content: 0); (j) Comparison of sulfur content or active material content among four materials; (k) Long-cycle lifespan of In_5 -SPAN and In_0 -SPAN cathodes at 1 A/g, and cycling performance under high areal mass loading and lean electrolyte conditions at 0.5 A/g^[87]

3.3 非金属元素掺杂

元素掺杂是优化电池反应动力学的常用策略。Xue 等^[88]首次制备碘掺杂纤维状 SPAN (I-SPAN), 碘以 C—I 共价键键合于聚合物骨架, 形成富电子环境, 使得 I-SPAN 的电荷转移电阻仅为 16.81Ω , 远低于纯 SPAN 的 28.68Ω , Li^+ 迁移速率显著提升, 充放电电压极化 ($\Delta E=0.20 \text{ V}$) 也小于纯 SPAN

(0.25 V)。元素掺杂不仅可以改变电子结构还可以增强化学键, Zhu 等^[89]通过在高温硫化过程中引入硅量子点 (SiQDs), 在 SPAN 中构建了强健的共价 Si—S 键[图 15(a)]。这种设计不仅作为稳定的“硫锚”提高了高温烧结下硫的负载量, 同时 Si—S 键的引入重新分布了硫原子周围的电子密度, 激活了硫的反应活性, 加速了电荷转移。优化后的 SiO.05-

SPAN 电极电荷转移电阻从 111.2 Ω 降至 75.3 Ω。阳
极和正极过程的扩散系数分别提升了 8.1 倍和 4.7 倍
[图 15(b)]。表现出卓越的循环性能和倍率性能。

得益于与硫相似的化学性质，导电性能更优的
Se、Te 等同主族元素的掺杂不仅能有效提升材料的
电子电导率，还可作为活性中心贡献容量，展现
出优于其他掺杂策略的增强效应。Li 等^[90]首次将
SeS₂ 与 PAN 共热合成 pPAN/SeS₂ 正极，通过 C—
S/Se 共价键实现 SeS₂ 的分子级分散。借助 Se 的可
逆容量贡献，活性物质含量提升至 63%，电子电导
率与 Li⁺ 扩散系数较 pPAN/S 提升近一个数量级，反
应动力学显著优化[图 15(c)]。He 等^[91]进一步优化
Se 掺杂策略，利用 S 与 Se 的密度差异引入
32.44%Se，使 Se_{0.4}SPAN 材料的振实密度提升至
1.65 g/cm³，为纯 SPAN（1.28 g/cm³）的 1.3 倍。
该正极实现了高达 1537 Wh/L 的体积能量密度，可
与商用锂离子电池金属氧化物正极相媲美[图 15
(d)]。Li 等^[92]继续采用同族掺杂思路，将本征电导
率更高的 Te 作为共晶促进剂微量引入 SPAN[图 15
(e)]。Te 显著降低 Li⁺ 扩散势垒、加速多硫化物氧化
还原，并可通过自身氧化还原贡献容量。在 10 A/g
的超高电流密度下，电极仍可释放 890 mAh/g（基
于硫质量）的高比容量，展现出优异的倍率性能
[图 15(f)]。此外，同主族元素掺杂操作简便，易于
与结构调控等策略联用，构建多角度协同改性体
系。Li 等^[93]将 Te 掺杂与静电纺丝结合，构筑了高效
连续的导电网络[图 15(g)]。Wang 等^[94]采用盐模板
法制备 Te、Se 微量掺杂的二维 SPAN 纳米片，两种

元素掺杂均实现了反应动力学与循环稳定性的同步
提升，且 Te 表现出比 Se 更优的动力学性能[图 15
(h)]。Wu 等^[95]将 Te 引入高硫含量的纳米花结构
SPAN，实现了高活性物质负载与快速反应动力学
的同步提升[图 15(i)]。

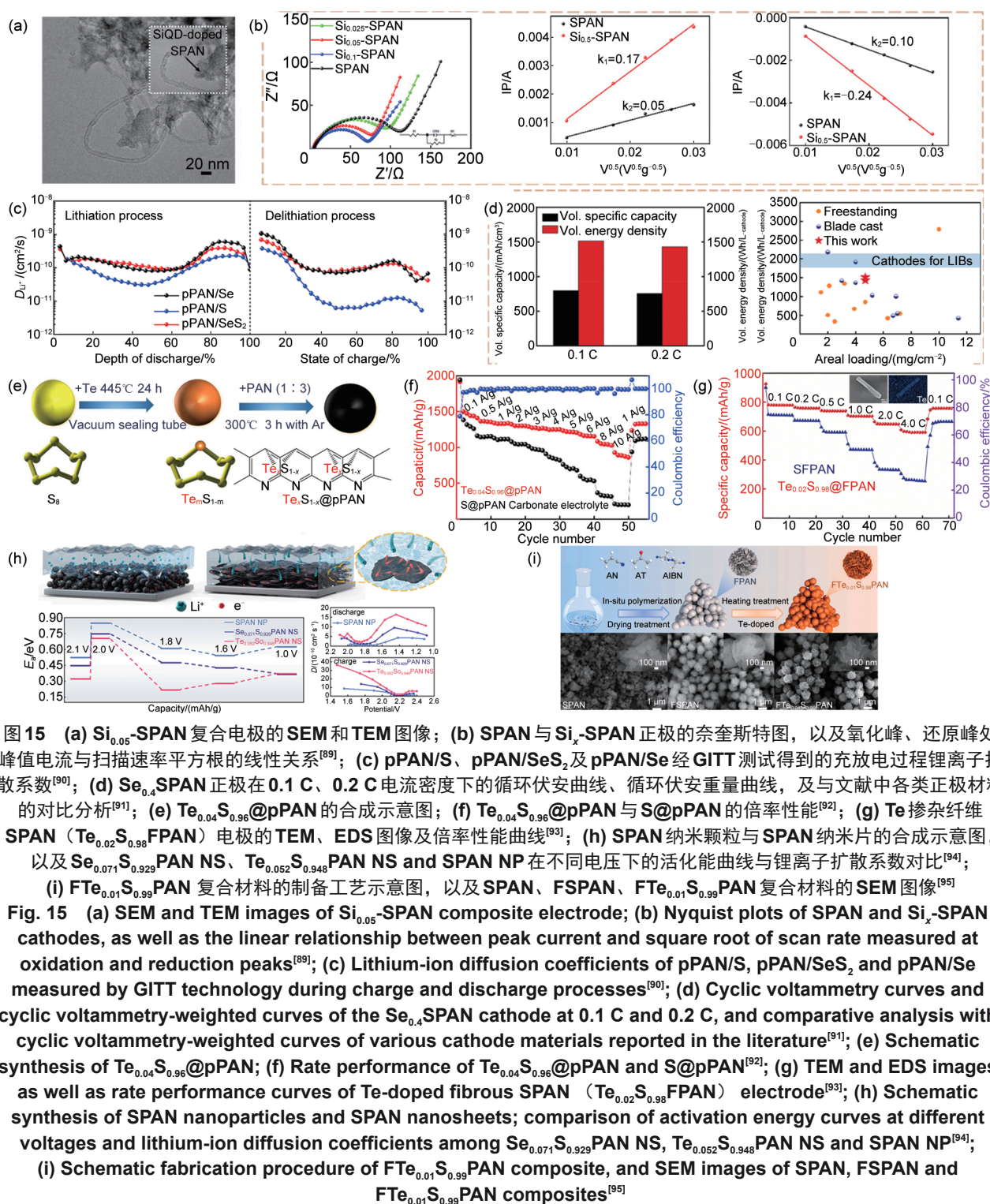
综上，不同杂原子掺杂的优化方向与核心增效
效果差异显著，表 4 的电化学测试数据可直观体现
各类掺杂体系的性能区别。综合应用需求来看，碘
掺杂成本低、工艺简易；硒掺杂对提升体积能量密
度作用突出；碲掺杂可大幅优化反应动力学、实现
优异倍率性能，且便于和多种结构改性方式复合，
尽管成本最高。

4 多维度协同优化 SPAN 材料

近年来，围绕 SPAN 的改性研究不断深入，逐
渐形成多维度协同优化体系，其中形貌设计、导电
系统构建与催化位点引入的复合改性，能够有效解
决 SPAN 电子传导率低与反应动力学差的双重瓶
颈。Razzaq 等^[96]开发了静电纺丝、原位 MOF 生长
与硫化处理相结合的三步复合改性策略，将 MOF
衍生的 CoS₂ 成功锚定在 SPAN-CNT 纳米纤维表面
[图 16(a)]。该复合体系中，纤维基底与 CNT 相互
耦合，构筑出连续贯通的导电网络，将材料电子电
导率提升至 1.9×10⁻² S/cm。同时，原位负载的
CoS₂ 可作为高效活性催化位点，显著加速硫系活
性物质的转化反应。基于该结构制备的自支撑电极
在 0.2 C 倍率下表现出优异的循环稳定性能，经过
100 次充放电循环后，其电化学性能显著优于单一

表 4 不同非金属元素掺杂特性对 SPAN 的电化学性能影响对比及改性局限性
Table 4 Comparison of the effects of doping characteristics of different non-metallic elements on the
electrochemical performance of SPAN and the limitations of modification

引入材料	硫质量分数/%	循环稳定性	高倍率	改性效果	局限性	参考文献
碘	46	1 A/g, 400 圈后 1201 mAh/g（基于硫），无明显容量衰减	1.6 A/g（1075 mAh/g，基于硫）	C—I 键提升本征电子导电性，锂离子传输加快	碘存在高温升华流失问题	[88]
硅	37.93	0.5 C, 200 圈后 902.2 mAh/g（基于硫），容量保持率 94.7%	2 C（482.5 mAh/g，基于硫）	Si—S 强共价键实现硫强锚定，多硫化物穿梭抑制效果突出，循环稳定性好	高温引入，导致硫含量明显降低	[89]
硒	63（活性物质）	4 A/g, 2000 圈后 633 mAh/g（基于活性物质），单圈衰减仅为 0.014%	5 A/g（709 mAh/g，基于活性物质）	硒的高导电性提升材料电子/离子传输效率，并作为活性物质反应	相比于碲掺杂，倍率性能中等	[90]
硒	45	0.2 C, 200 圈后体积比容量 1120 mAh/cm ³ ，容量保持率 95.8%	4 C（体积比容量 850 mAh/cm ³ ）	40% 硒掺杂大幅提升体积比容量、体积能量密度	硒掺杂比例高，原材料成本居高不下	[91]
碲	47.6~49.6	0.5 A/g, 200 圈后 1013 mAh/g（基于硫），容量保持率 87.3%	10 A/g（861 mAh/g，基于硫）	Te 作为共晶促进剂，动力学提升显著	长循环单圈衰减较高	[92]



改性 SPAN 体系[图 16(b)]。该课题组后续进一步优化结构设计^[97], 在 CNT 复合纤维状 SPAN 内部构筑五配位 Co-N₄S 活性结构。依托分子级交联改性机制, 材料内部成功构建了额外的电荷传输通道与高稳定性催化中心[图 16(c)], 有效优化了电荷传输与

反应动力学性能。测试结果表明, 该改性电极在 10 C 超高倍率条件下, 仍可维持 321 mAh/g 的可逆比容量, 展现出优异的高倍率适配能力[图 16(d)]。Yuan 等^[98]同样使用多维协同改性思路, 通过溶剂热法制备双金属硫化物 Fe_xMn_{1-x}S, 将其与石

墨烯纳米片、SPAN进行共纺处理, 构筑分级多孔复合网络结构[图 16(e)]. 该结构化设计赋予复合材料优异的导电性能与力学柔韧性。体系中的双金属阳离子可通过路易斯酸碱作用强吸附多硫化锂中间体, 同时有效降低 Li_2S 的成核能垒, 抑制多硫化物穿梭效应。得益于上述多重协同改性优势, 所组装的电池实现了超长循环稳定性, 在 0.3 C 倍率下循环 500 次, 单次循环容量衰减率仅为 0.025% , 循环寿命与稳定性大幅提升[图 16(f)]. 近期, He等^[99]采用简易原位转化策略, 简化了SPAN复合材料的改性制备工艺, 仅通过一步高温烧结处理, 即可同步实现材料形貌调控、导电元素掺杂与催化活性基团引入。该研究以纳米 NiSe_2 为前驱体, 与单质硫、聚丙烯腈进行高温共烧结, 使 NiSe_2 原位转化为均

匀分布的 NiS_2 活性组分, 同时将硒原子成功掺杂至聚合物骨架中, 最终通过自组装形成粒径为 $200\sim 250\text{ nm}$ 的互连纳米球簇结构[图 16(g)]. 该纳米团簇结构内部存在丰富的孔隙结构, 不仅能够促进电解液渗透与锂离子快速迁移, 还可有效缓冲充放电过程中材料的体积膨胀, 提升结构稳定性。电化学测试结果证实, NiS_2 的极性催化特性结合硒掺杂对材料电子结构的优化调控, 显著改善了电极的反应动力学性能, 使改性SPAN材料具备优异的倍率性能[图 16(h)]. 上述复合改性策略可不同程度加速电化学反应动力学、提升离子传输速率, 为改善电池快速充放电性能提供了多样化技术思路, 但该类改性方案难以同时兼顾高硫负载、长效循环稳定性与宽温域适配等多项产业化核心指标。

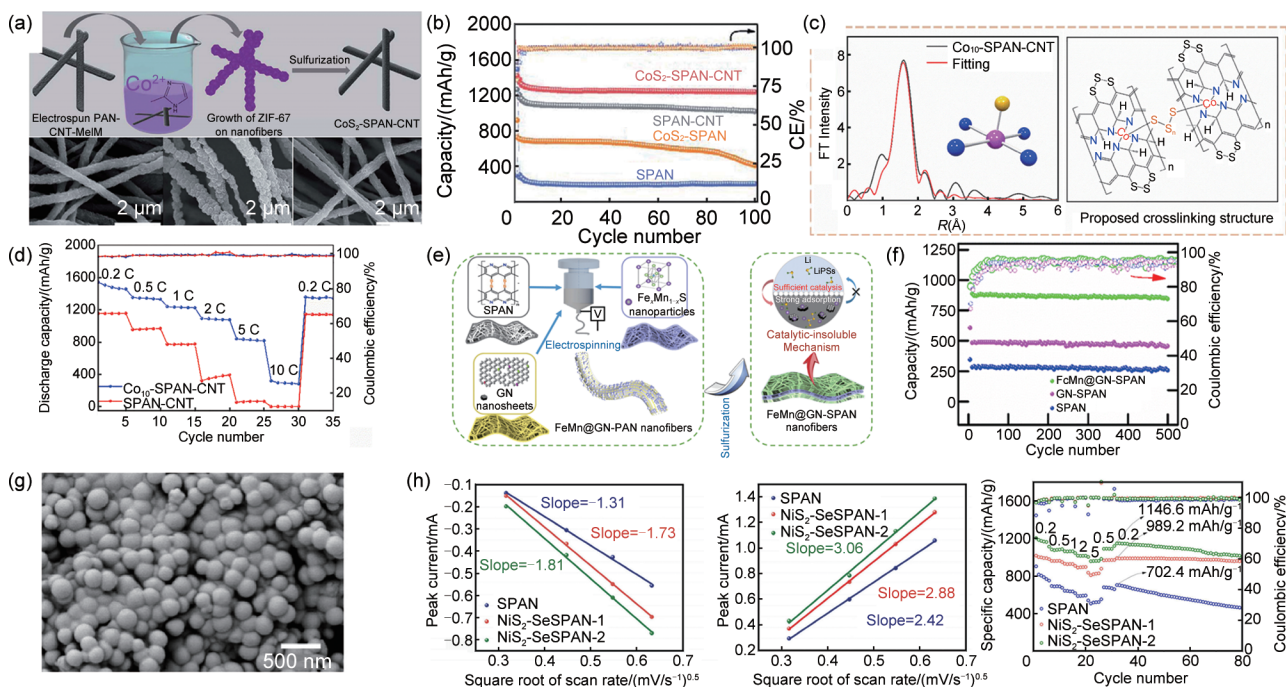


图 16 (a) 自支撑 CoS_2 -SPAN-CNT电极的合成流程及场发射扫描电镜图像; (b) CoS_2 -SPAN-CNT电极与对照样品在 0.2 C 倍率下的循环性能曲线^[96]; (c) 基于 $\text{Co-N}_4\text{S}$ 配位结构的同步辐射扩展边吸收精细结构拟合结果及 Co_{10} -SPAN-CNT交联结构拟合示意图; (d) Co_{10} -SPAN-CNT与SPAN-CNT电极的倍率性能对比^[97]; (e) FeMn@GN-SPAN 静电纺丝纳米纤维的制备原理及微观形貌结构; (f) 三种电极在 0.3 C 倍率下的循环性能对比^[98]; (g) NiS_2 -SeSPAN材料的扫描电镜图像; (h) 氧化还原峰电流与扫描速率平方根的关系曲线, 以及SPAN、 NiS_2 -SeSPAN的倍率性能曲线^[99]

Fig. 16 (a) Synthesis scheme and corresponding FE-SEM images of the free-standing CoS_2 -SPAN-CNT electrode; (b) Cycling performance of CoS_2 -SPAN-CNT and control samples at 0.2 C ^[96]; (c) FT-EXAFS fitting results based on the $\text{Co-N}_4\text{S}$ coordination structure and schematic diagram of the fitted cross-linked structure of Co_{10} -SPAN-CNT; (d) Rate performance of Co_{10} -SPAN-CNT and SPAN-CNT^[97]; (e) Schematic preparation process and corresponding microstructure of FeMn@GN-SPAN electrospun nanofibers; (f) Cycling performance comparison of three electrodes at 0.3 C ^[98]; (g) SEM images of NiS_2 -SeSPAN; (h) Plots of redox peak current versus square root of scan rate and rate performance curves of SPAN and NiS_2 -SeSPAN^[99]

随着研究不断深入, SPAN 改性策略正通过内外结合朝着多功能集成与实际场景适配的方向发展, 通过对多种针对性的改性手段整合使用, 来实现高硫负载、高稳定性和宽温域等商业化关键指标。Qin 等^[100]将硫化促进剂、电催化剂与导电网络高效复合。选用 2-吗啉基苯并噻唑作为硫化促进剂以提升硫含量; 原位生成的硫化亚铁基电催化剂可加快硫化锂的成核与分解过程; 还原氧化石墨烯构筑三维导电网络。三者协同作用下, 该电极在 5.0 A/g 电流密度下, 基于硫质量计算的比容量可达 924 mAh/g, 且能够稳定循环 2000 次以上[图 17(a)]。Deng 等^[101]制备出铜改性 SPAN/CNT 复合电极。硫化铜与硫化锂间的可逆置换反应可降低硫化锂分解能垒, 碳纳米管导电网络则加速电子传输。该复合材料在面载硫量 6.75 mg/cm²、零下 20℃ 低温环境下, 仍可保持 1000 mAh/g (以硫质量计) 的高比容量[图 17(b)]。Liu 等^[102]构建出 CoS₂/NiS₂@硒掺杂 SPAN 异质结构[图 17(c)]。凭借二硫化钴与二硫化镍功函数差值, 异质界面处形成内建电场。该电场可驱动电荷重新分布、加快锂离子迁移, 同时将硫化锂分解能垒由 0.73 eV 降至 0.63 eV, 既能牢固吸附多硫化物, 又可显著提升转化反应动力学速率。电极在 0.5 C 倍率下循环 800 次后, 容量保有率达 98.2%, 单次循环平均容量衰减仅 0.002%, 活性物质质量占比 59% 的高负载硒掺杂 SPAN 电极可实现稳定循环[图 17(d)]。该团队^[103]还采用非对称配位型 Co-N₃S₁ 单原子催化剂对硒掺杂 SPAN 纳米纤维进行改性, 高负载条件下依旧具备稳定循环性能。中空立方结构的 Co-N₃S₁ 单原子可为硫、硒活性物质提供限域空间, 既增大材料比表面积与孔隙率, 又有效抑制电化学反应过程中活性物质的体积形变[图 17(e)]。结合物理限域与共价键合的双重负载方式, 将活性物质负载量提升至 63%。非对称 Co-N₃S₁ 配位结构可进一步强化多硫化物吸附与催化转化效果, 有效降低反应能垒。三维互通纤维网络与碳壳包覆结构优化导电性, 助力锂离子与电子传输。电极在 1 C 倍率下循环 1000 次, 容量保有率高达 99.24%, 同倍率下比容量稳定维持在 545.8 mAh/g, 兼具高能量密度与长循环寿命[图 17(f)]。Hao 等^[104]采用喷雾造粒工艺制备互连二次颗粒, 并引入二硫化铁得到 FeS₂/SPAN 复合材料[图 17(g)]。二硫化铁纳米颗粒兼具催化活性与多硫化物吸附能力, 球形颗粒

结构可获得较高压实密度, 体积比容量可达 716.19 Ah/L[图 17(h)]。Wu 等^[105]合成 NH-FSe_{0.03}S_{0.97}PAN 材料, 借助水合肼交联构筑富氮纳米花状网络结构, 实现共价硫与单质硫共存, 总硫含量提升至 65.3%。在贫电解液、低正负极容量比的严苛工况下, 组装的软包电池能量密度突破 600 Wh/kg [图 17(i)]。综上, 协同改性可克服单一改性方案的性能局限, 同时兼顾高硫负载、优异反应动力学与实用化适配能力。多组分复合、单原子催化改性在长循环 (1000~2000 圈) 和 63% 高硫负载下优势显著; Cu 改性 SPAN/CNT 拥有独特低温性能; 异质结构借助内建电场实现 0.002% 超低单圈衰减。FeS₂ 互连二次颗粒、水合肼交联纳米花分别优化体积能量密度与软包电池能量密度 (>600 Wh/kg), 更适配商用场景。但该类多元复合电极普遍存在制备流程繁琐、生产成本偏高的问题, 较大程度限制了规模化量产推进, 若要实现商业化落地, 仍需持续简化并优化整套制备工艺。

5 总结与展望

本文系统梳理了 SPAN 材料的发展历程, 阐释其反应机理与应用优势。通过分析影响电化学性能的关键因素, 从前驱体聚丙烯腈到最终 SPAN 成品, 归纳总结了整套改性调控策略。早期 SPAN 电极改性研究多聚焦单一性能优化, 例如掺入科琴黑、碳纳米管等碳材料构筑电子传输网络, 引入金属化合物催化多硫化物转化, 或是采用硒等杂原子掺杂调控电子结构。上述改性方式虽一定程度提升材料电化学性能, 但难以兼顾高硫负载、优异导电性、高催化活性与结构稳定性。随着研究不断深入, SPAN 改性思路逐步由单组分、单一功能优化, 转向多功能集成与多组分协同调控。依托 SPAN 优异的可改性特质, 科研人员构建了全流程改性体系, 从聚丙烯腈与 SPAN 本源分子设计, 到后续导电网络搭建、催化位点修饰, 实现电极材料多层次性能优化。该改性体系可推动高硫含量下硫物种快速转化, 保障高负载工况中电荷高效传输, 同时维持长循环过程的结构完整性。这种本源设计与后期改性协同兼顾导电性、催化性及结构稳定性的理念, 为突破 SPAN 材料实际应用的多重瓶颈提供了可行思路。

尽管 SPAN 材料的研究已取得显著进展, 但其

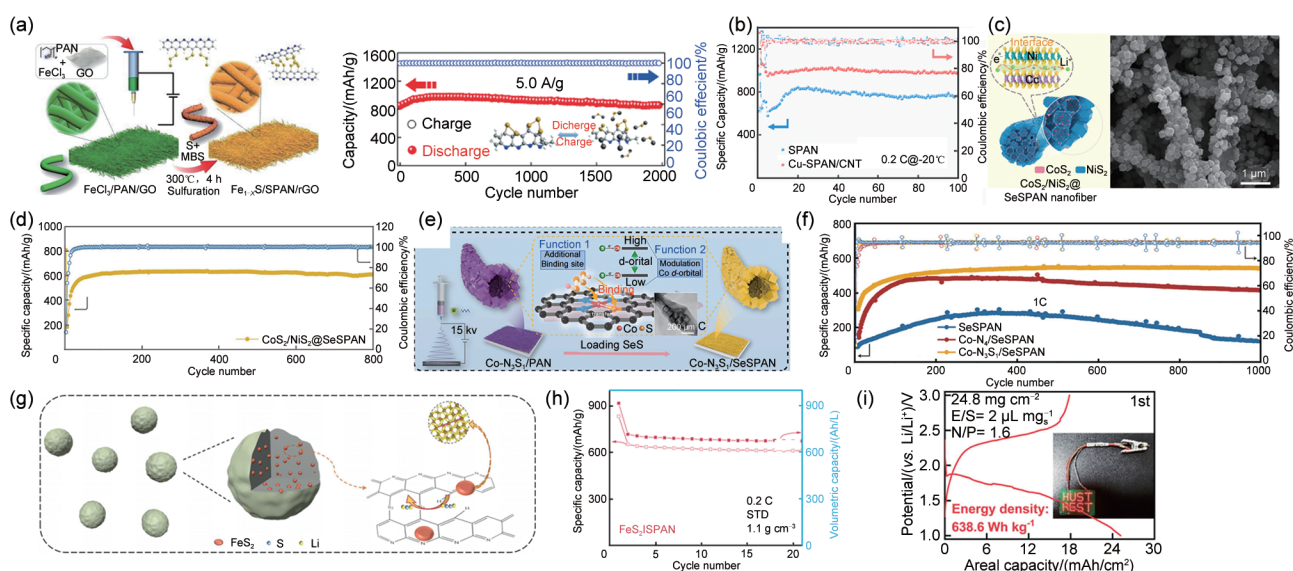


图 17 (a) $\text{Fe}_{1-x}\text{S}/\text{SPAN}/\text{rGO}$ 正极材料合成路线示意图, 及其在 5.0 A/g 电流密度下的长循环性能^[100]; (b) SPAN 与 $\text{Cu-SPAN}/\text{CNT}$ 电极在 -20°C 环境下的循环性能对比^[101]; (c) $\text{CoS}_2/\text{NiS}_2@/\text{SeSPAN}$ 复合纳米纤维膜的合成流程示意图及扫描电镜形貌图; (d) $\text{CoS}_2/\text{NiS}_2@/\text{SeSPAN}$ 电极在 0.5 C 倍率下的长循环稳定性测试结果^[102]; (e) 静电纺丝制备 $\text{Co-N}_3\text{S}_4/\text{SeSPAN}$ 纳米纤维示意图及其透射电镜形貌图; (f) $\text{Co-N}_3\text{S}_4/\text{SeSPAN}$ 电极在 1 C 倍率下的长循环性能^[103]; (g) FeS_2/SPAN 三维结构复合材料结构示意图; (h) 压实密度 1.1 g/cm^3 条件下, FeS_2/SPAN 电极在 0.2 C 倍率下的循环性能^[104]; (i) $\text{NH-FSe}_{0.03}\text{S}_{0.97}\text{PAN}$ 材料在 1 mA/cm^2 电流密度下的充放电曲线^[105]

Fig. 17 (a) Schematic synthesis route of the $\text{Fe}_{1-x}\text{S}/\text{SPAN}/\text{rGO}$ cathode and its long-cycle performance at a current density of 5.0 A/g ^[100]; (b) Cycling performance of SPAN and $\text{Cu-SPAN}/\text{CNT}$ at -20°C ^[101]; (c) Schematic synthesis process and SEM images of $\text{CoS}_2/\text{NiS}_2@/\text{SeSPAN}$ composite nanofiber film; (d) Long-term cycling performance of $\text{CoS}_2/\text{NiS}_2@/\text{SeSPAN}$ at 0.5 C ^[102]; (e) $\text{Co-N}_3\text{S}_4/\text{SeSPAN}$ nanofibers fabricated via electrospinning technology and TEM images of $\text{Co-N}_3\text{S}_4/\text{SeSPAN}$; (f) Long-term cycling performance of $\text{Co-N}_3\text{S}_4/\text{SeSPAN}$ at 1 C ^[103]; (g) Schematic diagram of the FeS_2/SPAN three-dimensional structural composite; (h) Cycling performance of FeS_2/SPAN at 0.2 C under a compacted density of 1.1 g/cm^3 ^[104]; (i) Charge-discharge curves at a current density of 1 mA/cm^2 of $\text{NH-FSe}_{0.03}\text{S}_{0.97}\text{PAN}$ ^[105]

从实验室走向大规模商业化应用仍面临诸多挑战。结合前文论述, 未来的研究应聚焦于解决以下核心矛盾, 并围绕三个关键方向展开深入攻关:

(1) 聚焦机理争议, 发展原位表征与理论计算相结合的精准研究范式。前文指出, SPAN 的反应机理, 特别是 N—S 键的存在形式及其在充放电过程中的动态演变, 以及短链硫的具体分布和转化路径, 目前学界尚存争议。这些基础科学问题的模糊, 严重制约了材料的理性设计。建议: ①应用最新原位/工况表征技术, 通过原位 X 射线吸收谱、原位固态核磁共振等先进表征手段, 实时追踪 SPAN 在电化学反应过程中 C—S、N—S 等关键化学键的断裂与重构, 以及硫物种的价态和配位环境变化, 为反应机理提供最直接的实验证据。②强化理论计算指导, 结合第一性原理计算和分子动力学模拟, 构建更精确的 SPAN 分子模型。通过计算不同结构模型的能量、电子态密度和锂离子扩散势垒, 从原

子尺度揭示 N—S 键的形成机理及其对电化学性能的影响, 预测最优的分子结构, 为实验合成提供理论指导。

(2) 突破工艺瓶颈, 开发绿色、低能耗、高硫含量的规模化制备技术。前文分析表明, SPAN 的制备工艺存在高温能耗大、反应周期长、硫含量难以突破 60% 等瓶颈。无论是预热处理还是引入硫化促进剂, 都难以在提升硫含量的同时兼顾反应动力学和结构规整度。建议: ①探索低温高效催化硫化新工艺, 借鉴高分子化学中的可控聚合理念, 探索微波辅助加热、等离子体处理或新型路易斯酸催化体系, 旨在显著降低 PAN 环化和硫化反应的活化能, 实现在更低温度、更短时间内完成高质量 SPAN 的合成。②建立“结构-工艺-性能”定量关系, 系统研究硫化温度、时间、前驱体分子量、促进剂种类及用量等工艺参数对 SPAN 微观结构和电化学性能的影响, 绘制出清晰的工艺窗口图谱, 为

实现高硫含量与高结构规整度的同步获得提供工艺保障,从而降低工业化生产成本。

(3) 面向全电池应用,构建“导电-催化-稳固”多级协同的实用化电极体系。当前的研究多集中于半电池性能,面向实用化的高面载量、贫电解液、宽温域等严苛工况下的性能研究仍显不足。建议:①设计多功能集成的一体化电极。未来的电极设计应从简单的物理混合转向多级结构的精准构筑。例如,结合静电纺丝技术,在构建连续导电纤维网络(解决导电性)的同时,原位引入单原子催化剂或异质结构(解决催化动力学),并利用交联或核壳结构增强机械稳定性(解决体积膨胀)。②加强全电池体系的系统化匹配,将研究重心从半电池转向全电池。重点开发与SPAN正极相匹配的新型电解液体系,以形成稳定的正极电解质界面;同时,完善锂金属负极的保护方案,以抑制锂枝晶生长。

随着改性理念与制备工艺日趋成熟,基于SPAN的锂硫电池有望大规模应用于储能电站、电动汽车及电动垂直起降飞行器领域,为下一代高能量密度储能技术发展提供重要支撑。

参考文献

- [1] HONG H, NIAN Q S, GUO X, et al. Electrolyte design for aqueous batteries[J]. *Science Advances*, 2026, 12(6): eaeb4498. DOI:10.1126/sciadv.aeb4498.
- [2] KIM J, SHIN S, LEE S. Correlation between microstructural evolution and corrosion resistance of hypoeutectic Al-Si-Mg alloy: Influence of corrosion product layer[J]. *Materials Characterization*, 2022, 193: 112276. DOI:10.1016/j.matchar.2022.112276.
- [3] YANG Y, ZHENG G Y, CUI Y. Nanostructured sulfur cathodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3018. DOI:10.1039/c2cs35256g.
- [4] HAJIAN FOROUSHANI M, MAROUFI S, KHAYYAM NEKOU EI R, et al. Artificial solid electrolyte interphase: The Holy Grail for Li-S batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 212: 115453. DOI:10.1016/j.rser.2025.115453.
- [5] XU X P, LEI W X, LUO Z Y, et al. Dynamic dual-evolution of heterostructure catalysts in Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(49): e75769. DOI:10.1002/adfm.75769.
- [6] ZHU Z, FAN G L, HUANG H, et al. Oversaturated iron sites on mesopore-rich carbon nanocages boost adsorption and transformation of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(8): 5632-5637. DOI:10.1039/d4ta06750a.
- [7] LI X Y, UNIVERSITY T, LI B Q, et al. Two-stage solvation of lithium polysulfides in working lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(18): 15435-15447. DOI:10.1021/jacs.5c01588.
- [8] WANG Q H, LIU J Q, LU H C, et al. A Rigid-flexible binder for sulfurized polyacrylonitrile cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(18): 13010-13019. DOI:10.1039/d5ta01612f.
- [9] KIM T, LEE C Y, et al. Phosphorus and nitrogen codoped porous carbon-based sulfur host for high-loading lithium/sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(48): 65621-65628. DOI:10.1021/acsami.5c16172.
- [10] BIAN X Y, LV C S, LI M Y, et al. Carbon nanofiber framework with three-dimensional interconnected porous structure as high-performance LiS battery interlayer to enhance lithium polysulfides adsorption[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 110: 115312. DOI:10.1016/j.est.2025.115312.
- [11] ZHAN Y, CHEN A R, PANG Y T, et al. Electrocatalysis of NiCo quasi-MOFs for the solid-liquid conversion of $\text{Li}_2\text{S}/\text{S}_8$ in Li-S batteries[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 46: 102745. DOI:10.1016/j.mtchem.2025.102745.
- [12] WANG X B, CHEN L P, LIU S R, et al. Engineering CoSe_2 with controllable crystal plane for enhancing reaction kinetics of LiS batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2026, 141: 119164. DOI:10.1016/j.est.2025.119164.
- [13] WANG J, YANG J, XIE J, et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(13/14): 963-965. DOI:10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<963::AID-ADMA963>3.0.CO;2-P.
- [14] LI T, BAI X, GULZAR U, et al. A comprehensive understanding of lithium-sulfur battery technology[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1901730. DOI:10.1002/adfm.201901730.
- [15] TSAI T H, SU Y S. Recent advances in sulfurized polyacrylonitrile cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Applied Interfaces*, 2025, 2(5): 1105-1122. DOI:10.1039/d5if00157a.
- [16] ZHANG X, MA H Y, LIU J Q, et al. Structure and reactions mechanism of sulfurized polyacrylonitrile as cathodes for rechargeable Li-S batteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16(6): 815-8172. DOI:10.1007/s12274-022-5327-x.
- [17] ZHAO X H, WANG C L, LI Z W, et al. Sulfurized polyacrylonitrile for high-performance lithium sulfur batteries: Advances and prospects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19282-19297. DOI:10.1039/d1ta03300j.
- [18] YU X G, XIE J Y, YANG J, et al. Lithium storage in conductive sulfur-containing polymers[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 573(1): 121-128. DOI:10.1016/j.jelechem.2004.07.004.
- [19] FANOUS J, WEGNER M, GRIMMINGER J, et al. Structure-related electrochemistry of sulfur-poly(acrylonitrile) composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(22): 5024-5028. DOI:10.1021/cm202467u.
- [20] ZHANG S S. Understanding of sulfurized polyacrylonitrile for superior performance lithium/sulfur battery[J]. *Energies*, 2014, 7(7): 4588-4600. DOI:10.3390/en7074588.
- [21] JIN Z Q, LIU Y G, WANG W K, et al. A new insight into the lithium storage mechanism of sulfurized polyacrylonitrile with no soluble

- intermediates[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14: 272-278. DOI:10.1016/j.ensm.2018.04.013.
- [22] HUANG C J, LIN K Y, HSIEH Y C, et al. New insights into the N—S bond formation of a sulfurized-polyacrylonitrile cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14230-14238. DOI: 10.1021/acsami.0c22811.
- [23] HUANG C J, CHENG J H, SU W N, et al. Origin of shuttle-free sulfurized polyacrylonitrile in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229508. DOI: 10.1016/j.jpowsour. 2021.229508.
- [24] LIU J Q, LU H C, KONG X R, et al. Formation mechanism and molecular structure of sulfurized polyacrylonitrile[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(29): 2503534. DOI: 10.1002/adma. 202503534.
- [25] WEI S Y, MA L, HENDRICKSON K E, et al. Metal-sulfur battery cathodes based on PAN-sulfur composites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(37): 12143-12152. DOI: 10.1021/jacs.5b08113.
- [26] PEREZ BELTRAN S, BALBUENA P B. Sulfurized polyacrylonitrile for high-performance lithium-sulfur batteries: In-depth computational approach revealing multiple sulfur's reduction pathways and hidden Li⁺ storage mechanisms for extra discharge capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 491-502. DOI: 10.1021/acsami.0c17537.
- [27] WANG W X, CAO Z, ELIA G A, et al. Recognizing the mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathode materials for Li-S batteries and beyond in Al-S batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(12): 2899-2907. DOI:10.1021/acsenergylett.8b01945.
- [28] HU J, WANG Z Y, LYU L L, et al. New insights into the reaction mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathode material for Li-S batteries[J]. *Composites Communications*, 2024, 49: 101971. DOI:10.1016/j.coco.2024.101971.
- [29] WANG S, LU B Y, CHENG D Y, et al. Structural transformation in a sulfurized polymer cathode to enable long-life rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(17): 9624-9633. DOI:10.1021/jacs.3c00628.
- [30] DING J, KAKIAGE K, MORI S. Understanding capacity degradation in sulfurized polyacrylonitrile (SPAN) electrodes insights from transmission electron microscopy[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2025, 133(12): 765-771. DOI:10.2109/jcersj2.25118.
- [31] MOHONTA S K, SAPKOTA N, PODILA R. Broad redox density of states and S-O functionalities drive stable pseudocapacitive behavior in sulfurized polyacrylonitrile (SPAN) cathodes[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(43): e11459. DOI:10.1002/adv. 202511459.
- [32] ZHANG X Y, YANG Y T, WANG J X, et al. The 2-EHA-AA-MMA terpolymer binder realizes a long-chain sulfur SPAN cathode via S-O covalent anchoring to construct high-capacity and shuttle-free Li-S batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 670: 239531. DOI:10.1016/j.jpowsour.2026.239531.
- [33] LIU J Q, LU H C, WANG Q H, et al. Roles of the polymer backbone for sulfurized polyacrylonitrile cathodes in rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(1): 426-435. DOI:10.1021/jacs.4c11216.
- [34] WERET M A, JEFFREY KUO C F, ZELEKE T S, et al. Mechanistic understanding of the Sulfurized-Poly(acrylonitrile) cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 483-493. DOI:10.1016/j.ensm.2019.11.022.
- [35] HE R H, LIU H, GAO Q, et al. Synthesis and redox mechanism investigation of high sulfur content sulfurized polyacrylonitrile for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 703: 139067. DOI:10.1016/j.jcis.2025.139067.
- [36] LEI J Y, CHEN J H, ZHANG H M, et al. High molecular weight polyacrylonitrile precursor for S@pPAN composite cathode materials with high specific capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 33702-33709. DOI:10.1021/acsami.0c07658.
- [37] GONG H X, ILAVSKY J, KUZMENKO I, et al. Formation mechanism of flower-like polyacrylonitrile particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 147(40): 17576-17587.
- [38] HE R H, LI Y B, MU Z L, et al. Flower-shaped sulfurized polyacrylonitrile nanostructures as cathode materials for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(24): 23163-23172. DOI: 10.1021/acsnan.3c04539.
- [39] LEI J Y, LU H C, CHEN J H, et al. Crosslinked polyacrylonitrile precursor for S@pPAN composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 186-193. DOI:10.1016/j.jechem.2021.05.006.
- [40] LEI J Y, CHEN J H, NAVEED A, et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathode derived from intermolecular cross-linked polyacrylonitrile for a rechargeable lithium battery[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 5706-5712. DOI:10.1021/acsaem.1c00556.
- [41] TAI W H, CHENG H Y, LIU R H, et al. Molecular framework engineering of sulfur-containing polymers for enhanced ion transport efficiency in Li-S battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 636: 236579. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.236579.
- [42] ZHANG S Y, HE R H, LI Y B, WEI S J, ZHANG X X. Fabrication of lithium-sulfur battery cathode with radiation crosslinked low molecular weight of polyacrylonitrile and the mechanism of sulfur storage[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(3): 20210632.
- [43] XU K J, ZHAO X Y, YU J F, et al. Facile synthesis of poly(acrylonitrile-co-styrene) microspheres depending on the self-stabilized precipitation polymerization[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2025, 62(9): 795-806. DOI: 10.1080/10601325.2025.2552266.
- [44] WANG K, ZHAO T, ZHANG N X, et al. Powering lithium-sulfur batteries by ultrathin sulfurized polyacrylonitrile nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(39): 16690-16695. DOI: 10.1039/d1nr04825b.
- [45] SONG Y, LAI J B, LI X Y, et al. Steaming inspired 3D porous

- architecture for improving the capability and stability of sulfurized polyacrylonitrile cathode[J]. *Materials Letters*, 2021, 296: 129933. DOI:10.1016/j.matlet.2021.129933.
- [46] ZUO W J, LI R, WU X K, et al. SPAN secondary particles enabled high energy density lithium-sulfur battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 151977. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151977.
- [47] LI Y H, YAN C Y, DONG X B, et al. Montmorillonite nanoreactors for synergistic confinement synthesis and ion-conduction in stable sulfurized polyacrylonitrile cathodes[J]. *Chemical Communications*, 2026, 62(10): 3296-3299. DOI:10.1039/d5cc06555k.
- [48] LI Y B, ZHANG S Y, LIU H, et al. Effects of fiber diameter on sulfur loading and lithium-sulfur battery performance of semicarbonized and sulfurized polyacrylonitrile cathode materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(16): 8511-8520. DOI: 10.1021/acsaem.3c01366.
- [49] ZHANG Y Z, WU Z Z, PAN G L, et al. Microporous carbon polyhedrons encapsulated polyacrylonitrile nanofibers as sulfur immobilizer for lithium-sulfur battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(14): 12436-12444. DOI: 10.1021/acsaami.7b00389.
- [50] FREY M, ZENN R K, WARNEKE S, et al. Easily accessible, textile fiber-based sulfurized poly(acrylonitrile) as Li/S cathode material: Correlating electrochemical performance with morphology and structure[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 595-604. DOI:10.1021/acsenerylett.7b00009.
- [51] WANG K Y, JU S L, GAO Q L, et al. Porous sulfurized poly(acrylonitrile) nanofiber as a long-life and high-capacity cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158445. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158445.
- [52] TIAN L, LI L, REN Z W, et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with rapid redox kinetics for high-capacity and long-cycle-life lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2025, 21(34): 2503389. DOI:10.1002/smll.202503389.
- [53] LIU Y, HARIDAS A K, LEE Y, et al. Freestanding porous sulfurized polyacrylonitrile fiber as a cathode material for advanced lithium sulfur batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 472: 135-142. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.03.062.
- [54] LI H L, XUE W Y, XU W C, et al. Controllable synthesis of sulfurized polyacrylonitrile nanofibers for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100675. DOI:10.1016/j.coco.2021.100675.
- [55] YI Y K, HAI F, GUO J Y, et al. Electrochemical enhancement of lithium-ion diffusion in polypyrrole-modified sulfurized polyacrylonitrile nanotubes for solid-to-solid free-standing lithium-sulfur cathodes[J]. *Small*, 2023, 19(48): 2303781. DOI: 10.1002/smll.202303781.
- [56] WANG L, HE X M, LI J J, et al. Analysis of the synthesis process of sulphur-poly(acrylonitrile)-based cathode materials for lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(41): 22077. DOI:10.1039/c2jm30632h.
- [57] XIE J Y, CHEN J X, GUO L L, et al. Deciphering the sulfur-involved bonding interactions in sulfurized polyacrylonitrile: The formation thermodynamics and the roles in electrochemical characteristics[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(3): 3931-3943. DOI: 10.1021/acsnano.4c16728.
- [58] WANG N, WANG S, ZHENG Y, et al. Revealing key structures for reversible sulfur redox in amorphous polymeric sulfur[J]. *Nature Materials*, 2026, 25(5): 791-798. DOI: 10.1038/s41563-026-02484-y.
- [59] FANOUS J, WEGNER M, GRIMMINGER J, et al. Correlation of the electrochemistry of poly(acrylonitrile)-sulfur composite cathodes with their molecular structure[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(43): 23240. DOI:10.1039/c2jm34487d.
- [60] LANGRUD S, RAZZAQ A A, SANTHANAGOPALAN S, et al. Comprehensive characterization of multi-phase sulfurized polyacrylonitrile cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(7): 070514. DOI:10.1149/1945-7111/ac7bb0.
- [61] MIAO Q S, WANG S, YU S C, et al. Quantifying the effect of sulfur content on the kinetics of sulfurized polyacrylonitrile cathode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2025, 172(12): 120503. DOI:10.1149/1945-7111/ae2210.
- [62] PÁEZ JEREZ A L, CHEMES D M, SHAM E L, et al. Low-temperature synthesis of a sulfur-polyacrylonitrile composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(18): 5465-5472. DOI:10.1002/slct.202001529.
- [63] SHI Z P, WANG Y J, LIU M M, et al. Synthesis of highly cyclized polyacrylonitrile via liquid-phase cyclization for advanced cathode materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(49): 17806-17816. DOI:10.1021/acssuschemeng.4c07155.
- [64] WANG J Y, DU Z, LV G J, et al. Enhancing the backbone regularity of sulfurized polyacrylonitrile for long-life Li-SPAN batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(27): 21545-21554. DOI:10.1039/d5ta01918d.
- [65] WANG Y, SHUAI Y, CHEN K H. Diphenyl guanidine as vulcanization accelerators in sulfurized polyacrylonitrile for high performance lithium-sulfur battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124378. DOI:10.1016/j.cej.2020.124378.
- [66] WANG Y, ZHANG Y P, SHUAI Y, et al. Diphenyl guanidine vulcanization accelerators enable sulfurized polyacrylonitrile cathode for high capacity and ether-compatible by fast kinetic[J]. *Energy*, 2021, 233: 121160. DOI:10.1016/j.energy.2021.121160.
- [67] WANG Y, CHEN Y Y, SHI C H, et al. Diphenylguanidine combined with high molecular weight polyacrylonitrile precursor for high-conductivity and high-sulfur-loading cathode of lithium-sulfur battery[J]. *Materials Letters*, 2023, 336: 133831. DOI: 10.1016/j.matlet.2023.133831.
- [68] ZHANG X, LU H C, HAO C R, et al. Delaying cyclization of polyacrylonitrile by boric acid for sulfurized poly(acrylonitrile) cathode materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156857. DOI:10.1016/j.cej.2024.156857.
- [69] YIN L C, WANG J L, YANG J, et al. A novel pyrolyzed polyacrylonitrile-sulfur@MWCNT composite cathode material for

- high-rate rechargeable lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(19): 6807. DOI: 10.1039/c1jm00047k.
- [70] YIN L C, WANG J L, LIN F J, et al. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6966. DOI:10.1039/c2ee03495f.
- [71] LI J, LI K, LI M Q, et al. A sulfur-polyacrylonitrile/graphene composite cathode for lithium batteries with excellent cyclability [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 252: 107-112. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.11.088.
- [72] KUO C J, WERET M A, HUNG H, et al. Sulfurized-poly (acrylonitrile) wrapped carbonsulfur composite cathode material for high performance rechargeable lithiumsulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 670-676. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.094.
- [73] LIU H, ZHANG Y, LI Y B, et al. Loadings of functionalized multiwalled carbon nanotubes for enhancing sulfurized polyacrylonitrile performance in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(22): 21058-21067. DOI:10.1021/acsanm.3c04065.
- [74] PENG H F, WANG X R, ZHAO Y, et al. Synthesis of a flexible freestanding sulfur/polyacrylonitrile/graphene oxide as the cathode for lithium/sulfur batteries[J]. *Polymers*, 2018, 10(4): 399. DOI:10.3390/polym10040399.
- [75] KIM H, HWANG J Y, BANG S, et al. Geometrical engineering of a SPAN-graphene composite cathode for practical Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20): 10844-10853. DOI:10.1039/d2ta01398c.
- [76] WANG T, ZHANG Q S, ZHONG J, et al. 3D holey graphene/polyacrylonitrile sulfur composite architecture for high loading lithium sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2100448. DOI:10.1002/aenm.202100448.
- [77] LU J H, ZHANG Y L, HUANG J, et al. Melamine foam-derived N-doped carbon framework and graphene-supported sulfurized polyacrylonitrile for high performance lithium-sulfur battery cathode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 118: 116330. DOI: 10.1016/j.est.2025.116330.
- [78] LU J H, ZHANG Y L, HUANG J, et al. A free-standing sulfide polyacrylonitrile/reduced graphene oxide film cathode with nacre-like architecture for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 629: 235916. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235916.
- [79] LIU Y G, WANG W K, WANG A B, et al. A polysulfide reduction accelerator-NiS₂-modified sulfurized polyacrylonitrile as a high performance cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(42): 22120-22124. DOI: 10.1039/c7ta04279e.
- [80] WANG L J, SHI H D, XIE Y P, et al. Boosting solid-solid conversion kinetics of sulfurized polyacrylonitrile *via* MoS₂ doping for high-rate and long-life Li-S batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2023, 2(3): 262-270. DOI:10.1002/cnl2.61.
- [81] PÁEZ JEREZ A L, DAVIES L E, TESIO A Y, et al. Synergistic combination of TiO₂ and S-PAN for Li-S batteries with long-term cyclability at high C-rates[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(12): 120536. DOI:10.1149/1945-7111/ac42a3.
- [82] WANG J Y, ZHAO X Y, ZOU Q L, et al. Manganese cobalt sulfide-doped fibrous sulfurized polyacrylonitrile for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(6): 4150-4158. DOI:10.1039/d4ta08712g.
- [83] NISHANTH J, KHAN M S, MANISH, et al. RuO₂-modified sulfurized polyacrylonitrile composite cathodes for sodium-sulfur batteries with enhanced electrochemical performance[J]. *Energy Storage*, 2025, 7(6): e70259. DOI:10.1002/est2.70259.
- [84] WANG Y Y, LAI W B, XIAO F Y, et al. Green doping and dual-mode confinement in SnS₂-P-SPAN anodes: Unveiling high-performance sodium/potassium ion full-cells across the wide temperature ranges[J]. *SusMat*, 2025, 5(3): e70014. DOI: 10.1002/sus2.70014.
- [85] HARIDAS A K, HEO J, LIU Y, et al. Boosting high energy density lithium-ion storage *via* the rational design of an FeS-incorporated sulfurized polyacrylonitrile fiber hybrid cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 29924-29933. DOI:10.1021/acsaami.9b09026.
- [86] LIU Y, LI M X, ZABRIAN D, et al. Elevating lithium and sodium storage performance through the synergistic integration of ZnS and sulfurized polyacrylonitrile hybrid anode materials[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(4): e70001. DOI:10.1002/ee m2.70001.
- [87] HUANG C, GONG Y, ZHU Q, et al. Reconfigurable In-S coordination in SPAN cathodes: Unlocking high sulfur utilization and fast kinetics for practical Li-S batteries[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(40): e07385. DOI:10.1002/advs.202507385.
- [88] XUE W Y, XU W C, WANG W, et al. Iodine-doped fibrous sulfurized polyacrylonitrile with accelerated reaction kinetics[J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101078. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101078.
- [89] ZHU Q, GONG Y, ZHANG Z T, et al. Covalent Si-S bonding engineering in sulfurized polyacrylonitrile (SPAN): Toward enhanced electrochemical stability and kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. *EES Batteries*, 2025, 1(5): 1221-1233. DOI:10.1039/d5eb00073d.
- [90] LI Z, ZHANG J T, LU Y, et al. A pyrolyzed polyacrylonitrile/selenium disulfide composite cathode with remarkable lithium and sodium storage performances[J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaat1687. DOI:10.1126/sciadv.aat1687.
- [91] HE R H, LI Y B, YIN Z H, et al. Selenium-doped sulfurized poly (acrylonitrile) composites as ultrastable and high-volumetric-capacity cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(7): 3903-3914. DOI: 10.1021/acsaem.3c00067.
- [92] LI S P, HAN Z L, HU W, et al. Manipulating kinetics of sulfurized polyacrylonitrile with tellurium as eutectic accelerator to prevent polysulfide dissolution in lithium-sulfur battery under dissolution-

- deposition mechanism[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 153-161. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.03.023.
- [93] LI Y B, HE R H, LIU H, et al. Construction of high-rate performance sulfurized poly(acrylonitrile) nanofibers cathodes for practical lithium-sulfur batteries *via* tellurium catalytic regulation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 308: 128288. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128288.
- [94] WANG K, ZHAO T, LIU Y H, et al. Accelerating redox kinetics of sulfurized polyacrylonitrile nanosheets by trace doping of element [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487: 150300. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150300.
- [95] WU Q, ZHANG W, QIN M S, et al. Tellurium doped sulfurized polyacrylonitrile nanoflower for high-energy-density, long-lifespan sodium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 129: 110049. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110049.
- [96] ABDUL RAZZAQ A, YUAN X T, CHEN Y J, et al. Anchoring MOF-derived CoS_2 on sulfurized polyacrylonitrile nanofibers for high areal capacity lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(3): 1298-1306. DOI:10.1039/c9ta11390h.
- [97] ABDUL RAZZAQ A, CHEN G W, ZHAO X H, et al. Cobalt coordination with pyridines in sulfurized polyacrylonitrile cathodes to form conductive pathways and catalytic $\text{M-N}_4\text{S}$ sites for accelerated Li-S kinetics[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 170-178. DOI:10.1016/j.jechem.2021.01.012.
- [98] YUAN X M, ZHU B, FENG J K, et al. Feasible catalytic-insoluble strategy enabled by sulfurized polyacrylonitrile with *In situ* built electrocatalysts for ultrastable lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(43): 50936-50947. DOI: 10.1021/acsami.1c14388.
- [99] HE D D, ZHENG Y W, SHEN H X, et al. NiS_2 -loading and selenium-doping synergistically improve the redox kinetics of sulfurized polyacrylonitrile cathode materials[J]. *Batteries & Supercaps*, 2026, 9(4): e70280. DOI:10.1002/batt.70280.
- [100] QIN J L, LU Y, WANG R, et al. Sulfurization accelerator coupled Fe_{1-x}S electrocatalyst boosting SPAN cathode performance[J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 9231-9239. DOI: 10.1007/s12274-023-5573-6.
- [101] DENG Y, CHEN Q C, LIU J X, et al. Constructing efficient SPAN based energy storage batteries *via* the introduction of $\text{Cu}_2\text{S-Li}_2\text{S}$ displacement reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 655: 237989. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237989.
- [102] LIU H, LIU H H, XU Q, et al. Enhanced performance of lithium-sulfurized polyacrylonitrile batteries *via* multifunctional $\text{CoS}_2/\text{NiS}_2$ heterostructures and intrinsic electric fields[J]. *Rare Metals*, 2025, 44(11): 8429-8443. DOI:10.1007/s12598-025-03525-2.
- [103] LIU H, XU Q, ZHANG Y, et al. Enhancing the performance of lithium-sulfur batteries by embedding asymmetric $\text{Co-N}_3\text{S}_4$ single-atom catalysts into hollow SeSPAN nanofibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 513: 163084. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163084.
- [104] HAO C R, LIU J Q, et al. High volumetric capacity FeS_2 /SPAN composite with promoted kinetics for Li-S battery[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(27): 25385-25394. DOI:10.1021/acsnano.5c06966.
- [105] WU Q, WU Y K, YAN H, et al. A cross-linked nanoflower network and Se-doping enabling sulfur-rich SPAN towards lithium-sulfur batteries beyond 600 Wh kg^{-1} [J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18: 4905-4915.