

· 综述 ·

Li-S 电池隔膜改性研究进展

王路宽^{1,2} 崔洋洋^{1,2} 姜绍宇^{1,2} 毕巧玲^{1,2} 吴春杰^{1,2} 宋鹏豪^{1,3} 贺爱华¹ 王存国^{1,2*}

¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室 橡塑材料与工程教育部重点实验室 山东省高性能烯烃材料与循环利用重点实验室 青岛 266042)

²亿恩科天润新能源材料(山东)有限公司 枣庄 277800)

³中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 苏州 215123)

摘要: 由于硫元素具有在地壳中储量丰富、成本低廉、环境友好等特点, 组装成锂-硫电池后具有较高的理论比容量和能量密度, 因而成为下一代极具潜力的高能化学电源之一。然而, 由于硫单质电导率较低, 且在电池充放电过程中产生的多硫化锂具有“穿梭效应”, 从而影响了锂-硫电池的循环寿命。大量研究证明, 通过对隔膜进行改性研究, 可以抑制锂-硫电池的“穿梭效应”。本综述介绍了锂-硫电池隔膜的设计原理及制备方法, 详细阐述了石墨烯、碳纳米管等碳基材料, 以及金属氧化物、硫化物、氮化物等无机化合物和聚合物材料对隔膜的改性研究, 尤其是近年来新兴的金属有机框架材料(MOFs)、共轭有机低分子材料(COFs)等对隔膜的改性研究进展, 并对上述不同改性策略的作用机理与效果进行了综述与展望。

关键词: 锂-硫电池; 隔膜; 穿梭效应; 改性; 循环寿命

Research Progress on Modification of Separators for Li-S Batteries

WANG Lu-kuan^{1,2}, CUI Yang-yang^{1,2}, JIANG Shao-yu^{1,2}, BI Qiao-ling^{1,2}, WU Chun-jie^{1,2},
SONG Peng-hao^{1,3}, HE Ai-hua¹, WANG Cun-guo^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling, University of Science and Technology, Qingdao 266042)

²Enchem Tianrun New Energy Materials (Shandong) Co, Ltd., Zaozhuang 277800)

³Suzhou Institute of Nano-Tech and NanoBionics, Chinese Academy of Sciences (CAS), Suzhou 215123)

Abstract: Owing to the advantages of sulfur, such as its abundant reserves in the earth's crust, low cost, and environmental friendliness, lithium-sulfur batteries exhibit high theoretical specific capacity and energy density, making them one of the most promising high-energy chemical power sources for the next generation. However, the low electrical conductivity of elemental sulfur and the “shuttle effect” of lithium polysulfides generated during the charge-discharge processes impair the cycle life of lithium-sulfur batteries. Numerous studies have demonstrated that separator modification can effectively suppress the “shuttle effect” in lithium-sulfur batteries. This review introduces the design principles and preparation methods of lithium/sulfur battery separators. It elaborates on the research progress of separator modification using carbon materials (graphene, carbon nanotubes, etc.), inorganic compounds (metal oxides, sulfides, nitrides, etc.),

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-03-03 收稿, 2026-04-15 录用

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2022YFB3704700, 2022YFB3704702), 山东省重大科技创新工程(项目号 2021CXGC010901), 山东省泰山产业领军人才蓝色人才团队支撑计划(项目号 ts1s20241105), 山东省教育厅本科生教改重点项目(项目号 Z2024128)

* 通信联系人: 王存国, E-mail: wangcg@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.120

and polymer materials. In particular, recent advances in separator modification using emerging materials, including metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs), are summarized. The mechanisms and effects of different modification strategies are reviewed.

Keywords: Li-S batteries; Separator; Shuttle effect; Modification; Cycle life

引用: 王路宽, 崔洋洋, 姜绍宇, 毕巧玲, 吴春杰, 宋鹏豪, 贺爱华, 王存国. Li-S 电池隔膜改性研究进展. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.120

Citation: Wang, L. K.; Cui, Y. Y.; Jiang, S. Y.; Bi Q. L.; Wu, C. J.; Song, P. H.; He, A. H.; Wang, C. G. Research progress on modification of separators for Li-S batteries. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.120

随着全球能源转型与碳中和战略的深入推进, 电动汽车正以前所未有的速度向前发展, 这对车载动力电池的能量密度、安全性能及其成本提出了更高的要求。目前, 商业化应用最广泛的锂离子电池正逐渐接近其理论能量密度极限, 难以满足下一代电动汽车对超长续航里程的需求, 而锂-硫电池因其较高的理论比容量和能量密度, 被视为下一代极具潜力的高能化学电源之一^[1-5]。不仅如此, 硫元素还具有储量丰富、成本低廉、环境友好等优势, 为大规模储能应用提供了广阔发展前景。然而, 锂-硫电池的商业化进程仍面临严峻挑战, 其中最核心的问题在于, 多硫化锂的“穿梭效应”导致活性物质流失、容量快速衰减和库仑效率低下, 严重制约了其电化学性能与实际应用(锂-硫电池工作原理如图1所示)^[6]。

由于 Li_2S_n 的初始溶解发生在阴极, 穿梭效应可以在多个路径节点被抑制。比如通过阴极设计将 S_8 限制在特定的阴极空腔中或构建金属-硫键来防止 Li_2S_n 溶解。尽管上述简单的方法能够在

一定程度上缓解多硫化锂的穿梭效应, 但在硫载量较高的情况下, 仍无法完全抑制多硫化物的穿梭。Manthiram等^[7]提出了对正极的“外部”设计来缓解多硫化物的穿梭效应, 相较于复杂的硫/碳复合或表面化学修饰, 在正极与隔膜间直接引入微孔碳纸(micropore carbon paper, MCP)中间层, 这一设计策略具备双重功能: 首先, 它可以充当“第二集流体”, 有效弥补了硫电极导电性差的缺陷, 降低了电荷转移电阻, 从而显著提高了活性物质利用率; 其次, 其微孔结构形成了“多硫化物仓库”, 通过物理拦截与原位吸附阻止了多硫化物的流失, 使其在后续循环中得到再利用, 这种从外部配置切入的创新思维, 为之后的隔膜改性发展奠定了基础。下文对锂-硫电池隔膜的改性研究进展进行详述。

1 锂-硫电池隔膜设计原理

针对锂-硫电池严重的多硫化物穿梭效应, 对隔膜进行功能化设计以限制多硫化物的迁移。

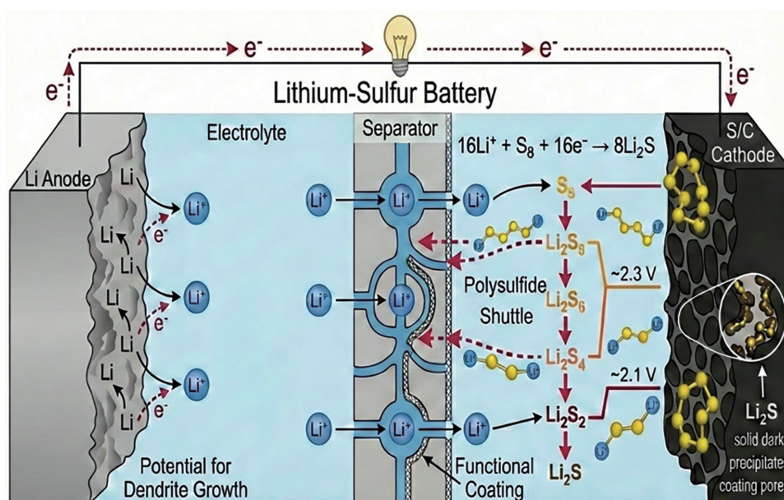


图1 锂-硫电池工作原理

Figure 1 Working principle of Li-S batteries

根据作用机理的不同,这些改性策略根据机理主要分为物理吸附、化学吸附和静电排斥^[8-10]。此外,除了被动的吸附与排斥,通过引入催化机制加速多硫化物的界面转化,已成为主动抑制穿梭效应的重要机理。

物理吸附是锂-硫电池隔膜改性中最基础的拦截策略。其核心逻辑为在隔膜上引入一层物理屏障,利用改性材料的高比表面积和多级孔隙结构,通过范德华力对多硫化物分子产生捕获效应来避免多硫化物的穿梭。作为物理屏障的材料,通常选用高比表面积、合适的孔径分布以及良好导电性的材料。碳材料由于其综合性能优异、来源广泛,是目前研究和应用最广泛的物理吸附屏障材料。然而,单纯依赖物理吸附的范德华力较为微弱,在电解液浸润及浓差极化驱动下,被捕获的多硫化物(LiPSs)极易发生二次脱附并穿透隔膜。因此,物理拦截通常作为改性层的结构骨架,为后续化学位点的载入提供充足的空间梯度与传质通道。

化学吸附是比物理吸附更有效、更具选择性的策略。化学吸附的本质通过改性材料表面的活性位点与LiPSs分子间发生电子交换或共享(如路易斯酸碱相互作用、极性-极性相互作用),形成强度远高于物理吸附的化学键合。这种吸附策略能确保在复杂的电解液体系中,LiPSs被牢牢“锚定”在隔膜界面,显著降低了多硫化物在正负极间的往返迁移速率。基于上述机理,通常选用极性无机化合物、杂原子掺杂碳材料、极性高分子聚合物等来作为化学吸附隔膜改性材料^[11]。

静电排斥策略的核心思路与化学吸附相反:它不是吸引并捕获多硫化物,而是排斥并阻挡多硫化物。通过使用富含固定负电荷基团(如 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$)的聚合物赋予隔膜功能层表面与多硫化物相同的负电荷,利用同性电荷相斥原理,将多硫化物阴离子限制在正极侧^[8]。

电催化转化机制作为主动抑制穿梭效应的重要机理。相较于易饱和的纯吸附位点,改性隔膜界面引入的电催化中心(如单原子、带隙可调的过渡金属化合物等),通过其特殊的电子轨道与多硫化物发生强电荷耦合,极大地降低了长链多硫化物 Li_2S_x ($x=4\sim 8$)向固态 Li_2S_2 , Li_2S 沉积的反应活化能。一方面,这种动力学层面的剧烈加速,使得多硫化物的原位转化速率远超其扩散速率,从源

头上压低了液相中间产物的稳态绝对浓度,进而缓解了浓度梯度驱动的穿梭跨膜效应;另一方面,催化作用显著降低了绝缘产物 Li_2S 的形成势垒并诱导其均匀二维沉积,避免了界面的钝化失效^[12]。

鉴于单一的物理孔道位阻、化学锚定或电催化策略在应对高容量及苛刻工况时均暴露出固有的局限性,构建“吸附-催化”协同机制已成为突破抑制多硫化物穿梭的有效手段。在这一协同机制中,各作用方式的协同可看作依托于物理框架的连贯动力学过程。首先,高比表面积的多孔导电骨架(如碳纳米管、石墨烯或介孔碳材料等物理吸附相)构筑了坚实的底层载体。它不仅依靠丰富的微/介孔网络发挥空间几何位阻效应,能够初步容纳大体积LiPSs,更为后续的界面氧化还原反应提供了连续、高速的电子传导通道。依托于这一宽广的物理框架,原位生长或掺杂的极性吸附相(如极性金属氧化物、杂原子缺陷等)作为“锚定基站”高密度地分布其间。它们在此基础上无缝衔接,通过强路易斯酸碱网络或分子偶极相互作用,对试图随电解液逃逸的游离极性LiPSs进行分子级的化学捕获与强效固定。这种“物理阻隔+物理吸附+化学锚定”的结合,不仅能够彻底切断了LiPSs的跨膜传输,还可以为电化学催化的非均相催化反应做好了底物富集与接触准备。通过将高活性催化中心(如单原子催化剂、金属磷/氮化物或异质结体系等)与载体紧密结合,可以与被锚定的LiPSs发生强烈的电子轨道杂化。这种深度的电荷转移大幅削减了长链多硫化物自发向最终不溶性产物($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)进行液-固相转化的吉布斯自由能与反应活化能,进而加速被吸附的硫化物向最终产物 Li_2S 的液相-固相转化动力学^[13]。该过程不仅有效限制了多硫化物的空间扩散,而且从反应动力学上彻底降低了其浓度,从而实现了对穿梭效应的高效抑制与电池性能的提升。但是,需要注意的是,LSBs隔膜的主要作用是缓解穿梭效应,而不是催化氧化还原反应^[14]。

另外,功能化隔膜除了需要具有合适的多孔结构,用以吸收LiPSs之外,还应该能够提供快速的锂离子传输速率,并使锂离子通量均匀化,从而诱导负极表面的均匀锂沉积,避免锂枝晶的产生。因此在合理设计LSBs隔膜时,除了考虑材料的电子电导率之外,还要关注锂离子的电导率^[8]。

2 锂-硫电池隔膜制备方法

锂-硫电池隔膜制备方法主要有2种：真空抽滤法和刮涂法^[8]。真空抽滤法是一种基于真空负压驱动的高效制备技术。该方法首先将功能性材料(如碳纳米管、石墨烯等)分散于溶液中形成均匀分散液，随后通过真空抽滤使其在隔膜表面沉积成致密层^[15]，由于该过程依赖物理沉积而非化学黏结，避免了非活性聚合物黏结剂的使用，不仅减少了额外重量和界面阻抗，还有助于维持较高的离子电导率，从而提升电池的整体性能。相比之下，刮涂法通常先将改性材料与黏结剂、溶剂等混合制成浆料，然后利用刮刀或涂布机将浆料均匀涂覆于隔膜表面。刮涂法操作简便，易于规模化生产，但为了使涂层稳定附着，通常需引入一定量的黏结剂，这可能增加非活性物质所占比例并影响离子传输效率。然而，通过优化浆料流变性和固相成分含量，可以在较低黏结剂用量下形成均匀涂层，从而在工艺便利性与电化学性能之间取得平衡^[16]。除了上述2种方法之外，原位生长法也是一种备受关注的改性策略。该方法通过化学或物理过程直接在隔膜基底上生长出功能层(如金属有机框架、纳米氧化物等)，从而实现改性层与隔膜之间的紧密接触^[17]。这种一体化结构增强了界面稳定性，有效抑制了涂层脱落，并促进了离子均匀传输。同时，通过精细调控反应时间、温度或前驱体浓度等合成条件，可以获得超薄且均匀的改性层，进一步减少电池内阻并延长循环寿命。3种隔膜改性方法的对比见表1。

3 碳材料对隔膜的改性

碳基材料因其独特的物理化学性质，被广泛认为是锂-硫电池隔膜改性的理想涂层材料之一。其优点在于具有较高的导电性，可为硫正极提供高效的电子传输通道，促进活性物质利用率并提高倍率性能。其次，其丰富的多孔结构能够有效阻隔多硫化物的迁移，抑制穿梭效应^[18,19]。更重要的是，通过杂原子(如氮、硼等)掺杂，可引入强的极性位点，实现对多硫化物的化学吸附，从而将单纯的物理屏障升级为“物理-化学”协同阻隔层^[20,21]。目前，常用的碳基材料主要包括：石墨烯及其衍生物、碳纳米管以及其他多孔碳材料。

3.1 传统碳材料对隔膜的改性

自Manthiram等^[22]首次将未经聚合物填充的多孔石墨烯薄膜用作“双功能”隔膜，开辟了对锂-硫电池隔膜改性方面的研究，为解决锂-硫电池的穿梭效应提供了一个全新的思路。后续出现了大量关于碳材料(包括石墨烯、碳纳米管等)改性隔膜的研究。

石墨烯凭借其原子级厚度、超高比表面积(理论值 $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、本征高载流子迁移率($>1.5\times 10^4\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)及丰富的 π 电子云，展现出独特的隔膜改性优势。其二维层状堆叠可形成致密但具离子通道的“分子筛”结构，有效阻挡多硫阴离子(S_n^{2-})扩散；同时， sp^2 杂化碳骨架提供的离域 π 电子能与多硫化物发生 π - π 相互作用或诱导偶极耦合；表面官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)亦可参与路易斯酸碱配位，强化捕获能力，抑制锂-硫电池充放电过程中的穿梭效应。Zhai课题组^[23]使用流化床CVD规模化制备多孔石墨烯，并以刮涂法修饰PP隔膜，成功组装0.5 Ah软包电池，在 $7.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 高硫载量下仍保持稳定输出，证明了其工程化潜力。这些工作表明，石墨烯不仅是高性能隔膜的完美候选，更可通过工艺创新迈向实用化门槛。

碳纳米管(CNT)凭借其独特的一维中空管状结构和卓越的物理化学性质，成为锂-硫电池隔膜改性的理想材料。其超高的电导率能为电子/离子传输编织构筑高效三维网络，显著提升反应动力学；巨大的比表面积和丰富的纳米空腔可物理限制多硫化物，有效抑制“穿梭效应”；同时，其优异的机械柔韧性保证了改性隔膜的加工与循环稳定性。Ashraf等^[24]借鉴了Langmuir-Schaefer(LS)组装工艺，在玻璃纤维隔膜上成功构筑了由两层单壁碳纳米管(SWCNTs)组成的定向双层网格如图2所示。该结构极具工程化特色：两层单壁碳纳米管以 90° 的角度正交叠加，形成了极其致密且超薄的“空间过滤器”。这种准二维的网格结构在不显著增加隔膜厚度和质量负载的前提下，表现出对分子尺寸在1.0~1.8 nm之间的多硫化物分子的强效截留能力，为构筑高性能、高能量密度的锂-硫电池提供了微观界面调控的新思路。

3.2 杂原子掺杂碳材料对隔膜改性

尽管碳材料(如石墨烯、碳纳米管等)作为锂-

表1 3种隔膜改性方法对比

Table 1 Comparison of three diaphragm modification methods

隔膜改性方法	真空抽滤法	涂刮法	原位生长法
基本原理与机制	利用真空压差产生的物理驱动力,使分散在溶剂中的纳米材料在隔膜表面发生定向沉积和自组装	基于流体力学,通过刮刀控制浆料在隔膜表面的流展与涂布,随后经过热力学干燥固化成膜	通过化学反应(水热/溶剂热、CVD、ALD、原位聚合等)使活性物质直接在隔膜表面或孔隙内成核并结晶生长
典型适用材料	二维纳米材料(GO、MXene、MoS ₂)、一维材料网状物(碳纳米管CNT、纳米纤维素)	传统碳基材料(Ketjen Black、Super P)、极性催化复合物(过渡金属氧化物、单原子催化剂等与黏结剂混合)	多孔骨架材料(MOF、COF)、导电聚合物(PANI、PPy)、无机纳米颗粒/阵列
核心控制参数	(1)分散性参数:溶剂极性、超声功率与时间;(2)动力学参数:真空度/抽滤压差;(3)结构参数:悬浮液浓度与加注体积(决定膜厚和面载量)	(1)流变学参数:浆料固含量、黏度、剪切变稀特性;(2)机械参数:刮刀间隙、涂布速度;(3)热力学参数:烘烤温度梯度与时间	(1)热/动力学参数:反应温度、保温时间(决定晶面取向和膜厚);(2)化学环境:前驱体浓度比、pH值;(3)界面能量:隔膜表面预处理(如等离体活化增加亲水性)
涂层几何与界面行为	极薄/超薄;高度取向结构的致密层;涂层与隔膜间多为弱物理范德华力接触	相对较厚;多孔网络结构;依赖高分子黏合剂(如PVDF、PTFE)提供中等强度的黏附力	保形涂层;厚度增加极小;形成强化学键合(共价或配位键),界面结合力极强
电化学性能影响	离子通道易被过度致密化阻塞,降低Li ⁺ 迁移数。对倍率性能提升有限	厚涂层增加液相扩散阻力,但催化剂的引入能大幅提升硫利用率和倍率性能	最大程度保留原隔膜孔隙率, Li ⁺ 通导率受损极小。显著降低极化,有效延长循环寿命
抑制多硫化物穿梭机制	物理位阻(堆叠形成的迷宫致密孔道筛分作用)+表面静电排斥	物理阻挡(加长扩散路径)+丰富的位点进行化学吸附与催化转化反应	分子级孔道精准尺寸筛分(如MOF)+均匀且强烈的极性化学锚固与高效原位电催化转化
主要优势	无需引入无活性的高分子黏结剂(无额外死重);极易制备超薄且自支撑的柔性修饰层	面载量与厚度精确可控。工艺成熟度极高,配方调整灵活度大	优异的涂层均匀性,无孔隙堵塞风险。结合力极度牢固,耐长期电化学冲刷剥离。活性位点利用率最高
局限性与挑战	难以连续大面积制备,涂层易在电池卷绕或弯折时与隔膜发生剥离断裂	高载量下烘烤干燥容易产生龟裂和残余内应力。黏结剂增加了电池的“死重量”,降低整体能量密度	制备条件苛刻,易导致柔性聚烯烃隔膜热收缩或化学脆化。产量极小,批次一致性难以控制
工业化与商业评估	低至中等,目前多停留在实验室手工业级别,极难实现量产	极高(TDR级最高)完全兼容现有的锂离子电池极片涂布产线,成本极低,最接近商业化	极低设备昂贵(尤其是ALD/CVD),反应周期极长,短期内无法满足低成本的大规模制造需求

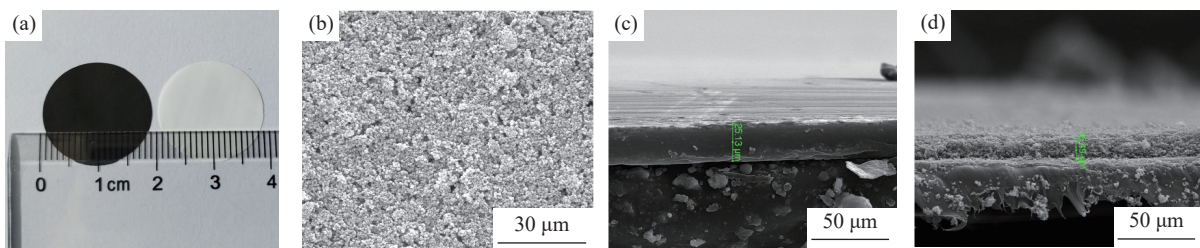


图2 (a)聚丙烯PP膜和改性FeCoDA-CN@PP膜数码照片;(b) FeCoDA-CN@PP改性膜表面的SEM图像;(c)聚丙烯PP膜和(d)改性膜FeCoDA-CN@PP截面的SEM图像

Figure 2 (a) Digital photo of PP and FeCoDA-CN@PP separators;(b) SEM image of FeCoDA-CN@PP separator surface; SEM image of the cross section of (c) PP separator and (d) FeCoDA-CN@PP separator

硫电池隔膜改性剂在构建导电网络和物理阻隔多硫化物方面展现出巨大潜力,但其实际应用仍面临严峻挑战。核心问题在于,非极性碳表面对极性多硫化物中间体的化学亲和力较弱,长期循环下“穿梭效应”依然显著。此外,单纯的物理阻挡对多硫化物转化的催化活性有限,无法解决反应

动力学缓慢的问题,致使电池在高倍率性能和长循环稳定性方面难以兼顾。

为解决这一问题,杂原子掺杂(如氮、硫、硼、磷等)被证明是一种极具可行性的功能化策略^[25,26]。通过将杂原子引入碳骨架,可以有效地调节碳材料的电子结构,在其表面创造大量带正

电或带负电的极性位点。这些位点能够通过强烈的极性-极性相互作用或形成化学键,显著增强对多硫化锂的化学吸附能力。更重要的是,部分杂原子(如N、S)的引入还能充当催化活性中心,降低多硫化物转化反应的能量势垒,从而加速“固-液-固”反应动力学,实现从被动拦截到主动催化转化的功能升级^[27]。Sun等^[28]研究设计了一种具有梯度电场的层状N、P共掺杂碳材料(MC@CN@CNP),用于抑制锂-硫电池中的多硫化物穿梭效应。实验与理论计算表明,N和P的掺杂改变了碳材料的电子结构,增强了其对多硫化物的化学吸附能力,并促进了电荷转移。采用该材料修饰隔膜,锂-硫电池表现出优异的电化学性能,在1 C电流密度下循环500次后仍保持737.2 mAh·g⁻¹的比容量,每圈容量衰减率仅为0.034%。张换春等^[29]近期报道了一种N、B、F三元共掺杂的木质素基碳纳米纤维(NBFCNF)功能化隔膜,该研究表明,通过静电纺丝与高温碳化策略引入的电负性杂原子,不仅在碳骨架中构建了丰富的极性吸附位点,显著增强了路易斯酸碱相互作用以化学锚定多硫化物,其构筑的连续多孔导电网络还兼具物理筛分与加速电子/离子传输的双重功能;实验结果证实,这种“物理阻隔-化学吸附”的协同机制有效改善了隔膜界面的润湿性与反应动力学,从而使电池在高硫负载条件下实现了优异的循环稳定性与倍率性能,充分展示了多原子共掺杂策略在解决锂-硫电池穿梭效应方面的巨大潜力。

未来,可通过精准设计掺杂元素的种类、构型与空间分布,开发多元共掺杂或与金属化合物复合的协同体系,将进一步推动高性能锂-硫电池隔膜迈向实际应用。

3.3 新兴碳材料对隔膜改性

除了上述碳材料,利用天然生物质(如农作物废弃物、动物骨骼等)作为前驱体,通过碳化等处理制备的生物质衍生多孔碳材料,也因其环境友好、成本低廉、结构多样和可再生等优势,在锂-硫电池领域日益受到关注。这些材料通常具有天然形成的分级多孔结构,能够有效封装硫并提供丰富的活性位点^[30]。生物质衍生碳材料不仅成本低廉且来源广阔,Li等^[31]指出,诸如猪骨、棉花、竹子、橄榄核、荔枝壳、蚕茧、木棉纤维和鱼鳞等多种生物质材料,都可以通过KOH辅助碳化等

工艺,转化为高性能的分级多孔碳材料。Cheng等^[32]近期报道了一种基于农业废弃物榛子壳衍生的分级多孔碳(AHC)用于隔膜功能化修饰。研究表明,通过无模板二次焙烧活化策略,该材料形成了独特的分级多孔形态,其比表面积高达2147.7 m²·g⁻¹。AHC不仅利用其丰富的微孔与介孔网络对LiPSs实施物理限域,其表面原位高浓度的含氧官能团(如C-O和C=O键)还引入了极性化学吸附位点,有效通过“物理-化学”协同机制抑制了穿梭效应。此外,AHC涂层显著改善了聚烯烃隔膜的表界面性质,将电解液接触角从常规隔膜的32°降低至11°,并大幅提升了隔膜的热稳定性。得益于这种优化的离子传输通道与多硫化物阻隔能力,组装的电池在0.2 C电流密度下表现出1318.8 mAh·g⁻¹的高初始比容量;即使在1 C的大倍率下循环500次后,容量保持率仍可达60.9%,证明了生物质碳材料在构建高性能锂-硫电池阻隔层方面的应用潜力。

金属有机框架(MOFs)衍生的纳米多孔碳复合材料近年来被广泛应用于隔膜功能化修饰。相较于传统的碳材料,MOFs衍生物通过高温热解策略,能够将MOFs高度有序的拓扑结构转化为具有丰富微介孔的碳骨架,同时实现活性金属位点的原位锚定。其发达的孔隙网络构成了致密的物理屏障,利用尺寸筛分效应有效阻截由于浓度梯度扩散的LiPSs;其次,碳化过程中形成的金属-氮-碳(M-N-C)配位中心或均匀分散的金属化合物纳米颗粒(如Co、Ni、Zn等),充当了高效的电催化剂。这些极性位点不仅通过强的路易斯酸碱相互作用化学锚定LiPSs,还能显著降低多硫化物氧化还原反应的活化能,加速液态中间体向固态硫化锂(Li₂S₂/Li₂S)的转化,从而在根本上抑制可溶性多硫化物的聚积与穿梭。Qian等^[33]近期报道了一种基于Y-MOF前驱体经硫化煅烧制备的Y₂O₃/YS@C异质结复合材料,该策略巧妙地融合了Y₂O₃位点对多硫化锂(LiPSs)的强化学锚定能力,以及金属硫化物(YS)优异的电子导电性和对硫物种的高亲和力,从而在隔膜界面构建了高效的“捕获-转化”网络;实验表明,这种由氧化物与硫化物构成的异质界面不仅显著降低了多硫化物的氧化还原势垒,加速了其液-固转化动力学,还有效抑制了穿梭效应,使电池在0.5 C倍率下循环400次后仍能保持较高的放电比容量,充

分印证了MOFs衍生多组分异质结构在提升锂-硫电池电化学性能方面的巨大潜力。

4 聚合物改性隔膜

通过在传统隔膜表面构建聚合物功能涂层,可以实现多重协同增效。一方面,聚合物涂层可以形成致密的物理屏障,缩小有效孔径,阻挡多硫化物的迁移。另一方面,通过选择富含极性官能团(如羰基、氨基、醚键等)的聚合物(如聚偏氟乙烯-PVDF、聚吡咯-PPy、聚多巴胺-PDA等),可以凭借强极性相互作用或路易斯酸碱作用,实现对多硫化物的高效化学吸附,从根本上抑制穿梭效应。此外,一些功能性聚合物还具备良好的电解液亲和性,能改善界面离子传输,或自身具备一定的导电性(如导电聚合物),可作为第二集流体提升活性物质利用率。

4.1 导电聚合物改性隔膜

在锂-硫电池中,导电聚合物作为隔膜改性剂或功能中间层,能有效抑制多硫化物的穿梭效应,提升电池的循环稳定性。如导电聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)和聚噻吩(PTh)及其衍生物因其良好的导电性和化学吸附能力,在此领域展现出广泛应用潜力^[34]。其优异的本征导电性可构建高效电子传输通道,显著降低界面阻抗并加速被截留多硫化物的氧化还原动力学;同时,聚合物链上的极性基团(如 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等)能通过化学吸附作用锚定可溶性多硫化物,有效抑制穿梭效应,从而实现“吸附-传导-转化”一体化协同调控。Chung等^[35]将PANI纳米纤维与多壁碳纳米管复合涂覆在商用聚丙烯隔膜上,显著提升了电子传导能力并抑制了多硫化物的迁移。Ma等^[36,37]利用聚吡咯纳米管薄膜作为中间层,使组装的电池展现出优异的循环稳定性,电池在1和2 C下循环300次后容量分别保持在703和533 $mAh \cdot g^{-1}$ 。研究表明,PANI、PPy和PTh基材料作为隔膜改性剂或中间层,不仅能提升电极导电性,还能通过物理阻隔与化学吸附协同抑制多硫化物穿梭效应,显著改善锂-硫电池的电化学性能。

4.2 天然生物高分子改性隔膜

天然生物高分子以其环境友好的属性和天然的极性吸附位点,为绿色锂-硫电池的开发提供了新路径。此类材料往往富含羟基或氨基,能与多硫化物产生强烈的氢键或化学偶联。这类材料

分子链中通常富含羟基($-OH$)、羧基($-COOH$)、氨基($-NH_2$)等极性官能团,它们能与锂离子或多硫化物中的硫端原子形成强烈的氢键、静电作用或配位作用,从而高效化学吸附并锚定LiPSs。此外,许多天然聚合物还具备良好的凝胶化特性、成膜性和柔韧性,易于加工,能够有效改善隔膜力学性能并适应电极的体积变化。Chen等^[38]构筑了一种基于明胶的Janus蛋白质纳米织物层,这种由涂覆明胶的导电纳米纤维(作为拦截层)与纯明胶纳米织物(作为离子调控层)组成的异质结构,不仅利用蛋白质分子链与多硫化物间的强相互作用实现了高效捕获,而且凭借明胶天然优异的润湿性和极高的锂离子迁移数(0.73)有效平衡了离子流,从而在缓解穿梭效应的同时,显著抑制了负极侧锂枝晶的生长,使电池体系在1000 h的超长循环中保持稳定。Liu等^[39]通过酸水解工艺制备了高结晶度的针状纤维素纳米晶(CNCs)。该材料具有高长径比和巨大的比表面积,其杨氏模量高达150 GPa,力学强度足以媲美碳纳米管。在锂-硫电池中,CNCs具有多功能优势,它既能作为高性能水性黏结剂锁定正极中的活性物质,又能作为功能涂层修饰隔膜。其表面密集的羟基能够作为路易斯碱,与多硫化物中的锂原子发生强烈的化学吸附,不仅能有效遏制穿梭效应,还能通过卓越的机械刚性缓冲电极在充放电过程中的体积膨胀。实验结果表明,这种双重拦截机制极大地提升了电池的性能,即便在60 °C高温和高达90 wt%的极高硫含量下,电池依然表现出极高的容量保持率和长效循环稳定性。

5 无机材料改性隔膜

在锂-硫电池隔膜改性领域,除了前述的碳基材料与聚合物涂层,无机材料因其独特的物理化学性质,同样展现出巨大的应用潜力,为抑制多硫化物的穿梭效应提供了另一条行之有效的路径。相比于有机材料,无机材料通常具备更高的热稳定性和机械强度,能有效提升电池的安全性。更重要的是,许多无机材料表面富含强极性位点(如不饱和金属位点、氧空位等),能与多硫化物之间形成强烈的路易斯酸碱相互作用或化学键合,从而实现远超物理阻隔的高效化学吸附。此外,部分无机材料还表现出对多硫化物转化的优异催化活性,能显著加速反应动力学,从根本上降低

穿梭效应。目前,用于改性隔膜的无机材料主要可分为以下几类:

5.1 金属氧化物

在锂-硫电池隔膜改性领域,二氧化钛(TiO_2)、二氧化锰(MnO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化铈(CeO_2)等金属氧化物备受关注^[40]。这些材料凭借其表面丰富的极性位点(如不饱和金属位点、氧空位),能与多硫化物的锂离子或硫末端形成强烈的路易斯酸碱相互作用或化学键合,从而实现远超物理阻隔的高效化学吸附,从根本上抑制多硫化物的迁移^[41]。Liu等^[42]发现金属氧化物(如 TiO_2 、 Ti_2O_7 、 MnO_2 和镍铁氧体)具有良好的导电性、较强的结合强度和较强的极性表面,为 Li_2S_n 的吸附提供了丰富的极性活性位点。Yang等^[41]通过第一性原理计算,系统研究了金红石相 MO_2 ($M=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ru}$)作为锂-硫电池硫宿主的性能,研究表明,3种氧化物均对多硫化锂表现出强化学吸附(结合能 $>3\text{ eV}$),主要归因于 $\text{Li}-\text{O}$ 键与更强的 $\text{S}-\text{M}$ 键形成。其中, SnO_2 和 RuO_2 吸附最强,但存在诱发多硫化物分解的风险;而 TiO_2 虽吸附稍弱,却展现出最低的锂离子扩散势垒(0.33 eV),因此, TiO_2 由于同时满足强结合与快扩散条件,被证实为最具潜力的材料之一。该研究从原子层面阐明了金属氧化物的“吸附-扩散”协同机制,为理性筛选高性能宿主材料提供了有效策略,同时为锂-硫电池隔膜改性材料的选择提供了理论支撑和选择标准。Tian等^[43]通过可控的化学方法,在PP隔膜上形成含氧官能团并将 MnO_2 与PP隔膜紧密结合,形成稳定的双功能 MnO_2 改性隔膜。双面 MnO_2 修饰的隔膜吸附 LiPSs ,从而有效缓解穿梭效应。使用 MnO_2 修饰隔膜的锂-硫电池在 1 C 下具有 $923\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始容量,循环1000次后,仍具有 $665\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,每次循环仅衰减 0.028% 。

5.2 金属硫化物

金属硫化物如二硫化钼(MoS_2)、二硫化钴(CoS_2)和硫化锡(SnS_2)等,因其独特的物理化学性质,在锂-硫电池中表现出卓越的多硫化物迁移抑制能力^[44]。其核心机理源于金属硫化物表面的硫原子与多硫化物中的硫具有极强的同源性亲和力,能通过形成 $\text{S}-\text{S}$ 键或路易斯酸碱作用,有效地化学吸附多硫化物,从而显著削弱其在电解液中的穿梭效用。另外,许多金属硫化物(如

CoS_2)同时也是高效的电催化剂,能够极大地降低多硫化物转化反应的能垒,加速多硫化物向固态产物的转化动力学,从而提升硫的利用率和电池的能量效率^[45-47]。因此,将金属硫化物应用于锂-硫电池的隔膜改性,可赋予隔膜对多硫化物更强的物理阻挡与化学吸附双重功能,进一步拦截穿梭的多硫化物,使得多硫化物仅在隔膜和正极侧之间单独扩散。这种改性不仅强化了隔膜的选择透过性,还有助于抑制锂枝晶形成,从而提高电池安全性和循环寿命。

Ghazi等^[48]通过锂离子插层法制备了高离子导电性的 MoS_2 纳米片,并采用真空过滤技术将其均匀涂覆于烯烃隔膜表面,构建了 $\text{MoS}_2/\text{Celgard}$ 复合隔膜;该隔膜在硫负载量为65%的锂-硫电池中表现出优异的长循环稳定性,初始容量为 $808\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,600次循环后仍保持 $401\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,每循环容量衰减仅 0.083% ,且库仑效率始终高于 99.5% 。Manthiram等^[49]提出了一种简便的低温溶剂热法合成二硫化钼纳米粒子,并将其涂覆于商用Celgard隔膜上,构建了 $\text{MoS}_2\text{-NP}$ 改性隔膜,采用该隔膜的电池在 0.2 C 倍率下实现了 $983\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量。Zhu等^[45]通过两步热解法在碳纳米管表面负载二硫化钴,制备了 CoS_2/CNTs 复合材料,并采用真空过滤技术将其涂覆于商用聚丙烯隔膜上,使用该隔膜组装的锂-硫电池在 0.2 C 倍率下初始放电容量达 $1195.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,150次循环后保持 $867.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,每循环容量衰减仅 0.183% ,且在 1 C 下循环500次后容量保持率为 $587.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均库仑效率达 99.0% ,显著抑制了穿梭效应并提升了电池的循环稳定性。Moorthy等^[50]通过水热法合成 SnS_2 纳米片并与导电炭黑复合,制备了 SnS_2 改性隔膜,该改性隔膜展现出优异的电化学性能:在硫负载量为 $3.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电池在 0.2 C 下初始比容量达 $1300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,150次循环后仍保持 $1040\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且在 5 C 高倍率下容量仍达 $700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,同时在 2 C 下循环500次后每循环容量衰减率仅为 0.071% 。Jin等^[51]以ZIF-67为模板,通过水热法结合高温碳化制备了中空结构的 $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 纳米复合材料,并将其涂覆于聚乙烯隔膜表面,构建了多功能改性隔膜。该隔膜利用中空结构作为多硫化物的“存储池”,结合外层 MoS_2 的丰富活性位点与内层 Co_9S_8 的极性吸附与催化作用,协同抑制穿梭效应并促

进多硫化物的快速转化,使锂-硫电池展现出优异的电化学性能。

5.3 金属氮/碳化物(MXenes等)改性隔膜

金属氮/碳化物(MXenes等)是一类新兴的二维过渡金属氮化物、碳化物或碳氮化物材料,这类材料通常兼具类金属的高导电性和表面丰富的极性官能团,不仅能作为导电网络促进电子传输,还能通过极性界面强力捕获多硫化物,并催化其转化^[52-54]。MXene的化学通式为: $M_{n+1}X_nT_x$, (M代表前过渡金属元素如Ti、V、Cr、Nb、Mo等; X代表碳或氮元素; T_x 代表材料表面以O、OH和F为主的官能团)。MXene材料的独特之处在于其具有的二维层状结构,类似于石墨烯,这赋予了它们高比表面积、高纵横比、良好的导电性以及可调控的表面化学性质。

Wang等^[55]首次将MXene材料用于锂-硫电池隔膜改性,通过LiF/HCl处理 Ti_3AlC_2 并超声剥离,得到超薄二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片。将其涂覆于商业聚丙烯隔膜表面,形成均匀致密的MXene功能层,其高导电性显著降低了电池的电荷转移电阻。电化学测试表明,使用该改性隔膜的锂-硫电池在0.5 C下循环500次后仍保持 $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,每次容量衰减仅0.062%,该研究不仅验证了MXene作为隔膜改性材料在抑制多硫化物穿梭、提升电池循环稳定性方面的可行性,也为二维材料在储能器件中的功能化应用提供了新思路,推动了锂-硫电池隔膜设计的发展。Yan等^[56]采用氢氟酸蚀刻法成功制备了层状 V_2CT_x MXene材料,并将其用于聚丙烯隔膜的功能化修饰,实现了对多硫化物的强化学吸附,有效抑制穿梭效应。电化学测试表明,基于 $V_2CT_x@PP$ 隔膜的锂-硫电池在0.1 C下初始容量达 $1491.13 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,硫利用率高达89.02%;在0.5 C下循环120次后仍保持 $893.75 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量;动力学分析表明,该隔膜显著提升了锂离子扩散系数(达 $3.916\times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),并改善了电极反应动力学,使其在高倍率下(2 C)仍能提供 $582.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。然而, MXene纳米片之间由于范德华力和氢键作用,容易发生重新堆叠,产生大量受限的活性中心,从而限制了电池的电化学性能。因此,减少重堆积和暴露更多的活性位点是实现高利用效率的有效策略^[57]。

Sultanov等^[58]通过碳热氮化法合成了一种新

型的GPC-TiN复合材料,首先将生物质衍生的石墨烯状多孔碳(GPC)与二氧化钛(TiO_2)纳米粒子结合,然后在氮气气氛中进行碳热氮化,将 TiO_2 转化为TiN。这种材料的特点是GPC具有高比表面积和介孔结构,为硫宿主提供物理限制,而TiN纳米粒子则提供化学吸附位点和催化功能。将GPC-TiN复合材料用作锂-硫电池隔膜改性剂时,表现出优异的性能。当TiN含量为8 wt%时,组装的电池在0.2 C倍率下初始放电容量高达 $1651 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环100次后仍保持 $880 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,库仑效率接近99%;在2 C放电倍率下仍能提供 $826 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,并具有出色的倍率性能和锂离子扩散系数。DFT计算也证实了GPC-TiN复合材料与多硫化物之间存在更强的结合能,这些特性共同使该复合材料能够有效抑制多硫化物穿梭效应,加速氧化还原反应动力学,从而显著提升了锂-硫电池的循环稳定性和容量保持能力。

6 金属有机框架(MOFs)材料改性隔膜

金属有机框架(MOFs)作为一类新兴的多孔晶态材料,由金属离子或簇与有机配体自组装而成,形成独特的三维周期性网络结构。其显著特点在于极高的比表面积、可调节的孔径大小和丰富的表面功能基团,这些特性使其在锂-硫电池领域展现出巨大的应用潜力^[59]。Zang等^[60]利用界面诱导生长技术将具有高电导率的MOFs材料 $Ni_3(\text{HITP})_2$ (HITP=2,3,6,7,10,11-六亚氨基三亚苯基),直接应用于商业PP隔膜中,表现出优异的循环性能。基于 $Ni_3(\text{HITP})_2 / PP$ 隔膜的锂-硫电池首次放电容量为 $1244 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在100次循环后,它仍然保持了 $1139 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。涂覆导电的MOFs层具有双重作用,一方面它作为物理拦截层,抑制多硫化物向锂阳极迁移,同时降低MOFs修饰层产生的界面阻力;此外,它还会在转化过程中提高反应速率^[61]。

为进一步拓宽应用潜力,将MOFs与碳材料或聚合物复合已成为主流趋向。MOFs材料可以通过与碳材料结合创建自支撑结构^[62],这种自支撑结构在保留MOFs独特性能的同时,还能兼具碳材料优异的导电性、吸附能力和延展性,能够在充放电过程中保持结构稳定^[63]。Bai等^[64]选用

具有高度有序微孔窗口的MOFs HKUST与GO复合制备复合隔膜,装有HKUST@GO复合隔膜的锂-硫电池在1500次循环后仍保持 $855 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,表现出优异的循环稳定性。此外,MOFs与有机聚合物(如PVDF-HFP、芳纶纳米纤维等)的复合则充分利用了聚合物来源广、易于加工及韧性好的特点,通过混合基质膜或电纺丝技术,用聚合物基质将MOFs颗粒牢固锁定,并利用丰富的官能团协同抑制多硫化物穿梭,同时确保了电解液的良好润湿性与离子的快速传输。Gao等^[65]采用原位热辅助溶剂蒸发法,制备出基于MOFs的混合基质膜,该隔膜组装的锂-硫电池在0.5 C下表现出 $1163.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,并在700次循环中每次容量衰减率为0.08%,表现出相对优越的性能。Song等^[66]首次采用Fe和Co双金属掺杂ZIF框架材料,然后用来改性聚丙烯膜,制备出FeCoDA-CN@PP改性隔膜材料(见图2所示),有效地抑制了锂-硫电池的穿梭效应,同时提高了离子和电子的传输速率,在0.1 C倍率下,电池的首次放电容量达 $1404 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在1 C倍率下循环500次后,放电容量仍达 $541 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,较好地改善了锂-硫电池的电化学性能。

7 COFs材料改性隔膜

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)作为一种通过共价键连接有机单体构筑而成的晶态多孔聚合物,具有高度可预测的几何构型与原子级的结构精准可调性的特点,具有极高的比表面积和规则的孔道结构^[65,66]。在空间排布上,COFs通常分为二维(2D)和三维(3D)2种形式,其中2D COFs依赖于层间 π - π 堆叠形成一维纵向贯通的纳米通道,而3D COFs则构建出复杂的、高度互联的空间孔隙网络,这种独特的骨架特征为分离与离子传输提供了理想的分子平台^[67]。

在阻断多硫化物穿梭效应方面,COFs的结构优势发挥了关键的物理屏障与化学协同作用。首先,COFs规整且可调的纳米级孔道是实现“离子筛分”的物理基础。由于可溶性多硫化物(LiPSs)的溶剂化分子尺寸通常大于锂离子的扩散直径,通过精准调节COFs的孔径(通常在1~4 nm),利用尺寸排斥效应阻碍多硫化物的跨膜运动,同时允许锂离子顺畅通过^[68,69]。其次,COFs的骨架可以高度功能化,通过引入极性官能团(如羰基、三

噁、亚胺基等)提供丰富的化学亲和位点,通过路易斯酸碱相互作用或氢键作用将扩散中的多硫化物固定在骨架表面,从而显著降低活性物质的流失^[70-72]。另外,离子型COFs的开发利用了静电排斥原理,其带负电荷的骨架(如磺酸基、硼酸盐基团)能在孔道内形成电场,利用同性电荷相斥的原理强制阻隔带负电的多硫化物阴离子,从而在不牺牲锂离子通量的情况下大幅提升拦截效率^[73]。

然而,单纯的COFs材料在作为锂-硫电池隔膜改性剂时并非完美,通过将COFs原位生长在碳纳米管(CNTs)^[74]、石墨烯^[66]、MXene^[75]或导电碳黑表面,利用这些高效导电载体可构建三维电子流传导网络。Yoo等^[76]设计了一种在CNT上的“COFNet-Net”混合结构用于COFs的原位合成,研究表明:COFs网络为多硫化物的吸附提供了“陷阱”,而CNT导电网络则促进了快速的电子传导。

在针对离子传导性的优化上,可通过在COFs孔道内接枝聚乙二醇(PEG)链段或浸润特定的离子液体,有效构建连续的锂离子传输跳跃位点,使改性后的隔膜在室温下具备更高的离子电导率^[77]。此外,采用协同策略,如制备双孔COFs,即在同一骨架中同时集成微孔(用于截留多硫化物)和介孔(用于快速传输电解液和离子),通过这种多层次孔结构的设计,能够完美解决拦截效率与倍率性能之间的矛盾^[78]。目前,针对COFs的改性研究正朝着功能复合化与结构精密化的方向迈进,旨在通过电子传导、离子运输与化学催化的三位一体化设计,彻底解决锂-硫电池的穿梭难题^[79,80]。

8 总结与展望

锂-硫电池在充放电过程中产生的多硫化物的“穿梭效应”一直是人们亟待解决的瓶颈问题之一,本文从对电池隔膜改性角度对锂-硫电池的研究进展进行了详述和分析。当前锂-硫电池穿梭效应的抑制已从被动的物理限域走向“吸附-催化”一体化的主动界面调控,锂-硫电池隔膜改性也从单一材料向多种材料复合,协同抑制多硫化物穿梭的方向发展。目前的主要研究为在碳材料基础上,通过对碳材料进行杂原子掺杂,或与有机无机材料复合对锂-硫电池隔膜进行改性,来抑制多硫化物的穿梭。未来改性隔膜的发展需统筹全局协同推进:在材料设计上,应依托理论

计算跨尺度精准构筑多功能异质界面与原子级催化中心,实现多硫化物的高效原位转化;在制备工艺上,需开发低成本、高结合力且兼容现有“卷对卷”连续产线的超薄轻量化涂覆技术,以消除附加死重;在性能评价上,必须打破理想测试环境的局限,全面向高硫面载量、极贫电解液等苛刻实用化工况转移;最终在工程应用端,应加快在软包电池中的综合性能验证,着重攻克高能量密度下的热力学安全性难题,并建立标准化的评测体系与全生命周期绿色回收策略,从而为下一代高比能锂-硫电池的规模化落地夯实基础。

参考文献

- 1 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 2 Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167–1176.
- 3 Luo, X.; Pu, Z. P.; Li, H. W.; Li, Z.; Yang, X. H.; Fu, A. P.; Liu, X. H.; Li, H. L. Co₂P nanoparticles decorated porous carbon nanofibers as self-standing cathode for high-performance Li-S batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(26), 38019–38030.
- 4 Lu, J. X.; Zhu, M. Y.; Kim, M.; He, A. H.; Wang, C. G.; Kim, T. H.; Lee, S. H. Catalytic nickel nanoparticles embedded on ZIF-8 backbone for accelerating polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources*, **2025**, 647, 237269.
- 5 Lu, J. X.; Zhu, M. Y.; Wang, C. G.; Wang, L. K.; Wu, C. J.; Cui, Y. Y.; Bi, Q. L.; Jiang, S. Y.; Zhao, Q.; Li, X.; He, A. H.; Lee, S. H.; Li, Q. Nitrogen-doped 3D porous composite GA/HNBRL used as a self-supporting electrode to enhance the adsorption and conversion of polysulfide in high-capacity Li-S batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(50), 21405–21417.
- 6 He, X. M.; Pu, W. H.; Ren, J. G.; Wang, L.; Wang, J. L.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R. Charge/discharge characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta*, **2007**, 52(25), 7372–7376.
- 7 Su, Y. S.; Manthiram, A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 1166.
- 8 Phung, J.; Zhang, X. Z.; Deng, W. J.; Li, G. An overview of MOF-based separators for lithium-sulfur batteries. *Sustain. Mater. Technol.*, **2022**, 31, e00374.
- 9 Gupta, A.; Sivaram, S. Separator membranes for lithium-sulfur batteries: design principles, structure, and performance. *Energy Technol.*, **2019**, 7(6), 1800819.
- 10 周佳玉, 刘佩妮, 周昶安, 王超, 宋磊, 马奎, 岳海荣. 锂硫电池隔膜改性增强电池循环稳定性. *石油与天然气化工*, **2025**, 54(1): 78–87.
- 11 Wang, R.; Yang, J. L.; Chen, X.; Zhao, Y.; Zhao, W. G.; Qian, G. Y.; Li, S. N.; Xiao, Y. G.; Chen, H.; Ye, Y. S.; Zhou, G. M.; Pan, F. Highly dispersed cobalt clusters in nitrogen-doped porous carbon enable multiple effects for high-performance Li-S battery. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(9), 1903550.
- 12 Zhao, C. X.; Li, X. Y.; Zhao, M.; Chen, Z. X.; Song, Y. W.; Chen, W. J.; Liu, J. N.; Wang, B.; Zhang, X. Q.; Chen, C. M.; Li, B. Q.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. Semi-immobilized molecular electrocatalysts for high-performance lithium-sulfur batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(47), 19865–19872.
- 13 Rao, D. W.; Zhang, L. Y.; Wang, Y. H.; Meng, Z. S.; Qian, X. Y.; Liu, J. H.; Shen, X. Q.; Qiao, G. J.; Lu, R. F. Mechanism on the improved performance of lithium sulfur batteries with MXene-based additives. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(21), 11047–11054.
- 14 Yang, Y. B.; Wang, S. X.; Zhang, L. T.; Deng, Y. F.; Xu, H.; Qin, X. S.; Chen, G. H. CoS-interposed and Ketjen black-embedded carbon nanofiber framework as a separator modulation for high performance Li-S batteries. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 369, 77–86.
- 15 Tian, M.; Pei, F.; Yao, M. S.; Fu, Z. H.; Lin, L. L.; Wu, G. D.; Xu, G.; Kitagawa, H.; Fang, X. L. Ultrathin MOF nanosheet assembled highly oriented microporous membrane as an interlayer for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, **2019**, 21, 14–21.
- 16 Li, M. L.; Wan, Y.; Huang, J. K.; Assen, A. H.; Hsiung, C. E.; Jiang, H.; Han, Y.; Eddaoudi, M.; Lai, Z. P.; Ming, J.; Li, L. J. Metal-organic framework-based separators for enhancing Li-S battery stability: mechanism of mitigating polysulfide diffusion. *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2(10), 2362–2367.
- 17 Liu, J. W.; Wang, J. N.; Zhu, L.; Chen, X.; Ma, Q. Y.; Wang, L.; Wang, X.; Yan, W. A high-safety and multifunctional MOFs modified aramid nanofiber separator for lithium-sulfur batteries. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 411, 128540.
- 18 Wang, H. Q.; Zhang, W. C.; Liu, H. K.; Guo, Z. P. A strategy for configuration of an integrated flexible sulfur cathode for high-performance lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(12), 3992–3996.
- 19 Balach, J.; Jaumann, T.; Klose, M.; Oswald, S.; Eckert, J.; Giebeler, L. Functional mesoporous carbon-coated separator for long-life, high-energy lithium-sulfur batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(33), 5285–5291.

- 20 Huang, S. Z.; Wang, Z. H.; Von Lim, Y.; Wang, Y.; Li, Y.; Zhang, D. H.; Yang, H. Y. Recent advances in heterostructure engineering for lithium–sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(10), 2003689.
- 21 Li, Y.; Zhang, J. W.; Chen, Q. G.; Xia, X. H.; Chen, M. H. Emerging of heterostructure materials in energy storage: A review. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(27), 2100855.
- 22 Ji, L. W.; Rao, M. M.; Zheng, H. M.; Zhang, L.; Li, Y. C.; Duan, W. H.; Guo, J. H.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. G. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(46), 18522–18525.
- 23 Zhai, P. Y.; Peng, H. J.; Cheng, X. B.; Zhu, L.; Huang, J. Q.; Zhu, W. C.; Zhang, Q. Scaled-up fabrication of porous-graphene-modified separators for high-capacity lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, **2017**, 7, 56–63.
- 24 Ashraf, M. A.; Vegso, K.; Shaji, A.; Bodik, M.; Sánchez, M. G.; Zubair, M.; Din, M. F. U.; Majkova, E.; Fedorková, A. S.; Keckes, J.; Siffalovic, P. Aligned bilayer of single-walled carbon nanotubes suppresses the polysulfide shuttle in Li–S batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(12), 15649–15655.
- 25 Hou, T. Z.; Chen, X.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Li, B. Q.; Zhang, Q.; Li, B. Design principles for heteroatom-doped nanocarbon to achieve strong anchoring of polysulfides for lithium-sulfur batteries. *Small*, **2016**, 12(24), 3283–3291.
- 26 Niu, S. Z.; Zhang, S. W.; Shi, R.; Wang, J. W.; Wang, W. J.; Chen, X. M.; Zhang, Z. Q.; Miao, J.; Amini, A.; Zhao, Y. S.; Cheng, C. Freestanding agaric-like molybdenum carbide/graphene/N-doped carbon foam as effective polysulfide anchor and catalyst for high performance lithium sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 33, 73–81.
- 27 Ruan, S. J.; Huang, Z. C.; Cai, W. D.; Ma, C.; Liu, X. J.; Wang, J. T.; Qiao, W. M.; Ling, L. C. Enabling rapid polysulfide conversion kinetics by using functionalized carbon nanosheets as metal-free electrocatalysts in durable lithium-sulfur batteries. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 385, 123840.
- 28 Sun, G. Y.; Yang, T.; Duan, J. Y.; Zhang, Y.; Wang, M. Y.; Wang, R.; Wang, C. Y. Layer-by-layer N, P Co-doped carbon materials with gradient electric field to suppress the shuttle effect for lithium sulfur batteries. *J. Alloys Compd.*, **2021**, 870, 159543.
- 29 张焕春, 李彦岑, 孙润仓, 胡顺友. N, B, F三元共掺杂木质素基碳纤维改性锂离子电池隔膜电化学性能. *中国造纸学报*, **2025**, 40(4), 20–30.
- 30 Yuan, H. D.; Liu, T. F.; Liu, Y. J.; Nai, J. W.; Wang, Y.; Zhang, W. K.; Tao, X. Y. A review of biomass materials for advanced lithium–sulfur batteries. *Chem. Sci.*, **2019**, 10(32), 7484–7495.
- 31 Li, Z.; Huang, Y. M.; Yuan, L. X.; Hao, Z. X.; Huang, Y. H. Status and prospects in sulfur–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium–sulfur batteries. *Carbon*, **2015**, 92, 41–63.
- 32 Cheng, H. Y.; Yang, W. H.; Ni, Z. C.; Wang, Y. J.; Hou, J. Y.; Deng, B. N.; Zhu, Z. Y.; Zhang, Y. Y.; Li, X.; Zhang, Y. J. Hazel shell-based biomass-derived carbon modified diaphragm for high-performance lithium-sulfur batteries. *Ceram. Int.*, **2023**, 49(24), 41248–41258.
- 33 Qian, X. Y.; Xu, H. X.; Zhao, S. L.; Hao, Q. Y.; Jin, L. N.; Li, B. Z. Utilization of Y-MOF-derived Y₂O₃/YS@C heterojunction for Li-S battery separators. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2025**, 705, 135750.
- 34 Hong, X. D.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, X.; Fu, J. W.; Wang, X. L. Application progress of polyaniline, polypyrrole and polythiophene in lithium-sulfur batteries. *Polymers*, **2020**, 12(2), 331.
- 35 Chung, S. H.; Manthiram, A. A polyethylene glycol-supported microporous carbon coating as a polysulfide trap for utilizing pure sulfur cathodes in lithium–sulfur batteries. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(43), 7352–7357.
- 36 Yu, X. W.; Wu, H.; Koo, J. H.; Manthiram, A. Tailoring the pore size of a polypropylene separator with a polymer having intrinsic nanoporosity for suppressing the polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10, 1902872.
- 37 Ma, G. Q.; Huang, F. F.; Wen, Z. Y.; Wang, Q. S.; Hong, X. H.; Jin, J.; Wu, X. W. Enhanced performance of lithium sulfur batteries with conductive polymer modified separators. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(43), 16968–16974.
- 38 Chen, M.; Chen, Z. P.; Fu, X. W.; Zhong, W. H. A Janus protein-based nanofabric for trapping polysulfides and stabilizing lithium metal in lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(15), 7377–7389.
- 39 Liu, J.; Li, Y. Y.; Xuan, Y. X.; Zhou, L. J.; Wang, D.; Li, Z. W.; Lin, H. F.; Tretiak, S.; Wang, H.; Wang, L.; Guo, Z. Y.; Zhang, S. Q. Multifunctional cellulose nanocrystals as a high-efficient polysulfide stopper for practical Li–S batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(15), 17592–17601.
- 40 Wang, X.; Yang, L. W.; Wang, Y.; Li, Q.; Chen, C. T.; Zhong, B. H.; Chen, Y. X.; Guo, X. D.; Wu, Z. G.; Liu, Y.; Liu, Y. X.; Sun, Y. Novel functional separator with self-assembled MnO₂ layer via a simple and fast method in lithium-sulfur battery. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 606, 666–676.
- 41 Yang, Y. X.; Wang, Y. L.; Xia, Y.; Huo, F.; He, H. Y.

- Balancing anchoring and diffusion for screening of metal oxide cathode materials in lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(44), 24318–24327.
- 42 Liu, X.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Mai, L. Q. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(20), 1601759.
- 43 Tian, Y. W.; Zhang, Y. J.; Wu, L.; Dong, W. D.; Huang, R.; Dong, P. Y.; Yan, M.; Liu, J.; Mohamed, H. S. H.; Chen, L. H.; Li, Y.; Su, B. L. Bifunctional separator with ultralightweight MnO₂ coating for highly stable lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(5), 6877–6887.
- 44 Mammoottil Abraham, A.; Kammampata, S. P.; Ponnurangam, S.; Thangadurai, V. Efficient synthesis and characterization of robust MoS₂ and S cathode for advanced Li-S battery: combined experimental and theoretical studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(39), 35729–35737.
- 45 Zhu, T. J.; Wu, Q.; Cao, Y. A.; Wang, W. J.; Li, Y. Q.; Meng, S. L.; Liu, L. Y. Study on the effect of carbon nanotubes loaded with cobalt disulfide modified multifunctional separator on Li-S battery. *Electrochim. Acta*, **2023**, 447, 142145.
- 46 He, J. R.; Chen, Y. F.; Manthiram, A. Vertical Co₉S₈ hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(9), 2560–2568.
- 47 Zuo, P. J.; Hua, J. F.; He, M. X.; Zhang, H.; Qian, Z. Y.; Ma, Y. L.; Du, C. Y.; Cheng, X. Q.; Gao, Y. Z.; Yin, G. P. Facilitating the redox reaction of polysulfides by an electrocatalytic layer-modified separator for lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(22), 10936–10945.
- 48 Ali Ghazi, Z.; He, X.; Khattak, A. M.; Ali Khan, N.; Liang, B.; Iqbal, A.; Wang, J. X.; Sin, H.; Li, L. S.; Tang, Z. Y. MoS₂/celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(21), 1606817.
- 49 Han, P.; Chung, S. H.; Manthiram, A. Thin-layered molybdenum disulfide nanoparticles as an effective polysulfide mediator in lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(27), 23122–23130.
- 50 Moorthy, B.; Kwon, S.; Kim, J. H.; Ragupathy, P.; Lee, H. M.; Kim, D. K. Tin sulfide modified separator as an efficient polysulfide trapper for stable cycling performance in Li-S batteries. *Nanoscale Horiz.*, **2019**, 4(1), 214–222.
- 51 Jin, L. N.; Huang, B. B.; Qian, X. Y.; Chen, J. Y.; Cheng, J.; Hao, Q. Y.; Zhang, K. Hollow bimetallic sulfide composite coated separator for hindering the shuttle of polysulfides in Li-S batteries. *J. Alloys Compd.*, **2022**, 926, 166515.
- 52 Ali Soomro, I.; Lakhani, M. N.; Hanan, A.; Almujiabah, H.; Hussain, A.; Pato, A. H.; Ahmed, M.; Ali Chandio, I.; Memon, S. A.; Umer, M.; Bibi, F.; Lei, M. 2D MXenes as electrode materials for metal-sulfur batteries: a review. *Mater. Today Phys.*, **2024**, 45, 101453.
- 53 Solangi, M. Y.; Ali Lakhair, A.; Dayo, F. Z.; Ali Qureshi, R.; Alhazaa, A.; Ali Shar, M.; Laghari, A. J.; Ali Soomro, I.; Lakhani, M. N.; Hanan, A.; Aftab, U. Ti₃C₂T_x MXene coupled Co(OH)₂: a stable electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline media. *RSC Sustain.*, **2024**, 2(11), 3424–3435.
- 54 Wang, B.; Wei, S. J.; Deng, H.; Wang, H.; Liu, N. Q.; Li, X. Y. Mo/VONC as a polysulfide immobilizer and catalyst to enhance performance of Lithium sulfur batteries. *J. Electroanal. Chem.*, **2025**, 988, 119143.
- 55 Song, J. J.; Su, D. W.; Xie, X. Q.; Guo, X.; Bao, W. Z.; Shao, G. J.; Wang, G. X. Immobilizing polysulfides with MXene-functionalized separators for stable lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(43), 29427–29433.
- 56 Yan, Z. X.; Zhu, J.; Wan, Y. C.; Zeng, P. Kinetics enhancement of an advanced separator modified by vanadium-based MXene for Li-S batteries. *Mater. Lett.*, **2024**, 375, 137238.
- 57 Cui, F. L.; Hu, Z. J.; Huang, J. Y.; Li, X. J.; Wang, R. H. MXene-based materials for separator modification of lithium-sulfur batteries. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2024**, 43(7), 100337.
- 58 Sultanov, F.; Zhumasheva, N.; Dangaliyeva, A.; Kenzhebek, M.; Shinkarova, Y.; Tatykayev, B.; Shomenov, T.; Mentbayeva, A.; Bakenov, Z. Graphene-like porous carbon-titanium nitride composite as an efficient separator modifier for lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, **2025**, 145, 111420.
- 59 Huang, W. H.; Wang, S.; Zhang, X. X.; Kang, Y. F.; Zhang, H. B.; Deng, N.; Liang, Y.; Pang, H. Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemical stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(52), 2310147.
- 60 Zang, Y.; Pei, F.; Huang, J. H.; Fu, Z. H.; Xu, G.; Fang, X. L. Large-area preparation of crack-free crystalline microporous conductive membrane to upgrade high energy lithium-sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(31), 1802052.
- 61 Cheng, Z. B.; Lian, J.; Zhang, J. D.; Xiang, S. C.; Chen, B. L.; Zhang, Z. J. Pristine MOF materials for separator application in lithium-sulfur battery. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(31), 2404834.

- 62 Lei, T. Y.; Chen, W.; Lv, W. Q.; Huang, J. W.; Zhu, J.; Chu, J. W.; Yan, C. Y.; Wu, C. Y.; Yan, Y. C.; He, W. D.; Xiong, J.; Li, Y. R.; Yan, C. L.; Goodenough, J. B.; Duan, X. F. Inhibiting polysulfide shuttling with a graphene composite separator for highly robust lithium-sulfur batteries. *Joule*, **2019**, 3(1), 303.
- 63 Chu, R. R.; Nguyen, T. T.; Song, H. W.; Muthu Austeria, P.; Bai, Y. Q.; Kim, D. H.; Lee, J. H.; Kim, N. H. Crystal transformation engineering for effective polysulfides blocking layer for excellent energy density lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, **2023**, 61, 102877.
- 64 Bai, S. Y.; Liu, X. Z.; Zhu, K.; Wu, S. C.; Zhou, H. S. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries. *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16094.
- 65 Gao, G. K.; Wang, Y. R.; Zhu, H. J.; Chen, Y. F.; Yang, R. X.; Jiang, C.; Ma, H. Y.; Lan, Y. Q. Rapid production of metal-organic frameworks based separators in industrial-level efficiency. *Adv. Sci.*, **2020**, 7(24), 2002190.
- 66 Song, P. H.; Zheng, S. R.; Ullah, Z.; Yang, Z. R.; Zhu, P. H.; He, A. H.; Wang, C. G.; Li, Q. Synergistic effects of FeCo bimetallic single-atom catalysts: Accelerating the redox conversion of polysulfides and inhibiting the growth of lithium dendrites in lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, 6(9), 4671-4682.
- 67 Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.*, **2012**, 11(1), 19-29.
- 68 Jiang, C.; Tang, M.; Zhu, S. L.; Zhang, J. D.; Wu, Y. C.; Chen, Y.; Xia, C.; Wang, C. L.; Hu, W. P. Constructing universal ionic sieves via alignment of two-dimensional covalent organic frameworks (COFs). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(49), 16072-16076.
- 69 Wang, Y. X.; Yang, X. M.; Li, P. Y.; Cui, F. L.; Wang, R. H.; Li, X. J. Covalent organic frameworks for separator modification of lithium-sulfur batteries. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(11), 2200760.
- 70 Rana, M.; Ahad, S. A.; Li, M.; Luo, B.; Wang, L. Z.; Gentle, I.; Knibbe, R. Review on areal capacities and long-term cycling performances of lithium sulfur battery at high sulfur loading. *Energy Storage Mater.*, **2019**, 18, 289-310.
- 71 Royuela, S.; Almarza, J.; Mancheño, M. J.; Pérez-Flores, J. C.; Michel, E. G.; Ramos, M. M.; Zamora, F.; Ocón, P.; Segura, J. L. Synergistic effect of covalent bonding and physical encapsulation of sulfur in the pores of a microporous COF to improve cycling performance in Li-S batteries. *Chem.*, **2019**, 25(53), 12394-12404.
- 72 Xiao, Z. B.; Li, Z. L.; Li, P. Y.; Meng, X. P.; Wang, R. H. Ultrahigh volumetric capacity enabled by dynamic evolutions of host-guest pairs in self-supporting lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, **2020**, 70, 104522.
- 73 Zhang, M. D.; Si, D. H.; Yi, J. D.; Yin, Q.; Huang, Y. B.; Cao, R. Conductive phthalocyanine-based metal-organic framework as a highly efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction reaction. *Sci. China Chem.*, **2021**, 64(8), 1332-1339.
- 74 Wang, J. Y.; Si, L. P.; Wei, Q.; Hong, X. J.; Lin, L. G.; Li, X.; Chen, J. Y.; Wen, P. B.; Cai, Y. P. An imine-linked covalent organic framework as the host material for sulfur loading in lithium-sulfur batteries. *J. Energy Chem.*, **2019**, 28, 54-60.
- 75 Li, Z. L.; Li, P. Y.; Meng, X. P.; Lin, Z.; Wang, R. H. The interfacial electronic engineering in binary sulfiphilic cobalt boride heterostructure nanosheets for upgrading energy density and longevity of lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(42), 2102338.
- 76 Yuan, C.; Yang, X. F.; Zeng, P.; Mao, J.; Dai, K. H.; Zhang, L.; Sun, X. L. Recent progress of functional separators with catalytic effects for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, **2021**, 84, 105928.
- 77 Yang, K.; Zhao, F.; Li, J.; Yang, H. Y.; Wang, Y. C.; He, Y. B. Designing organic-inorganic hybrid materials to construct a complementary interface with versatility for Li-S batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(51), 2410236.
- 78 Yoo, J.; Cho, S. J.; Jung, G. Y.; Kim, S. H.; Choi, K. H.; Kim, J. H.; Lee, C. K.; Kwak, S. K.; Lee, S. Y. COF-net on CNT-net as a molecularly designed, hierarchical porous chemical trap for polysulfides in lithium-sulfur batteries. *Nano Lett.*, **2016**, 16(5), 3292-3300.
- 79 Wang, Z. L.; Jin, W. Z.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Li, Y. J. Covalent organic frameworks as electrode materials for metal ion batteries: a current review. *Chem. Rec.*, **2020**, 20(10), 1198-1219.
- 80 Tu, S. B.; Chen, X.; Zhao, X. X.; Cheng, M. R.; Xiong, P. X.; He, Y. W.; Zhang, Q.; Xu, Y. H. A polysulfide-immobilizing polymer retards the shuttling of polysulfide intermediates in lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(45), 1804581.