第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250166

综 合 评 述

基于聚合物电解质抑制锂硫电池“穿梭效应”的策略与研究进展

雷西萍，张凯忠，赵新晨，肖婉彤，陈悠然

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，纳米材料研究所，西安 710055)

摘　要：锂硫电池因其具有出色的能量密度(2600 W·h·kg^{-1})且硫资源分布广泛、易于获取而备受研究人员关注。然而，因其严重的“穿梭效应”制约了其商业化进程。电解质作为锂硫电池中最重要的部分之一，对于锂硫电池容量具有特殊的贡献。聚合物电解质由于其分子链的可设计性，被研究者广泛用来抑制“穿梭效应”，虽然使用聚合物电解质可以在一定程度上抑制“穿梭效应”，但是由于多硫化物在聚合物电解质中特殊的溶解性，使得这种“穿梭效应”无法完全被抑制。本文结合了聚合物电解质在锂硫电池方面的应用，针对解决锂硫电池“穿梭效应”的策略进行了整理归纳，包括物理吸附、化学吸附以及二者协同作用和催化转化，并对未来聚合物电解质的发展方向作出展望，为抑制锂硫电池“穿梭效应”的发展提供一定的参考。

关键词：锂硫电池；聚合物电解质；穿梭效应；多硫化物；催化
中图分类号：TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0297–15
网络出版时间：2025–12–12

储能技术作为能源利用的重要环节，贯穿于人类社会发展的各个阶段，并随着社会的进步不断演进，推动着人类文明的前行。得益于锂离子电池循环寿命长、自放电率小、无记忆效应等优点[1–3]，锂离子电池在 1991 年问世后在储能领域的应用也得到了快速发展，但由于其储能机制的局限性，使得锂离子电池难以突破350 W·h·kg^{-1}的能量密度[4]，难以满足轻薄化的要求，无法长期满足市场需求。而具有 2600 W·h·kg^{-1} 理论能量密度的锂硫电池无疑可以满足发展需求，是锂离子电池的热门候选[5]。

传统的锂硫电池由硫正极、锂负极、电解液与隔膜四部分构成，然而，由于电解液容易泄露造成安全隐患以及锂硫电池在充放电过程中的产物多硫化物(Li_2S_x，$x\geqslant4$)会溶解在电解液中，造成“穿梭效应”，导致容量下降[6–7]，使得研究者不得不将目光转移到固态(SSEs)或准固态电解质(QSSEs)中，以抑制“穿梭效应”，同时提高电池的安全性能[8–9]。固态或准固态电解质因其具有较为致密的孔隙结构，不含或含少量液态电解质，从而在一定程度上可以抑制“穿梭效应”[10]。其中聚合物电解质因其广泛的来源、低廉的成本、轻质的特性以及高度的可设计性而备受青睐，聚合物电解质具有良好的柔性和可加工性，能够适应电池充放电过程中电极的体积变化，减少界面阻抗，提高电池的循环稳定性[3]。尽管采用固态聚合物电解质(SPE)和凝胶聚合物电解质(GPE)可极大提高锂硫电池的安全性和能量密度，但研究发现，使用这些电解质的锂硫电池仍存在一些挑战，如离子电导率低、热稳定性差，以及在充放电过程中仍会产生“穿梭效应”[11–12]。由于“穿梭效应”的特殊性，多硫化物在电解质中来回移动，导致电池内活性物质和容量的不可逆损失[13]。目前，针对聚合物基锂硫电池中多硫化物“穿梭效应”的抑制研究已取得显著进展，包括通过构建物理屏障实现对多硫化物的物理截留，或通过催化剂加速多硫化物氧化还原的反应动力学。然而，这些方法在抑制“穿梭效应”的同时，仍面临一系列关键挑战：1) 在聚合物固态电解质体系中，多硫化物易在电极界面发生不可逆积聚，并通过浓度梯度扩散至电解质体相，由于传质过程受限，难以通过歧化反应返回正极，最终导致电池快速失效；2) 在聚合物基锂硫电池中，硫正极因缺乏液态电解质的离子传导网络，致使活性物质利用率较低；3) 聚合物电解质无法完

收稿日期：2025–03–12。　修订日期：2025–04–17。
基金项目：陕西省科技厅重点研发项目(2023-YBGY-500)。
第一作者：雷西萍(1979—)，女，教授。

Received date: 2025–03–12.　**Revised date:** 2025–04–17.
First author: LEI Xiping (1979–), female, Professor.
E-mail: leixiping123456@163.com

全阻断单质硫的溶解，进而引发更为复杂的“穿梭效应”；4) 长期循环过程中，聚合物电解质可能因机械疲劳、化学降解或结构破坏出现性能衰减。因此，系统分析现有基于聚合物电解质抑制“穿梭效应”的策略并进行归纳总结具有重要意义，有助于筛选出最优方案，在最大限度抑制多硫化物扩散的同时，兼顾提升锂硫电池的综合性能，从而推动聚合物基锂硫电池的商业化进程。

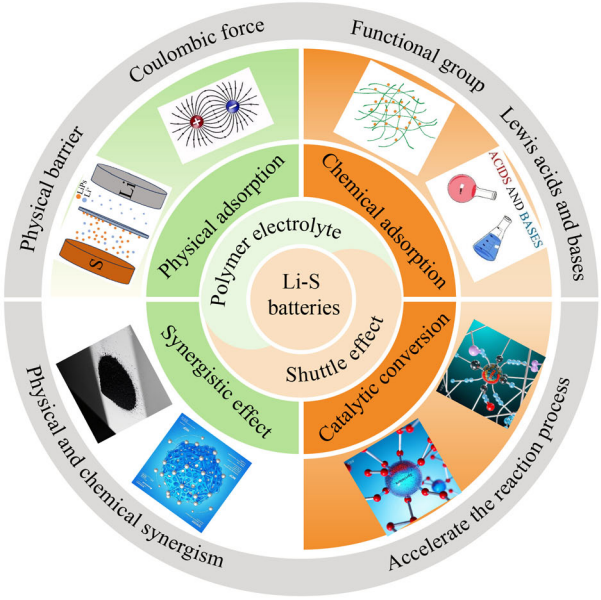


图 1 基于聚合物电解质抑制锂硫电池“穿梭效应”的策略

Fig. 1 Strategies for inhibiting the “shuttle effect” of lithium-sulfur batteries based on polymer electrolytes

迄今为止，对于抑制锂硫电池“穿梭效应”的研究已有不少，然而基于聚合物电解质的综述却鲜有报道。本文基于聚合物电解质在锂硫电池中的应用，系统总结了近年来该领域抑制“穿梭效应”的研究进展，概述了锂硫电池的基本工作原理及聚合物电解质中的“穿梭效应”，详细探讨了不同类型聚合物电解质在抑制“穿梭效应”方面的策略，包括物理吸附、化学吸附和催化转化等(图 1)，最后对锂硫电池聚合物电解质未来的研究方向做出了展望。

1 锂硫电池的工作机理

传统的锂硫电池由硫正极、锂负极、电解液以及隔膜 4 个部分组成，通过正极硫与负极锂的氧化还原反应来实现能量转化。与锂离子电池不同的是，锂硫电池的反应历程经历了“固–液–固”的转化，而且每个过程都经历了复杂的氧化还原过程，本节将对锂硫电池的基本原理以及产生“穿梭效应”的原因进行介绍。

1.1 锂硫电池的基本原理

锂硫电池用硫或含硫化合物作为正极材料，其能量密度远高于锂离子电池，而且，硫资源丰富、价格低廉且环境友好，符合电动汽车和大规模储能领域对电池低成本、高能量密度的要求。正是因为有硫的存在，锂硫电池的反应原理也相对复杂，其反应如式(1)~式(3)[14]所示：

$$\text{Cathodic reaction: } 16Li^+ + 16e^- + S_8 \rightleftharpoons 8Li_2S \quad (1)$$

$$\text{Anodic reaction: } 16Li - 16e^- \rightleftharpoons 16Li^+ \quad (2)$$

$$\text{Total reaction: } 16Li + S_8 \rightleftharpoons 8Li_2S \quad (3)$$

对于阳极侧金属锂失去电子变成锂离子，电子通过外电路流向正极，锂离子则通过电解质向正极移动。阴极侧则是硫与从负极迁移过来的锂离子以及外电路传来的电子发生反应，生成一系列锂的多硫化物，如图 2a 所示[15]。在放电过程中，锂硫电池中活性物质的演变从具有环状结构的固体 S_8 到溶解在液体电解质中的长链锂的多硫化物 Li_2S_x ($4 \leqslant x \leqslant 8$)，最后到固体 Li_2S[16]。

锂硫电池的充放电曲线，如图 2b 中所示[17]，从放电过程中看到，阴极硫还原反应总共可以分为 4 个阶段：

第 1 阶段：固体 S_8 发生歧化还原反应，转化为液态高阶多硫化物 Li_2S_8 [式(4)]，伴随固–液相变。这一阶段对应首个电压平台(约 2.3 V)，阴极材料因反应产生多孔结构，为后续离子传输提供路径。

$$S_8(s) + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow Li_2S_8(l) \quad (4)$$

第 2 阶段：Li_2S_8 进一步分两步还原为 Li_2S_6 和 Li_2S_4 [式(5)~式(6)]，均以液态存在。此阶段电池电压急剧下降，溶液黏度增加，表明锂的多硫化物链长缩短、离子浓度升高，反应动力学相对较快。

$$3Li_2S_8(l) + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow 4Li_2S_6(l) \quad (5)$$

$$2Li_2S_6(l) + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow 3Li_2S_4(l) \quad (6)$$

第 3 阶段：可溶性 Li_2S_4 转化为不溶性低价锂的多硫化物 Li_2S_2 和 Li_2S [式(7)~式(8)]，伴随液–固相变，对应第 2 个较低电压平台(2.0~2.1 V)。该阶段反应动力学较慢，为贡献电池的主要容量。

$$Li_2S_4(l) + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow 2Li_2S_2(s) \quad (7)$$

$$Li_2S_4(l) + 6Li^+ + 2e^- \longrightarrow 4Li_2S(s) \quad (8)$$

第 4 阶段：固态 Li_2S_2 进一步还原为不可溶的 Li_2S [式(9)]，为固–固相变过程[18]。

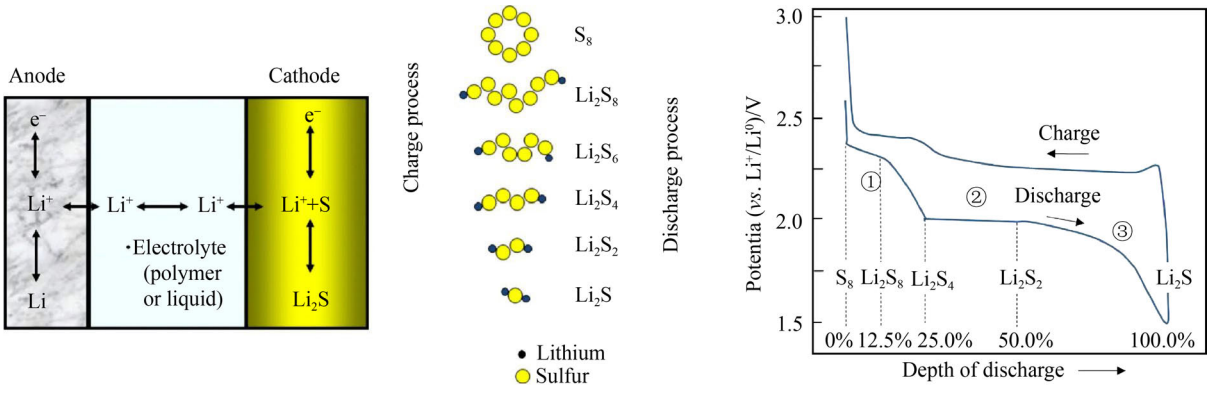
$$Li_2S_2(s) + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow 2Li_2S(s) \quad (9)$$

由于 Li_2S_2 和 Li_2S 均为不导电且不溶性物质，反应极化高、动力学缓慢，最终导致锂的多硫化物链长显著缩短，溶液黏度进一步上升，以上 4 个

阶段中，硫经历了“固–液–固” 3 个转化过程，首先是固体硫转化为可溶性锂的多硫化物，其次是锂的多硫化物转化为固体 Li_2S_2，最后固体 Li_2S_2 转化为固体 Li_2S，正是这种“固–液–固”的转化，使得锂硫电池中产生“穿梭效应”。如何抑制“穿梭效应”成为了锂硫电池研究中的一大挑战。因此，如何通过聚合物电解质的设计和优化来有效抑制“穿梭效应”，需要先了解其产生的原理才能“对症下药”。

1.2　“穿梭效应”产生的原理

在传统的锂硫电池中，其反应过程中会产生可溶性的长链锂的多硫化物 Li_2S_x ($4 \leqslant x \leqslant 8$)。这些多硫化物具有较高的溶解性，极易溶于常用的醚类电解液中，随后在电解液中自由移动，并且能够穿过隔膜。如图 3[19]所示(图 3 中 S_n^{2-} 表示长链多硫化物。S_{n-x}^{2-} 表示短链多硫化物)。充电时，易溶解的长链多硫化物无法全部重新转化为 S_8，部分会溶解于电解质并扩散至锂负极。在锂电极处，它们被还原为短链多硫化物，最终以不溶性 Li_2S 和 Li_2S_2 的形式沉淀在锂表面，因多硫化物与锂离子的持续反应，这些短链多硫化物在锂表面附近积聚，随后又扩散回硫正极，在正极处被重新氧化成长链多硫化物，这种多硫化物在正、负极之间循环往复迁移的现象被称为“穿梭效应”[16]。



(a) Charge–discharge process of lithium-sulfur battery[15]　　(b) Charge–discharge curve of lithium sulfur battery[17]

图 2　锂硫电池的工作机理

Fig. 2　Working mechanism of lithium-sulfur battery

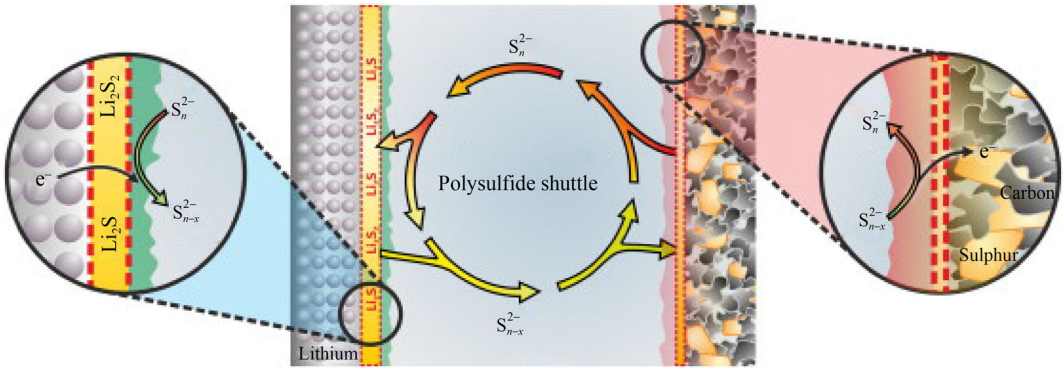


图 3　“穿梭效应”产生的原理[19] (S_n^{2-} 表示长链多硫化物，S_{n-x}^{2-} 表示短链多硫化物)

Fig. 3　Generation principle of “shuttle effect”[19] (S_n^{2-} represents long-chain polysulfides. S_{n-x}^{2-} represents short-chain polysulfides)

而“穿梭效应”会对锂硫电池的性能带来极大的损耗。首先，不溶性多硫化物 Li_2S_2 和 Li_2S 会沉积在电极表面，这 2 种多硫化物是电子和离子的绝缘体，会阻碍电子传输，自身也会消耗活性物质，导致硫的利用率降低。其次，如果多硫化物扩散到负极，会与金属锂发生反应，导致电池自放电，同时还会破坏负极表面的固体电解质界面(SEI)膜，从而造成电池容量的衰减。

因此，研究者转向采用固态或准固态电解质替代液态电解质，以抑制多硫化物的溶解与扩散，最终减少“穿梭效应”。具有高度可设计性以及柔性的聚合物电解质便成了一个热门的选择。聚氧化乙烯(PEO)因其优异的化学稳定性、柔韧性和加工性而备受研究者青睐。虽然 PEO 作为常用的固态电解质，

理论上在一定程度上能够抑制多硫化物的溶解与扩散，但前人的研究发现，基于 PEO 的聚合物电解质，多硫化物在放电过程中溶解到固态电解质中，然后溶解的多硫化物在随后的充电过程中仍然保留在固态电解质中[20]。这意味着，尽管 PEO 基聚合物电解质能够减缓多硫化物的扩散速度，但是其仍经历了“固–液–固” 3 个转化过程，并不能完全阻止其溶解与穿梭，究其原因，是因为 PEO 的分子结构与传统的聚醚基液体电解质具有相似性，其氧化乙烯(EO)单元具有较高的 Gutmann 供体数(DN)，表现出显著的溶剂化能力，这种特性使得多硫化物能够通过络合作用溶解于 PEO 基质中，从而引发“穿梭效应”并加剧容量衰减。

Liu 等[21]进一步研究了聚合物基锂硫电池的失效机理，通过原位光学观测系统来观察放电过程中各部分物质的变化，在聚合物电解质中，不仅多硫化物会发生溶解，而且正极硫也会溶解并扩散，溶解的硫提高了反应动力学，导致更高的上放电平台，溶解的多硫化物在 SPE 中的迁移速度比在液体醚电解质中的迁移速度要慢，不能及时返回阴极，在进一步放电过程中不能被还原，导致放电平台斜率变长，随着时间的推移，硫的溶解和扩散会导致自放电现象，进而减少活性物质的利用率，降低了电池的循环稳定性。

除了传统的 PEO 基固态电解质外，其他的聚合物电解质在应用时同样受到“穿梭效应”的困扰。作为液态和固态之间的中间状态的 GPE，通过将液体电解质与聚合物基质结合而形成，它同时具备液态电解质的高离子电导率以及固态电解质的良性的安全性[22]。Hu 等[23]发现聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)具有高介电常数以及电化学稳定性，被用作柔性 GPE 基体。但是，PVDF-HFP 链上缺乏与多硫化物相互作用的有效官能团，无法限制多硫化物的溶解和扩散。同样被用作 GPE 基底的还有与液态电解质有良好亲和性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)[24]，然而，PMMA 的酯基(—COOCH$_3$)中，虽然羰基(C═O)和醚氧(C—O)带有部分负电荷，但是其作用力相对较弱，无法实现有效的抑制，同时也证明了想要通过单一的聚合物基底以实现锂硫电池中多硫化物的吸附，从而达到高性能和安全性要求确实很困难[25]。

综上所述，聚合物电解质通过其独特的结构，可以很好地应用于锂硫电池之中，从而发挥其独特的物理化学性质。然而，在实际应用中，由于 GPE 中液态电解质的存在，以及多硫化物在 PEO 中的高度可溶解性，还有电解质的微观结构复杂性和多硫化物的高度活性，这些因素使得多硫化物仍然能够在聚合物电解质中扩散，尽管速度可能较在液体电解质中慢，但仍足以引起“穿梭效应”，进而影响电池的循环性能和容量保持率。因此，选用不同的策略去吸附多硫化物或加快其反应进程来抑制“穿梭效应”对聚合物基的锂硫电池来说尤为关键。

2 抑制“穿梭效应”的策略

如何抑制“穿梭效应”一直是锂硫电池聚合物电解质领域的热点问题，使用单一的聚合物电解质往往难以满足对多硫化物吸附能力的要求。因此，研究者们通常会采用各种复合聚合物电解质体系，通过将聚合物基质与无机填料、离子液体或其他功能性材料复合，以协同提升电解质的性能。究其策略，往往是采用上述材料的物理或化学特性来对“穿梭效应”进行抑制。

2.1 物理吸附

采用物理吸附的策略主要是依靠范德华力的分子间弱相互作用以及基于表面电荷分布的静电相互作用。范德华力源于分子瞬时偶极诱导产生的微弱吸引力，静电相互作用则是依赖各种填料表面官能团的电荷极化形成库仑作用，再利用聚合物基底(如PMMA)中原本带有部分负电荷的 C═O 和 C—O，进一步加强这种库伦作用。区别于化学吸附过程中伴随的化学键断裂与重组，物理吸附全程保持吸附剂与吸附质的化学结构稳定性，不引发任何形式的化学反应。

2.1.1 物理屏障 利用构建物理屏障去拦截多硫化物，其核心在于通过在电池内部构建特定的物理结构或材料屏障层，来限制多硫化物的扩散和迁移，在锂硫电池的发展历程中，这种方法最早被应用于传统锂硫电池的隔膜中，科研人员采用在隔膜表层涂覆具备独特性质的纳米陶瓷微粒[26]，诸如氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)等，或嵌入具备规则孔道的多孔有机高分子材料，促使隔膜形成了密集且均匀排布的微孔结构，使得隔膜可以高效遏制多硫化物在充放电循环中的溶解与迁移，从而实现对“穿梭效应”的有效抑制。将这一策略引入聚合物基电解质体系，为研发高性能的锂硫电池开辟了新途径。借助溶液涂覆、原位聚合等复合技术，将多种功能材料、纳米纤维状增强材料[如碳纳米管(CNTs)]与聚合物基质进行复合，促使聚合物电解质形成了类似

的紧密结构，有效阻挡多硫化物的迁移，进而增强了电池的循环耐久性和库仑效率。然而，在推进该策略的过程中，仍面临诸多亟待攻克的关键科学难题。诸如如何设定恰当的孔隙结构参数(孔径尺寸、孔隙率、孔道互连性等)，在有效拦截多硫化物的同时，保障锂离子的快速传输。

经过长期研究发现，多硫化物的溶解通常由多硫化物溶质与溶剂分子之间的锂离子交换反应引发[27]。因此，Li^+和S_n^{2-}是锂硫电池充放电过程中的主要迁移物种，所以，了解Li^+和S_n^{2-}的尺寸大小是非常必要的。Zhang 等[28]通过研究发现，在传统醚基电解液中，中性的Li_2S_6为主要成分的穿梭物种，并且计算了Li_2S_6(I)和Li_2S_6(II) 2 种构象以及单阴离子LiS_6^-和S_6^{2-}的尺寸分别为 0.72、0.74 和 0.73 nm。常见醚类电解质中多硫化物分子的尺寸约在 0.7~1.0 nm[29]。因此，从理论上来说，只要在电解质中构建小于 0.7 nm 的微孔，便可以有效抑制多硫化物的穿梭。

大量研究人员通过建立致密的电解质膜来抑制多硫化物的穿梭，Das 等[30]利用原位热聚合的方法合成致密的准固态电解质。结果表明，所制备的聚合物电解质通过物理屏障的方法成功将多硫化物吸附在阴极侧。Zhang 等[31]利用SiO_2作为无机填料的与传统的 PEO-氢化物电解质相结合，SiO_2的加入有效增强了电解质的机械强度。SiO_2纳米颗粒在 PEO 基体中均匀分布，通过彼此之间构建的微孔，利用构建物理屏障的方式，有效抑制了多硫化物的穿梭。

除了在电解质上构筑致密层外，还可以在阳极侧与锂形成致密膜。根据离子筛分效应，只允许锂离子传输，杜绝了多硫化物与正极锂的直接接触。如图 4a 所示，Wang 等[32]选用钙钛矿型$CsGeI_3$作为 PEO 基聚合物电解质的填料，该填料可与锂金属反应生成均匀致密的 SEI 层，进一步阻断多硫化物与锂金属的反应，表现出优异的循环稳定性。同样的，Zhang 等[33]选择用纳米In_2O_3作为填料加入 PEO 基的电解质中，其作用机理如图 4b 所示，该聚合物电解质体系在提升 PEO 基底离子传输性能和机械稳定性的同时，能够在锂负极界面处原位生成致密 Li-In 合金界面层，该种界面层能够有效捕获电解液中的多硫化物，显著抑制其迁移扩散，从而有效缓解“穿梭效应”。

尽管构筑物理屏障是一种直接有效的方法，可以通过空间位阻的方式防止多硫化物的穿梭，然而，当所构建的孔隙结构被多硫化物完全堵塞后，锂离子的传输路径同样被限制在了阴极侧，这使得电池同样面临着失效的风险；同时，由于多硫化物的高度可溶解性，物理屏障并不能完全抑制其溶解和扩散。

2.1.2　静电相互作用　　根据电化学基本原理，带电粒子之间会因电荷性质不同而产生相互作用，即同种电荷相互排斥，异种电荷相互吸引。在锂硫电池体系中，溶解于电解液中的多硫化物往往带负电荷，基于这一电化学特性，研究者通过在聚合物电解质表面修饰富含阴离子或带正电荷的功能基团，如磺酸基团(—SO_3)等，利用库仑相互作用实现对多硫化物的定向调控。一方面，带负电的修饰层可排斥多硫化物阴离子，阻止其向负极迁移，根据库仑定律，排斥力 F 的计算公式如式(10)所示。当两部分所携带的电荷量越大时，排斥力越强；另一方面，特定功能基团可通过静电引力将多硫化物锚定在正极侧。这种基于静电相互作用的物理调控策略可有效抑制多硫化物的“穿梭效应”，提升电池的循环稳定性。

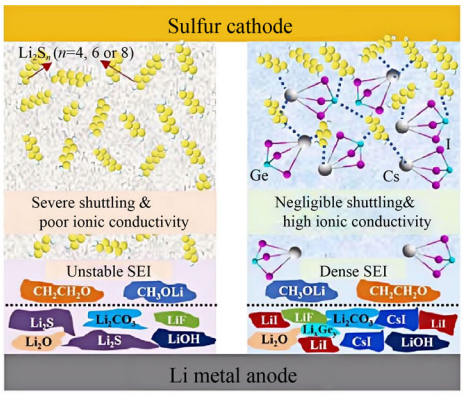
$$F = k\frac{q_1 q_2}{r} \tag{10}$$

其中：q_1和q_2分别为带电基团与多硫化物的电荷量；r为电荷中心间距；k为库仑常数

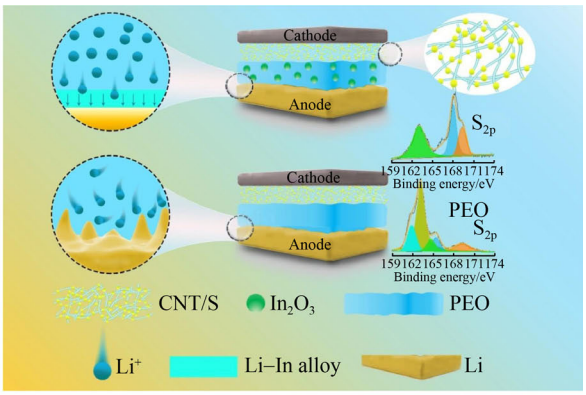
例如，Heo 等[34]采用带正电的聚(二烯丙基二甲基铵)双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(PDDA–TFSI)制备了一种新型聚合物电解质，$PDDA^+$的正电荷与S_x^{2-}的负电荷通过库仑力形成离子对相互作用，$PDDA^+$阳离子在高分子链上密集排列，形成高电荷密度的吸附位点，对S_x^{2-}的吸附能显著高于中性或弱极性的传统黏合剂，并能够促进锂离子的快速迁移，从而加速反应动力学。Wang 等[35]制备出一种多功能 GPE (ANPD-GPE)，全氟磺酸基聚合物(Nafion)中的—SO_3密度高，且多硫化物阴离子(如S_6^{2-})带有 2 个负电荷，导致排斥力较强，Nafion 中的—SO_3基团固定在聚合物骨架上，形成局部电场，当多硫化物阴离子接近时，受到垂直于 Nafion 表面的排斥力，方向指向电解质本体，阻止其向锂负极迁移。这种方向性排斥迫使多硫化物在正极区域参与氧化还原反应，减少穿梭到负极导致的活性物质损失(图 4d)。

2.2　化学吸附

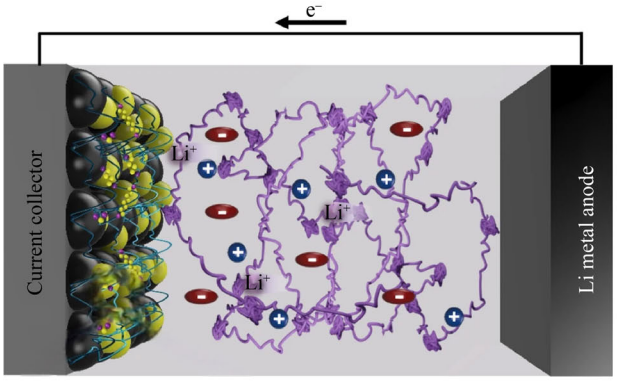
虽然通过构筑物理屏障与静电相互作用可以在一定程度上抑制“穿梭效应”，提升锂硫电池的循环稳定性，但其依赖的范德华力与弱静电作用在吸附强度和特异性上具有很大的局限性。而化学吸附是



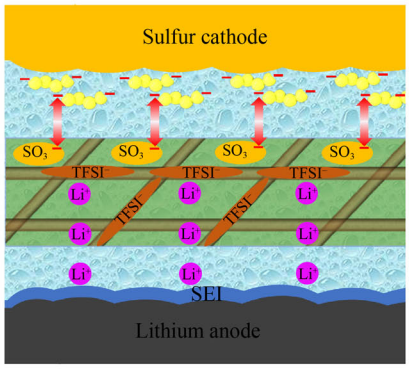
(a) Working mechanism schematic of the perovskite-type $CsGeI_3$[32]



(b) Schematic illustration of the mechanism of In_2O_3[33]



(c) Schematic of a Li–S cell using PDDA–TFSI as the gel electrolyte[34]



(d) Schematic illustration of the ANPD-GPE in Li–S batteries

SEI is solid electrolyte interface; PEO is polyethylene oxide; CNT is carbon nanotube; PDDA–TFSI is poly (diallyldimethylammonium) bis (trifluoromethanesulfonyl) imide; ANPD-GPE is amino-functionalized nanoparticle-doped gel polymer electrolyte.

图 4 使用物理吸附抑制多硫化物扩散的策略

Fig. 4 Strategies for inhibiting polysulfide diffusion using physical adsorption

指通过化学键合的方式，包括形成极性键或通过路易斯酸碱相互作用，将多硫化物固定在正极材料或电解质中，从而减少其在电解质中的溶解和扩散，这种吸附作用基于化学键的形成，具有较高的吸附强度和选择性。

2.2.1 功能化官能团作用 在材料表面或内部通过化学修饰或合成的方法引入具有特定化学性质的基团是一项重要的策略，这些基团能够与原来聚合物基底中的官能团共同作用，与多硫化物之间形成化学键，如聚丙烯腈(PAN)侧链含强极性腈基(—CN)，可以与 Li^+配位，形成“Li^+—CN”强配位键，有效捕获多硫化物中的 Li^+，进而固定整个多硫化物离子对，将多硫化物固定在正极材料或电解质中。这些特定的杂原子官能团，如—COOR、C═O 等，展现出较高的空间电荷密度特性，扮演着供电子基团的角色。这些电子给予基团能够提供丰富的结合位点，促进与多硫化物之间形成的锂键相互作用。

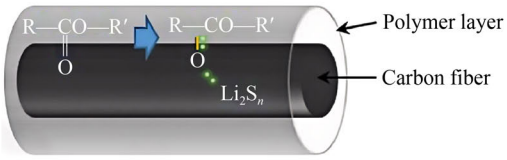
Park 等[36]采用了高交联聚合物电解质涂层，这些涂层含有大量的电子供体基团，光谱学结果显示，酯基与多硫化物之间形成了锂键(图 5a)，从而与多硫化物相结合，实现化学吸附。从化学结构的角度分析，酯基基团因其独特的电子特性常表现出吸电子效应。这一现象主要源于 2 个因素：首先是氧原子具有显著的电负性特征，其次是 C═O 与烷氧基(—OR)之间的电子云发生离域现象，促使电子密度向酯基方向偏移。然而，在锂硫电池体系中，当酯基被引入电极材料或电解质时，其氧原子上未成键的孤对电子能够与锂离子产生特定的配位作用，从而形成一类特殊的化学键合——锂键。这类相互作用虽然在强度上与氢键相当，属于较弱的化学键类型，却能够在多硫化物与电极界面间构建稳定的结合。通过这种锂键的构建机制，酯基可实现对多硫化物的有效固定，显著降低其在电解液体系中的溶解度和迁移率，进而有效缓解多硫化物的穿梭现象。在此基础上，大量研究者开始利用酯基与多硫化物的结合去实现多硫化物的化学吸附。Du 等[37]在聚

乙烯(PE)隔膜上原位聚合富含酯基的GPE(PEGPE)，所制备的电解质中富含酯基，能够与多硫化物发生化学相互作用，从而捕获多硫化物，减少其在电解液中的扩散。Ao 等[38]采用了一种紫外光固化聚合物网络的策略，以增强 PEO 基的 SPE 性能，使用聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)作为主要的交联单体，利用丰富的酯基长链有效捕获多硫化物，并阻碍这些物种的溶解。

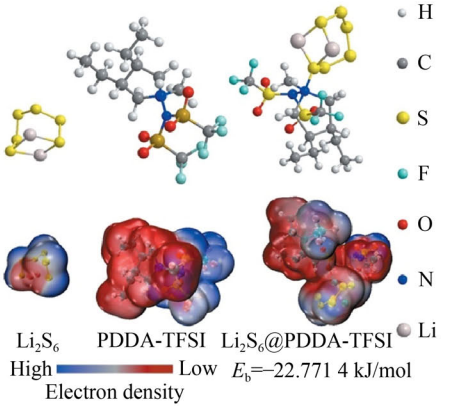
除了酯基外，其他功能性官能团也有与多硫化物结合的能力。Wang 等[39]研究了新型的 P(VDF-HFP)基双功能高离子迁移数聚合物电解质(PTP)，通过理论计算，研究者们发现 PDDA-TFSI 与多硫化物之间存在较强的相互作用。计算结果显示(图 5b)，Li_2S_6与 PDDA-TFSI 复合物的吸附能为–22.771 4 kJ/mol，表明这种相互作用是稳定的。Sheng 等[40]通过密度泛函理论(DFT)计算，发现 PEO-PAN 交联结构对多硫化物的吸附能力比纯 PEO 链更强，PAN 纤维中的—CN 基团能够吸附多硫化物，从而有效抑制多硫化物的扩散(图 5c)。

2.2.2　路易斯酸碱相互作用　　不同于形成锂键等通过提供稳定的结合位点来吸附多硫化物，路易斯酸碱理论的应用侧重于通过形成配位键来固定多硫化物。根据路易斯酸碱理论定义，具备电子对接受能力的物质(路易斯酸)可与多硫化物(常被视为路易斯碱)中的末端硫原子形成配位键，这种化学吸附作用不仅显著强于物理吸附，其动态平衡特性更赋予体系优异的反应可逆性。具体而言，在聚合物电解质中引入路易斯酸位点[如金属有机框架(MOFs)中的不饱和金属位点、过渡金属氧化物等]，可通过 d-p 轨道杂化与多硫化物建立稳定的电子传递通道。一方面，金属中心(如 Co、Ni 等)的空 d 轨道接受硫原子的孤对电子形成 σ 型配位键，这种强相互作用可将多硫化物的溶解平衡常数降低 2~3 个数量级；另一方面，配位过程中发生的电荷转移会改变多硫化物的电子云分布，有效降低 Li—S 键断裂能垒，促进其氧化还原动力学。例如，Zhang 等[41]通过将聚乙撑亚胺(PEI)和聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDE)进行原位化学交联，制备了一种新型的 GPE。GPE 中的氨基(—NH_2)、羟基(—OH)和 C—O 等路易斯碱基团能够通过路易斯酸碱相互作用，有效锚定多硫化物，抑制其“穿梭效应”。

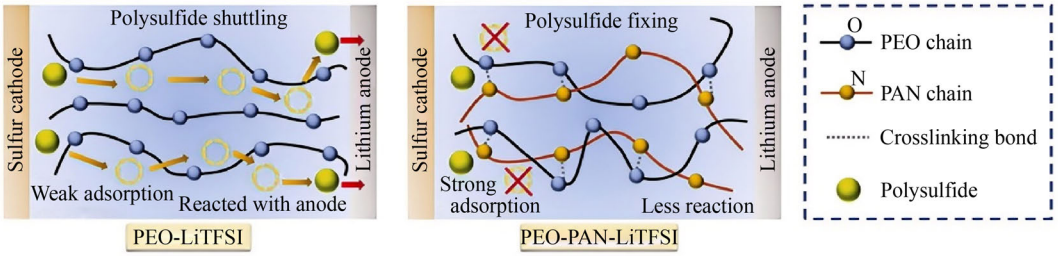
γ-Al_2O_3 作为路易斯酸，其表面存在大量的酸性位点，这些酸性位点能够与路易斯碱(如多硫化物、胺类等)发生强相互作用，Wang 等[42]通过引入



(a) Schematic illustration proposes the lithium bond model between the ester group and lithium polysulfides[36]



(b) Electron density distributions of Li_2S_6, PDDA-TFSI, and Li_2S_6@PDDA-TFSI composites[39]



(c) Schematic of polysulfide shuttling in PEO-LiTFSI and the shuttling inhibition mechanism in PEO-PAN-LiTFSI[40]

PAN is polyacrylonitrile; LiTFSI is lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide.

图 5　使用化学吸附抑制多硫化物扩散的策略

Fig. 5　Strategies for inhibiting polysulfide diffusion using chemisorption

γ-Al_2O_3 纳米纤维骨架与 PVDF-HFP 聚合物基体相结合，成功制备了一种高性能的 GPE，其正是利用了 γ-Al_2O_3 能够与多硫化物发生路易斯酸碱相互作用，从而锚定多硫化物，抑制其“穿梭效应”。结果表明，使用该凝胶电解质的锂硫电池在 150 个循环后仍能保持 841.5 $mA·h·g^{-1}$ 的放电容量，每个循环的容量衰减率仅为 0.21%。同样被视为路易斯酸的还有酰胺基团(—$CONH_2$)，Ao 等[43]利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中的酰胺基团作为电子供体，与多硫化物形成强相互作用，通过在靠近正极的一层中引入 PVP，制备了由 PEO 和 PVP 组成的聚合物电解质，PVP 的加入降低了 PEO 的结晶度，有助于提高锂离子的传输效率，同时减少了多硫化物在 PEO 中的溶解度，进一步抑制了“穿梭效应”。

化学吸附的原理是借助复合聚合物电解质内的特定官能团，通过与多硫化物构建化学键或形成路易斯酸碱强相互作用，从而有效抑制锂硫电池中的“穿梭效应”。这种策略不仅能够显著降低多硫化物在电解质中的溶解，还能通过化学键的束缚作用减少其在正、负极之间的自由移动，从而提升电池的性能和循环稳定性。然而，采用化学吸附策略时，在电解质中引入特定官能团或材料，无疑会增加电解质设计的难度与成本，与此同时，还需系统评估由此可能引发的电池副反应，以及活性位点的饱和问题，这些因素都对锂硫电池的实际应用与性能优化有着重要影响。

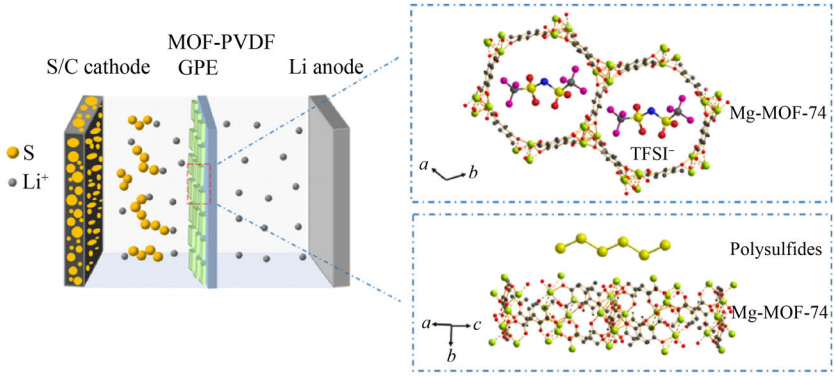
2.3 物理吸附和化学吸附协同作用

相较于单一依赖物理限域或化学键合的策略，物理吸附和化学吸附协同作用的机制突破了单一作用的局限性，可以实现对多硫化物的多层吸附：首先利用物理吸附的多孔结构筛分效应与表面静电预捕获能力，通过三维孔隙网络实现多硫化物的初步截留与快速富集，随后再通过引入特异性键合作用，利用活性位点与多硫化物形成强化学键合，实现从“物理捕获”到“化学锚定”的双重约束。例如，某些纳米结构材料(如多孔碳、MOFs 等)不仅能够通过物理限域作用捕获多硫化物，其表面的官能团还能与多硫化物发生化学吸附，形成双重保护。这种协同策略进一步增强了“穿梭效应”的抑制效果，提高了锂硫电池的循环稳定性和容量保持率。

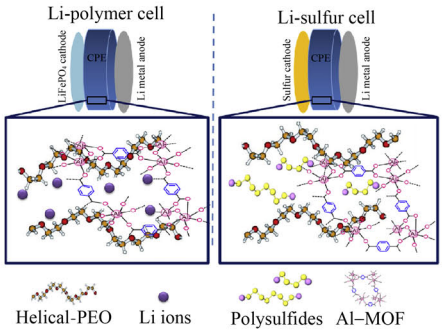
MOFs 作为当下比较热门的材料之一，在锂硫电池中的应用也十分广泛，它们具有高度有序的结构和可调控的孔隙特性[44]，而且大部分的 MOFs 都属于微孔结构，正如前面所说，多硫化物分子的尺寸约在 0.7~1.0 nm，由此一来，便可以构成天然的物理屏障，从而起到离子筛分的作用，同时，MOFs 中的金属节点和有机配体可通过化学作用固定多硫化物。例如，Mg-MOF-74，具有 10.2 Å 的孔径和丰富的路易斯酸性位点[45]，MOF-PVDF 复合凝胶聚合物电解质，同样利用了 MOFs 材料的空间位阻作用和路易斯酸碱效应固定多硫化物(图 6a)，在 0.1 C 的倍率下，使用 MOF-PVDF 电解质的电池在 200 次循环后容量保持率为 71.0%，每循环 1 次容量衰减率仅为 0.14%。Suriyakumar 等[46]将 Al-TPA-MOF 其分散在 PEO-LiTFSI 混合物中热压成膜制备成复合聚合物电解质，利用 Al-TPA-MOF 的多孔结构，减少锂电极暴露在含活性基团的聚合物宿主中的面积，同时利用 Al-TPA-MOF 的路易斯酸中心与多硫化物发生化学作用，如图 6b 所示，使多硫化物更稳定地存在于阴极附近，减少其在电极间的穿梭。同样的，Yan 等[47]通过细菌纤维素(BC)纳米纤维原位生长的方式合成了 ZIF-67，如图 6c 所示，将这种 MOFs 改性的 BC 纳米纤维(BCSZ)作为构建单元，用于制备自支撑膜分离器和复合聚合物电解质膜，利用 MOFs 的高效离子筛分能力和丰富的活性位点，有效吸附多硫化物。

除了利用 MOFs 材料的特性来实现物理限制和化学吸附外，加入其他材料或构建新型结构也可以实现这种协同作用，纤维素作为一种全球含量最为丰富的可再生资源，具备生物相容性、化学稳定性以及环境友好性等多重优势，其丰富的含氧官能团，尤其是—OH，能够有效吸附硫和多硫化物，从而发挥固定作用。Qu 等[48]设计了一种新型的多功能三明治结构聚合物电解质(图 6d)，这种聚合物电解质以纳米碳层作为物理屏障，阻止多硫化物从正极迁移到负极，纤维素无纺布中的—OH 与多硫化物形成化学键，以固定多硫化物，减少其在电解液中的溶解和扩散。Li 等[49]同样从结构出发，以聚合物基底构成的三维网络结构为基础，将可溶性淀粉(SST)作为相互作用填料加入到三维网络中，与网络结构之间形成了氢键，增强了分子间的相互作用力，同时，SST 中的—OH 能够与电解质中的锂离子相互作用，从而抑制多硫化物的穿梭。

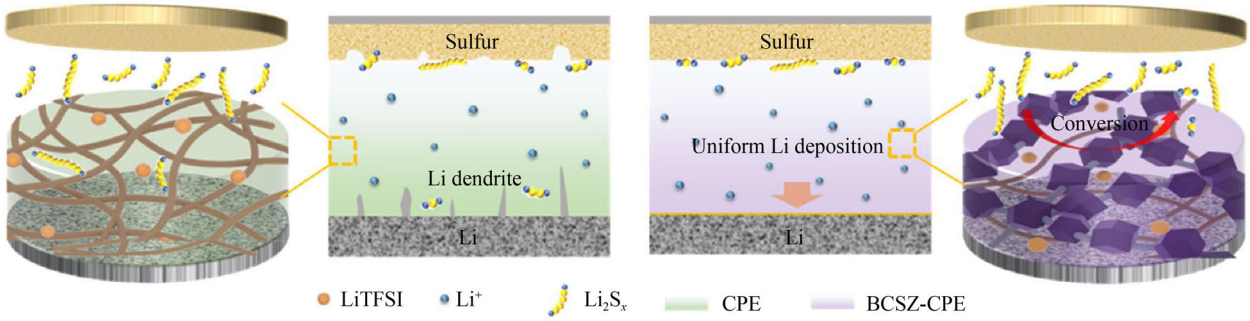
Xie 等[50]设计了一种由 PEO、PAN 组成的复合凝胶聚合物电解质(CGPE)，CGPE 中加入了乙炔黑(AB)涂层，其多孔结构可以物理吸附多硫化物，同时通过锂镧锆氧 (LLZO)片的高离子导电性和对多硫化物的强化学亲和力，加速锂离子的扩散并抑制



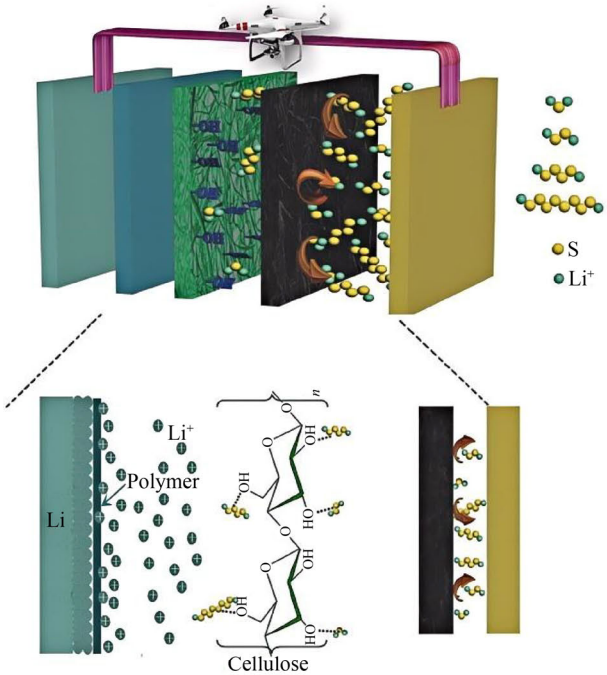
(a) Schematic illustration of MOF-PVDF GPE with anions immobilized for the lithium−sulfur battery[45]



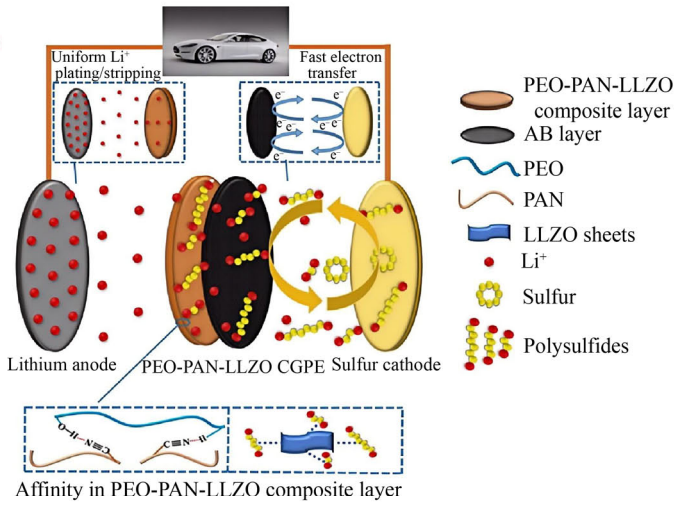
(b) Mechanism of ion transport in composite solid polymer electrolyte[46]



(c) Working mechanisms of CPE and BCSZ-CPE[47]



(d) Schematic illustration of interaction mechanism between polysulfides and NCP-CPE[48]



(e) Schematic illustration for the performance improvement mechanisms of PEO-PAN-LLZO CGPE applied in the Li-S battery[50]

MOF is metal-organic framework; BCSZ-CPE is bacterial cellulose nanofibers composite polymer electrolyte; NCP-CPE is nanocarbon black/cellulose nonwoven/poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (PEG-PPG-PEG) gel polymer electrolyte; LLZO is lithium lanthanum zirconium oxide; CGPE is composite gel polymer electrolyte; AB is acetylene black.

图 6　使用物理吸附和化学吸附协同作用抑制多硫化物扩散的策略

Fig. 6　Strategies for inhibiting polysulfide diffusion using synergistic effects of physical adsorption and chemisorption

多硫化物的穿梭(图 6e)，通过 H 型池扩散实验，研究者发现 CGPE 膜在 8 h 内几乎完全抑制了多硫化物的扩散。

2.4 催化转化

传统的物理限域和化学吸附策略虽可有效缓解锂硫电池中的“穿梭效应”，但这些方法本质上属于“被动”防御机制，难以从根本上解决问题。当吸附位点饱和时，其对多硫化物的抑制效果会显著减弱，且在高硫负载的电池体系中，这些策略的应用受到明显限制。除了通过传统的物理或化学方法将多硫化物锚定在阴极侧以避免其与阳极直接接触外，催化转化策略为解决“穿梭效应”提供了新的思路[51]。具体而言，通过引入催化剂，可将多硫化物在阴极侧快速转化为不溶性的 Li_2S，从而显著减少多硫化物在电解液中的停留时间和扩散能力，从根本上抑制“穿梭效应”的发生。催化剂的引入能够有效降低化学反应的活化能，加速多硫化物向固相产物的转化，减少其在电解液中的积累。这种催化转化策略属于“主动出击”的解决方案，与传统的“被动”防御机制形成了鲜明对比。此外，催化作用还可显著提高 Li_2S 的分解效率，从而加速充电过程，进一步提升电池的循环寿命和倍率性能。因此，催化转化策略不仅能够有效抑制“穿梭效应”，还能显著改善锂硫电池的整体性能，为高性能锂硫电池的设计提供了新的理论依据和实践方向。

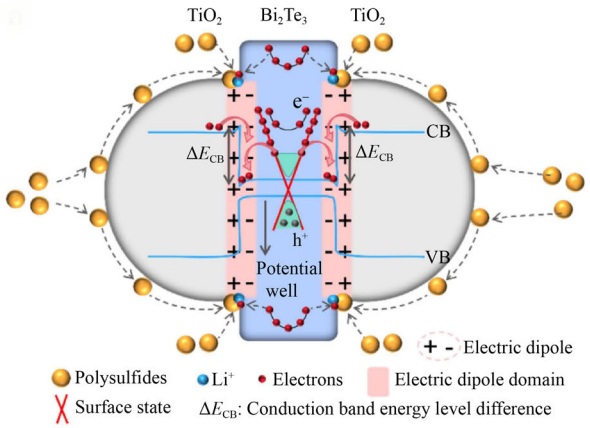
近年来，异质结材料凭借其在半导体物理中的独特性质，已被广泛研究并应用于能源存储领域，在锂硫电池中的应用也取得了显著进展，其核心作用在于通过界面协同效应优化多硫化物的吸附–催化转化过程，从而起到抑制“穿梭效应”的作用。Chen 等[52]揭示了多功能势阱型异质结材料在加速多硫化物质量传输和催化转化中的作用(图 7a)，结果表明，Bi_2Te_3/TiO_2 表面 Li_2S 分解的能量势垒为 1.49 eV，低于 Bi_2Te_3 (1.70 eV)和 TiO_2 (2.14 eV)，表明这种异质结加速了 Li_2S 的分解反应，提高了硫的利用率。此外，Ao 等[53]研究了 NiO/C_3N_4 异质结掺杂对 PE 基全固态锂硫电池性能的影响，NiO/C_3N_4 异质结形成的内建电场能够为多硫化物的氧化还原反应提供更多的活性位点，从而加速多硫化物的转化。

MoS_2 作为一种二维材料，具有丰富的活性位点，能够与多硫化物发生强相互作用，从而催化多硫化物的转化。Xia 等[54]研究了 MoS_2 应用于锂硫电池时的催化原理，如图 7b 所示，在电化学反应过程中，MoS_2 能够诱导生成硫代硫酸根离子($S_2O_3^{2-}$)。$S_2O_3^{2-}$ 可以作为一种内部氧化还原介质，与长链多硫化物发生耦合反应，生成中间体的聚硫代硫酸盐复合物($[O_3S_2\text{-}(S_{x-2})\text{-}S_2O_3]^{2-}$)，并通过“Wackenroder 反应”分解为 S^{2-}，最终加速 Li_2S 的成核。Chi 等[55]设计了一种具有单侧电催化功能的异质结构 GPE，作用机理如图 7c 所示。MoS_2 能够将长链的多硫化物(如 Li_2S_8)快速催化转化为短链的 Li_2S_2 或 Li_2S，提高了多硫化物在放电和充电过程中的转化效率，使得电池的充放电过程更加可逆，减少了不可逆的多硫化物损失，石墨烯泡沫(rGO)的多孔结构能够物理吸附和限域多硫化物。Li 等[56]利用 MoS_2 诱导形成的准固态电解质，在抑制多硫化物穿梭的同时，通过溶解–转化化学反应高效地介导硫的氧化还原反应，从而提高硫的利用率。

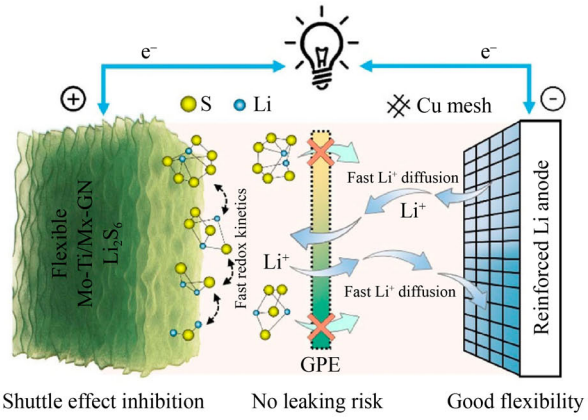
共价有机框架(COF)是一类由轻元素(如碳、氢、氧、氮、硫或硼)通过共价键连接而成的多孔晶体材料。它们具有高度有序的孔隙结构和可设计的化学功能性，被广泛应用于气体存储、催化、分离和能源存储等领域[57]。Bi 等[58]通过 DFT 计算，Li_2S 在 COF-SH 表面的分解能垒仅为 0.71 eV，这表明 COF-SH 能够加速多硫化物的转化，转化机理如图 7d 所示，在 2 C 的电流密度下，COF-SH@PVDF-HFP 基电池经过 800 次循环后容量保持率为 77.3%，而 PVDF-HFP 基电池则迅速衰减。

总而言之，各类具有催化功能的材料通过催化转化作用，展现了在锂硫电池中抑制“穿梭效应”的巨大潜力。这些材料不仅能够提供有效的吸附位点以减少多硫化物的溶解和扩散，还能通过催化作用加速多硫化物的转化，从而提高电池的循环稳定性和容量保持率，应用前景十分宽泛，也证明了利用催化转化策略抑制多硫化物“穿梭效应”的可行性。

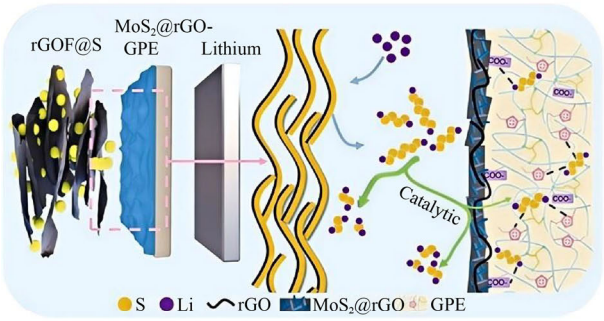
综上所述，各种策略因其独特的作用方式而被应用于聚合物基电解质中，各种策略抑制“穿梭效应”的效果如表 1 中所示。当采用物理吸附时，锂硫电池的容量保持率整体较低，而采用化学吸附后，效果略优于部分物理吸附，在 0.5 C 下仍有至少 70% 的容量保持率，甚至更高；将物理吸附和化学吸附相结合后，锂硫电池的容量保持率进一步提高，可以在 1 C 高倍率下稳定循环；其中，催化转化的效果最为显著，在高倍率、高循环次数下仍保持较高水平，表明催化转化策略对抑制“穿梭效应”更有效，尤其在复杂条件下优势明显。



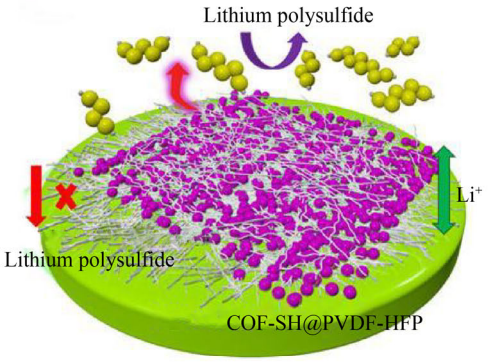
(a) Synergetic mechanism of Bi_2Te_3/TiO_2 heterojunction electrocatalyst in Li-S battery[52]



(b) The synergetic effects of 1T MoS_2 and Ti_nO_{2n-1}/MXene are beneficial to suppress the shuttling behavior of lithium polysulfides[54]



(c) Mechanistic diagram of MoS_2@rGO-GPE on the electrocatalysis and inhibition of lithium polysulfide[55]



(d) Diagram of the electrolyte design and adsorption mechanism[58]

CB is conduction band; VB is valence band; rGO is reduced graphene oxide; COF is covalent organic frameworks; PVDF-HFP is polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene.

图 7　使用催化转化抑制多硫化物扩散的策略

Fig. 7　Strategies for inhibiting polysulfide diffusion using catalytic conversion

表 1　各种策略抑制“穿梭效应”的效果

Table 1　Effect of various strategies on suppressing the “shuttle effect”

Electrolyte	Strategy	Rate/C	Cycling	Capacity retention/%	Reference
$PEO/CsGeI_3$	Physical adsorption	0.2	500	72.0	[32]
ANPD-GPE	physical adsorption	0.2	100	67.5	[35]
PEGPE	Chemisorption	0.5	300	70.0	[37]
GPE@FEC	Chemisorption	0.5	180	79.1	[41]
BCSZ-CPE	Physical adsorption and chemisorption	1.0	800	73.4	[47]
PTPHS	Physical adsorption and chemisorption	0.2	150	87.6	[49]
Mo-Ti/Mx-GN-GPE	Catalytic conversion	0.5	350	91.6	[54]
COF-SH@PVDF-HFP	Catalytic conversion	2.0	800	77.3	[58]

3　结论与展望

锂硫电池作为新一代储能器件，具有广泛的应用前景，聚合物材料可通过分子设计获得丰富结构，实现多功能化，从而在多角度优化电池性能，同时聚合物基锂硫电池在生产过程中对环境的影响较小，符合可持续发展的要求，然而“穿梭效应”却阻碍了聚合物基锂硫电池的进一步发展。本文系统讨论了锂硫电池的工作原理，以及在聚合物电解质中产生“穿梭效应”的机理，归纳了近年来针对聚合物电解质抑制锂硫电池“穿梭效应”的策略，包括构建物理屏障、利用静电相互作用、引入特殊官能团以

加速多硫化物的转化，虽然采用这些策略已经在极大程度上将多硫化物的溶解度降低，尤其是采用催化转化策略时，锂硫电池在 2 C 高倍率下稳定循环，但是在实际应用中，仍然存在着多硫化物的扩散，导致容量衰减率大于实用化阈值，同时也存在着其他问题。

首先，不同聚合物电解质中产生“穿梭效应”的机理尚不完全明确，针对 PEO、PVDF、PAN 等典型聚合物基底，构建包含链段运动、自由体积分布及界面吸附能的多尺度模型，利用计算研究 Li_2S_6 在不同聚合物中的扩散能垒以及结合能等，从而实现对多硫化物的精准吸附。

其次，固态电池已被认为是解决“穿梭效应”的有效方法，然而，采用聚合物电解质时，电解质与电极之间的界面阻抗仍是不可忽视的问题，未来可聚焦于正极–电解质的集成化设计，或者着眼于具有自修复功能的电解质，在最大限度抑制多硫化物扩散的同时，兼顾应对充放电过程中的体积变化与副反应，从而降低界面阻抗。

再者，在聚合物基底中加入具有特殊作用的填料制备复合聚合物电解质的方法已被广泛应用于锂硫电池中。然而，填料的种类、结构设计与作用机制仍存在优化空间，未来可以从动态响应材料的应用突破，通过分子构象变化动态调节孔道尺寸，实现多硫化物的“捕获–释放”循环。

与此同时，采用先进的原位表征技术也是一大挑战。虽然通过循环伏安法、恒电流间歇滴定技术(GITT)等电化学方法可以评估多硫化物的转化效率，但这些方法难以直接观察到多硫化物在聚合物电解质中的动态行为，无法完全揭示离子传导的微观机制，未来需结合前沿技术突破，构建多维度、跨尺度、动态化的原位表征体系，实时监测多硫化物在充放电中的转化动力学，同时结合动力学模拟和计算学习算法对数据进行解析。

尽管面领着诸如此类的复杂挑战，然而，仍可以利用聚合物电解质的高度可设计性推动锂硫电池的进一步发展，为了迎合商业以及低碳发展所需，未来在聚合物电解质领域可以从以下几个方向进行尝试：1) 受仿生学的启发，如细胞膜的选择透过性，进一步强化“离子筛效应”，使其构建具有化学识别功能的动态交联网络，实现锂离子与多硫化物之间的选择性传输；2) 更多关注天然高分子材料，如壳聚糖、纤维素衍生物等，这类材料本身具有丰富的官能团，可以与多硫化物成键，同时其天然可再生性符合绿色化学趋势，其生物降解性可减少电池回收负担；3) 在技术融合创新层面，纳米机器人技术可能为电解质体系带来颠覆性突破，如模仿酶的高效催化机制，设计具有级联反应功能的纳米机器人，当检测到多硫浓度升高时，触发结构变化释放更多催化位点，加强对多硫化物的催化转化。鉴于学术界对聚合物基锂硫电池的高度关注和不断探索，相信促进锂硫电池商业化发展指日可待。

参考文献:

[1] LU X G, REN Y Y, CHEN D M, et al. Correlation between Li-Fe anti-site and memory effect of $LiFePO_4$ in Li-ion batteries[J]. Chem Asian J, 2024, 19(14): e202400181.

[2] YU K F, LIU L, CHANG M S, et al. $NiCo_2O_4$ loaded on jute fiber porous carbon as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Diam Relat Mater, 2024, 150: 111651.

[3] ZUBI G, DUFO-LÓPEZ R, CARVALHO M, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2018, 89: 292–308.

[4] LIU J, BAO Z N, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. Nat Energy, 2019, 4(3): 180–186.

[5] GE S W, ZHAO Q, LIU Y Y, et al. Ultrathin 2D–2D MXene-LDH interlayer with high polysulfide adsorption ability for advanced Li–S batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(38): 50650–50658.

[6] HE K Q, FENG J L, WU X W, et al. The construction of interlayer based on $Ti_2O(PO_4)_2$ to hinder the shuttle effect of lithium polysulfides[J]. Mater Today Chem, 2024, 39: 102176.

[7] JU J W, DONG S M, CUI Y Y, et al. Leakage-proof electrolyte chemistry for a high-performance lithium-sulfur battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(30): 16487–16491.

[8] HUANG Y Z, CHENG F L, CAI C Y, et al. Simultaneously suppressing shuttle effect and dendrite growth in lithium-sulfur batteries *via* building dual-functional asymmetric-cellulose gel electrolyte[J]. Small, 2023, 19(28): e2300076.

[9] PANG Y, LIU Z Q, SHANG C Q. The construction of quasi-solid state electrolyte with introduction of $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ to suppress lithium polysulfides' shuttle effect in Li-S batteries[J]. Mater Lett, 2023, 336: 133874.

[10] ZHANG L Q, ZHU C X, YU S C, et al. Status and challenges facing representative anode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Energy Chem, 2022, 66: 260–294.

[11] MROZIEWICZ A A, ŚWIERZBIŃSKI P, WISIŃSKA N H, et al. The effect of electrochemical aging on self-discharge characteristics of carbon/iodide electrochemical capacitors operating in liquid and hydrogel electrolytes[J]. J Energy Storage, 2024, 98: 113109.

[12] LIAN S, WANG Y, JI H F, et al. Cationic cyclopropenium-based hyper-crosslinked polymer enhanced polyethylene oxide composite electrolyte for all-solid-state Li-S battery[J]. Nanomaterials, 2021, 11(10): 2562.

[13] SANTOS É A, BARROS L M S, DE F V PELUSO A F, et al. Trends in ionic liquids and quasi-solid-state electrolytes for Li-S batteries: A review on recent progress and future perspectives[J]. Chem Eng J, 2024, 493: 152429.

[14] JIA M X, LI T N, YANG D T, et al. Polymer electrolytes for lithium-sulfur batteries: Progress and challenges[J]. Batteries, 2023, 9(10): 488.

[15] DE LUNA Y, ABDULLAH M, DIMASSI S N, et al. All-solid lithium-sulfur batteries: Present situation and future progress[J]. Ionics, 2021, 27(12): 4937–4960.

[16] LI S L, ZHANG W F, ZHENG J F, et al. Inhibition of polysulfide shuttles in Li–S batteries: Modified separators and solid-state electrolytes[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(2): 2000779.

[17] ZHANG X, XIE H, KIM C S, et al. Advances in lithium: Sulfur batteries[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2017, 121: 1–29.

[18] V J A S, JOHNSI M, AZHAGULAKSHMI M, et al. A review on solid-state electrolytes for Li-S batteries: Encompassing background to recent advancements[J]. Mater Res Bull, 2025, 184: 113249.

[19] BUSCHE M R, ADELHELM P, SOMMER H, et al. Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates[J]. J Power Sources, 2014, 259: 289–299.

[20] SONG Y X, SHI Y, WAN J, et al. Direct tracking of the polysulfide shuttling and interfacial evolution in all-solid-state lithium–sulfur batteries: A degradation mechanism study[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(8): 2496–2506.

[21] LIU Y, LIU H W, LIN Y T, et al. Mechanistic investigation of polymer-based all-solid-state lithium/sulfur battery[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(41): 2104863.

[22] YANG Q, DENG N P, CHEN J Y, et al. The recent research progress and prospect of gel polymer electrolytes in lithium-sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127427.

[23] HU Z Y, CHEN J J, GUO Y, et al. Fire-resistant, high-performance gel polymer electrolytes derived from poly(ionic liquid)/P(VDF-HFP) composite membranes for lithium ion batteries[J]. J Membr Sci, 2020, 599: 117827.

[24] YANG D Z, HE L, LIU Y, et al. An acetylene black modified gel polymer electrolyte for high-performance lithium–sulfur batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(22): 13679–13686.

[25] ZHOU J, GUO W L, SHE C L, et al. A polyolefin separator reinforced inorganic/organic composite electrolyte for quasi-solid-state Lithium-sulfur batteries with high cycle stability and long lifespan[J]. Appl Mater Today, 2024, 41: 102489.

[26] 温兆银, 靳俊, 谷穗, 等. 锂硫电池中的表面修饰[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1367–1381.
WEN Zhaoyin, JIN Jun, GU Sui, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1367–1381.

[27] LIU Y T, ELIAS Y, MENG J S, et al. Electrolyte solutions design for lithium-sulfur batteries[J]. Joule, 2021, 5(9): 2323–2364.

[28] ZHANG B H, WU J F, GU J K, et al. The fundamental understanding of lithium polysulfides in ether-based electrolyte for lithium–sulfur batteries[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(2): 537–546.

[29] KANG X Y, HE T Q, ZOU R, et al. Size effect for inhibiting polysulfides shuttle in lithium-sulfur batteries[J]. Small, 2024, 20(8): e2306503.

[30] DAS S, GUPTA K N, CHOI A, et al. operando fabricated quasi-solid-state electrolyte hinders polysulfide shuttles in an advanced Li-S battery[J]. Batteries, 2024, 10(10): 349.

[31] ZHANG X, ZHANG T F, SHAO Y F, et al. Composite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and lithium borohydrides for all-solid-state lithium–sulfur batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(15): 5396–5404.

[32] WANG P F, ZHAO Y H, TIAN S H, et al. Perovskite-type CsGeI3 as an electrolyte additive for all-solid-state lithium–sulfur batteries[J]. Energy Fuels, 2023, 37(19): 15198–15205.

[33] ZHANG X L, ZHANG H Y, GENG Y, et al. A multifunctional nano filler for solid polymer electrolyte toward stable cycling for lithium-metal anodes in lithium–sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 444: 136328.

[34] HEO J M, MUN J, LEE K H. High-performance lithium–sulfur batteries utilizing charged binder and solid-state ionogel electrolyte[J]. Macromol Res, 2024, 32(2): 187–196.

[35] WANG H M, FU E D, LI G R, et al. An *in situ* fabricated multifunctional gel electrolyte for lithium–sulfur batteries[J]. J Power Sources, 2023, 581: 233461.

[36] PARK K, CHO J H, JANG J H, et al. Trapping lithium polysulfides of a Li–S battery by forming lithium bonds in a polymer matrix[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(8): 2389–2395.

[37] DU H P, LI S Z, QU H T, et al. Stable cycling of lithium-sulfur battery enabled by a reliable gel polymer electrolyte rich in ester groups[J]. J Membr Sci, 2018, 550: 399–406.

[38] AO Z R, ZOU Y L, LI H Y, et al. Introduction of UV-cured interpenetrating polymer network in PEO-based all-solid-state Li-S battery[J]. Sustain Mater Technol, 2023, 38: e00712.

[39] WANG Z L, JIANG J H, LU J H, et al. Bifunctional polymer electrolyte with higher lithium-ion transference number for lithium-sulfur batteries[J]. J Cent South Univ, 2021, 28(12): 3681–3693.

[40] SHENG J Z, ZHANG Q, SUN C B, et al. Crosslinked nanofiber-reinforced solid-state electrolytes with polysulfide fixation effect towards high safety flexible lithium–sulfur batteries[J]. Adv Funct Materials, 2022, 32(40): 2203272.

[41] ZHANG T W, ZHANG J, YANG S, et al. Facile *in situ* chemical cross-linking gel polymer electrolyte, which confines the shuttle effect with high ionic conductivity and Li-ion transference number for quasi-solid-state lithium–sulfur battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(37): 44497–44508.

[42] WANG H M, WANG Z Y, ZHOU C, et al. A gel polymer electrolyte with Al_2O_3 nanofibers skeleton for lithium: Sulfur batteries[J]. Sci China Mater, 2023, 66(3): 913–922.

[43] AO Z R, ZOU Y L, ZOU H Y, et al. Enhanced cycling performance of all-solid-state Li-S battery enabled by PVP-blended PEO-based double-layer electrolyte[J]. Chemistry, 2022, 28(34): e202200543.

[44] 肖鹏程, 聂赛群, 罗明亮, 等. 金属有机框架材料电池隔膜的最新应用[J]. 化学进展, 2024, 36(8): 1217–1236.
XIAO Pengcheng, NIE Saiqun, LUO Mingliang, et al. Prog Chem, 2024, 36(8): 1217–1236.

[45] HAN D D, WANG Z Y, PAN G L, et al. Metal–organic-framework-based gel polymer electrolyte with immobilized anions to stabilize a lithium anode for a quasi-solid-state lithium–sulfur battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(20): 18427–18435.

[46] SURIYAKUMAR S, GOPI S, KATHIRESAN M, et al. Metal organic framework laden poly(ethylene oxide) based composite electrolytes for all-solid-state Li-S and Li-metal polymer batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 285: 355–364.

[47] YAN K J, SHEN C L, WANG H X, et al. Monodispersed MOF-modified nanofibers as versatile building blocks for the ion regulations in safe lithium–sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater

Interfaces, 2023, 15(24): 29094–29101.
[48] QU H T, ZHANG J J, DU A B, et al. Multifunctional sandwich-structured electrolyte for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Adv Sci, 2018, 5(3): 1700503.
[49] LI R, CHEN Q, JIAN J P, et al. A 3D network-structured gel polymer electrolyte with soluble starch for enhanced quasi-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. J Power Sources, 2024, 624: 235521.
[50] XIE P F, YANG R Y, ZHOU Y K, et al. Rationally designing composite gel polymer electrolyte enables high sulfur utilization and stable lithium anode[J]. Chem Eng J, 2022, 450: 138195.
[51] 江欣, 张辰, 吕伟, 等. 锂硫催化: 缘起与展望[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 428–441.
JIANG Xin, ZHANG Chen, LV Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 428–441.
[52] CHEN H D, QIU Y C, CAI Z Y, et al. Topological insulator heterojunction with electric dipole domain to boost polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(13): e202423357.
[53] AO Z R, LI H Y, ZOU Y L, et al. PEO coupling with NiO/C_3N_4 heterojunction facilitates lithium salts dissociation and polysulfides conversion for all-solid-state lithium-sulfur battery[J]. Acta Mater, 2024, 270: 119880.
[54] XIA J, GAO R H, YANG Y, et al. $TinO_{2n-1}$/MXene hierarchical bifunctional catalyst anchored on graphene aerogel toward flexible and high-energy Li–S batteries[J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 19133–19144.
[55] CHI Z Y, DING J L, DING C, et al. A heterostructured gel polymer electrolyte modified by MoS_2 for high-performance lithium–sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(33): 39342–39350.
[56] LI Z N, YANG Z J, MOLONEY J, et al. Quasi-solid-state electrolyte induced by metallic MoS_2 for lithium–sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2024, 18(24): 16041–16050.
[57] CHEN X D, JIANG H X, LIU J H, et al. Covalent organic frameworks and their derivatives for applications in high-performance lithium–sulfur batteries[J]. Adv Funct Materials, 2025, 35(17): 2421697.
[58] BI L N, XIAO J, SONG Y C, et al. Sulfhydryl-functionalized COF-based electrolyte strengthens chemical affinity toward polysulfides in quasi-solid-state Li-S batteries[J]. Carbon Energy, 2024, 6(9): e544.

Strategies and Research Progress of Polymer Electrolyte to Suppress the “Shuttle Effect” of Lithium Sulfur Battery

LEI Xiping, *ZHANG Kaizhong*, *ZHAO Xinchen*, *XIAO Wantong*, *CHEN Yuran*
(Institute of Nanomaterials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Lithium-sulfur (Li-S) batteries, characterized by an ultrahigh theoretical energy density of 2600 W·h·kg^{-1}, have emerged as promising candidates to replace conventional lithium-ion batteries. The abundance and low-cost accessibility of sulfur resources further reinforce their potential for scalable applications. Within the critical components of Li-S batteries, electrolyte research has drawn substantial attention, particularly polymer electrolytes due to their merits of low-cost fabrication, lightweight nature, and tunable structural design. While the introduction of solid polymer electrolytes (SPE) and gel polymer electrolytes (GPE) markedly enhances battery safety by mitigating flammable liquid leakage, persistent dissolution of lithium polysulfides (Li_2S_x, $4 \leqslant x \leqslant 8$) during cycling remains unresolved. This dissolution phenomenon inevitably triggers the “shuttle effect”, where soluble polysulfides migrate between electrodes, leading to irreversible active material loss and rapid capacity decay. Such challenges position the “shuttle effect” as a pivotal barrier impeding the commercialization of Li-S batteries. Therefore, in-depth exploration of the generation mechanism of the “shuttle effect” is of crucial significance for effectively suppressing this effect through the design and optimization of polymer electrolytes.

The working principle of lithium-sulfur batteries is based on the redox reaction between sulfur and lithium, involving a complex “solid-liquid-solid” transformation process. During charging and discharging, the generation and diffusion of soluble lithium polysulfides lead to the “shuttle effect”, which in turn causes self-discharge and capacity decay. Traditional liquid electrolytes are prone to leakage and cannot effectively suppress the shuttle of polysulfides. Therefore, researchers have turned to solid or quasi-solid electrolytes, especially polymer electrolytes. However, the molecular structure of polyethylene oxide (PEO) is similar to that of traditional polyether-based liquid electrolytes, and its ethylene oxide (EO) units have a high Gutmann donor number (DN), showing significant solvation ability. This characteristic enables polysulfides to dissolve in the PEO matrix through complexation, thereby triggering the “shuttle effect” and exacerbating capacity decay. In other polymer electrolytes, the solubility of polysulfides in the polymer electrolyte limits their complete suppression of the “shuttle effect”.

To effectively suppress the “shuttle effect”, researchers have proposed various strategies, including the preparation of composite polymer electrolytes by combining polymer matrices with inorganic fillers, ionic liquids, or other functional materials to synergistically enhance the performance of the electrolyte, such as physical adsorption, chemical adsorption, physical-chemical synergy, and catalytic conversion. Physical adsorption mainly restricts the diffusion of polysulfides by constructing physical barriers or utilizing electrostatic interactions. For example, introducing nano-ceramic particles or constructing micro-porous structures in the electrolyte can effectively block the migration of polysulfides. Chemical adsorption fixes polysulfides by introducing functional groups or utilizing Lewis acid-base interactions in the polymer electrolyte. For instance, polymer electrolytes containing ester groups,

amino groups, *etc.*, can form chemical bonds with polysulfides, thereby inhibiting their diffusion. Physical–chemical synergy combines the advantages of physical confinement and chemical adsorption. For example, metal-organic frameworks (MOFs) materials achieve dual restrictions on polysulfides through their micro-porous structures and surface functional groups. The catalytic conversion strategy introduces catalysts to rapidly convert polysulfides into insoluble Li_2S, fundamentally suppressing the “shuttle effect”.

Summary and Prospects Despite significant advancements in mitigating the “shuttle effect” through polymer electrolyte innovations, lithium-sulfur batteries still face multifaceted challenges that demand interdisciplinary solutions. Fundamental understanding remains incomplete regarding “shuttle effect” mechanisms across diverse polymer matrices, necessitating systematic comparative studies to establish universal theoretical frameworks. While catalytic site integration and functionalized polymer designs have improved polysulfide (LiPS) conversion kinetics, atomic-level manipulation of active sites and precise microstructural control of polymeric networks require further optimization to achieve directional LiPS transformation. Notably, metal-organic frameworks (MOFs), despite their success in sulfur cathodes, remain underexplored in polymer electrolyte systems, where theoretical investigations combining density functional theory calculations and molecular dynamics simulations could elucidate critical interfacial interactions and lithium-ion transport mechanisms. Advanced characterization platforms integrating synchrotron X-ray spectroscopy and cryo-electron microscopy are urgently needed to complement conventional electrochemical techniques like cyclic voltammetry, as current methods cannot directly resolve LiPS dynamic evolution or atomic-scale ion transport phenomena. Concurrently, material optimization must balance enhanced ionic conductivity through molecular engineering against preserved LiPS adsorption/catalytic capabilities, demanding innovative multiscale designs that address hierarchical structure–property relationships and interfacial stability under operational conditions. These interconnected challenges highlight the imperative for coordinated efforts combining computational modeling, advanced characterization, and rational material design to overcome existing barriers in polymer electrolyte development.

Keywords lithium-sulfur batteries; polymer electrolyte; shuttle effect; polysulfides; catalysis