

doi: 10.12052/gdutxb.230112

单原子催化剂在锂硫电池中的应用

陈超¹, 雷源¹, 林展^{1,2}, 张山青^{1,2}

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006;
2. 化学与精细化工广东省实验室 揭阳分中心, 广东 揭阳 515200)

摘要: 锂硫电池具有理论能量密度高、成本低、环境友好等优点, 被认为是最有前景的下一代高能量密度电池之一。多硫化物的“穿梭效应”是阻碍锂硫电池商业化的关键问题。采用“催化”策略增强硫物种之间的氧化还原反应动力学已被证明是缓解“穿梭效应”的有效方法。单原子催化剂由于其均匀的金属活性中心、独特的电子特性和理论上100%的金属原子利用效率, 在催化领域得到了广泛关注。近年来, 单原子催化剂被引入到锂硫电池体系中, 以实现硫物种之间转化反应的快速动力学。本文以影响单原子催化剂活性的几个关键因素为主线, 综述了单原子催化剂在锂硫电池领域应用的主要进展, 并对锂硫电池用单原子催化剂的前景进行了展望。本文对未来设计制备高活性的锂硫电池用单原子催化剂提供了思路。

关键词: 单原子催化剂; 锂硫电池; 多硫化物; 催化; 氧化还原动力学

中图分类号: TQ152;O643

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2023)06-0062-13

Single-atom Catalysts for Lithium-sulfur Batteries

Chen Chao¹, Lei Yuan¹, Lin Zhan^{1,2}, Zhang Shan-qing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Jieyang Branch of Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Jieyang 515200, China)

Abstract: Owing to advantages of high theoretical energy density, low cost and environmental friendliness, lithium-sulfur (Li-S) battery is considered as one of the most promising next-generation high-energy-density batteries. The "shuttle effect" of polysulfides is the key issue hindering the commercialization of Li-S batteries. Adoption of "catalytic" strategy to enhance the sulfur redox kinetics has been demonstrated to be an effective way to alleviate the "shuttle effect". Single-atom catalysts (SACs) have received much attention in the field of catalysis due to their uniform metal active centers, unique electronic properties, and theoretically 100% metal atom utilization. In recent years, SACs have been introduced into Li-S systems and studied to achieve fast sulfur conversion kinetics. In this research, the latest progress in the application of SACs in Li-S batteries was reviewed, with special emphasis on the discussion of key factors affecting the catalytic activity of SACs. The prospects of SACs for Li-S batteries were pointed out and highlighted. Important guidance is provided for future design and fabrication of high-performance SACs for Li-S battery application.

Key words: single-atom catalysts; lithium-sulfur battery; polysulfides; catalysis; redox kinetics

锂硫电池因其超高的理论能量密度($2\ 600\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)、价格低廉, 以及环境友好等特性备受关注, 被认为是下一代储能系统的理想材料之一。另一方面, 锂硫电池的实际性能受到诸多因素的限制, 其中多硫化物(Polysulfides, PSs)的“穿梭效应”是阻碍锂硫电池商业化的关键问题, 也是锂硫电池体系研究的重点及

难点^[1-3]。早期, 研究者们主要采用“吸附”策略应对“穿梭效应”, 即利用材料对PSs的亲合力(吸附作用)锚定PSs并限制其扩散^[4-6]。但是, 通过简单的吸附作用并不能从根本上解决PSs的扩散问题, 因为PSs在材料的表面会很快达到(吸附)饱和, 限制PSs的进一步吸附。近年来, 采用“催化”策略缓解“穿梭效应”

收稿日期: 2023-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52171204)

作者简介: 陈超(1983-), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为纳米多孔材料的设计制备及其在能源和环境中的应用研究, E-mail: c.chen@gdut.edu.cn

得到了广泛关注^[7-9]。这种策略旨在通过催化作用提高硫物种之间转化的反应动力学,加快PSs与 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 之间的转化。这些具有催化作用的极性材料对PSs也有吸附能力,因此可以通过吸附-催化协同作用缓解“穿梭效应”。代表性材料有掺杂杂原子的碳材料^[10-11]、过渡金属化合物^[12-14]和异质结构材料^[15-18]等。

单原子催化剂 (Single-atom Catalysts, SACs) 的概念由张涛等于2011年提出^[19],指该类催化剂中催化活性中心(金属)以单个金属原子的形式与载体中的杂原子键合并负载于载体表面。由于具有高催化活性位点利用率(理论上100%的金属原子利用率)、均匀的金属活性中心、独特的电子结构等特点,SACs在催化领域备受研究者的青睐。目前,SACs在析氢^[20-22]、析氧^[23-25]、二氧化碳还原^[26-28]等诸多领域均展示出不错的催化性能。

SACs的诸多特性使其在锂硫电池领域中具有应用前景。作为催化剂的活性中心,金属原子对PSs具有强亲和力,可通过吸附作用锚定PSs,并可催化加速硫物种之间的氧化还原反应动力学。催化剂的载体一般为纳米结构、杂原子掺杂的碳材料。载体的纳米结构和极性表面有利于通过吸附和限域作用抑制PSs的扩散,且碳材料的优异导电性有利于其在正极和隔膜中的应用。Yang等^[29]首次报道了SACs在锂硫电池中的应用。在该研究工作中,作者提出了Fe-N-C SAC可加快硫及其放电产物之间的可逆转化。近年来,多种SACs被应用于锂硫电池的正极^[30-31]、隔膜^[32-33]、电解液^[34]中,以提高硫物种之间的氧化还原反应动力学,进而提高锂硫电池的电化学性能。

本文对近年来SACs在锂硫电池中的应用进行了综述。以影响催化剂性能的几个关键因素为主线,对该领域的研究成果进行了分类总结和讨论,并对SACs在锂硫电池领域的未来进行了展望。

1 SACs的活性中心金属原子

金属原子作为SACs的活性中心,对硫物种之间的转化反应动力学影响最大。Yang等^[29]首次将SAC引入到锂硫电池体系。他们将Fe单原子负载到多孔氮掺杂的碳材料中,并将所得的Fe-N-C SAC (FeSA) 用作正极硫载体,实现了锂硫电池的高倍率性能和循环稳定性。这一方面归因于FeSA与PSs之间的强亲和力以及PSs在介孔碳微球上的物理吸附,从而限制了PSs的移动和穿梭;另一方面,FeSA可以作为电催化剂,加速可溶性PSs与不溶性的 Li_2S 纳米

粒子之间的氧化还原反应过程的动力学。如表1所示,目前,锂硫电池领域内报道过的SACs,活性中心均为第四周期的过渡金属,即Fe、Ni、Co、Mn、V。这主要是因为这些金属原子的d轨道未满,有利于通过成键作用活化底物。另一方面,这几种金属的价格便宜,对环境友好。从报道过的有限的几种金属活性中心也可以看出,SACs在锂硫电池领域的研究还有很大的潜力。

少数研究者对比了具有不同金属原子的SACs的催化性能。Zhang等^[35]制备了氮掺杂石墨烯负载的Fe、Co、Ni SACs (FeSA、CoSA、NiSA),并将其应用于锂硫电池的隔膜涂层中。电化学测试结果发现,FeSA催化剂对应的电池展示出更低的充放电电压差和更好的循环稳定性。PSs的吸附实验结果显示,FeSA、CoSA、NiSA催化剂对 Li_2S_6 的吸附量分别为4.10、3.05、2.97 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$,即FeSA吸附量最高(见图1(a))。恒电流充放电曲线在比容量600 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电电压对比显示,FeSA电压间隙最小(见图1(b)~(c)),说明FeSA相比其他SACs具有更佳的电化学活性。原位拉曼测试结果表明,使用单纯PP隔膜的电池在放电结束后仍然能观察到PSs的峰,而在具有FeSA修饰隔膜的电池中未检测到(见图1(d)~(e)),表明其对PSs的氧化还原反应动力学具有促进作用。

SACs对硫物种之间的转化反应动力学的影响不仅体现在对PSs的催化转化上,还体现在对 Li_2S 的催化转化中。Cui等^[36]通过理论计算研究了一系列SACs对 Li_2S 沉积能垒的影响。结果表明,单原子V负载到氮掺杂石墨烯上制得的催化剂(SAV@NG)对应的 Li_2S 沉积能垒最低。实验结果表明,将SAV@NG用于锂硫电池正极,实现了高硫含量(质量分数80%)、快速反应动力学(在3 C倍率下,容量为645 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环稳定性(在0.5 C下容量衰减率为0.073%)。优异的电池性能归因于单原子V有效地捕获溶解PSs,并提高了硫物种之间的转化反应动力学,尤其是固态 Li_2S 在放电和充电过程中的形成和沉积。

2 SACs的局部配位环境

SACs的金属单原子并不是简单地物理分散于载体表面,而是与载体表面的杂原子通过化学键键合配位的。目前,大多数SACs中的金属和载体中的杂原子是通过经典的四配位体系构建的。然而,近年来的研究表明,经典四配位体系中对称结构导致的对称电子分布不利于某些反应的进行^[67-68]。诸多电催化反应证明,通过调整杂原子的配位数和配位杂原

表1 报道过的SACs在锂硫电池中的应用情况总结

Table 1 A summary of SACs for Li-S battery application

金属中心	配位杂原子及(配位数)	催化剂载体	催化协同官能团	用途	充放电倍率/C	首圈容量/(mAh·g ⁻¹)	循环圈数	容量保持/(mAh·g ⁻¹)	参考文献
Mn	N, O (4)	金属有机框架 (MOF) 衍生碳		正极	0.2	1 400	300	800	[37]
V	N (-)	MOF衍生碳		正极	1	801	1 000	757	[38]
V	N (-)	氮掺杂石墨烯		正极	0.2	1 200	100	770	[36]
Co	N (-)	氮掺杂石墨烯		正极	0.5	749	400	545	[36]
Co	N (-)	C ₃ N ₄		正极	0.5	1 400	200	1 160	[39]
Co	N (4)	氮掺杂石墨烯		正极	1	950	500	681	[40]
Co	N (4)	MOF衍生碳		正极	0.2	1 250	100	1 059	[41]
Co	N (-)	聚合物衍生碳		正极	2	709	1 500	208	[42]
Co	N (4)	聚合物衍生碳		正极	0.1	1 462	100	825	[43]
Co	N (4)	氮掺杂石墨烯		正极	0.5	972	600	505	[44]
Co	N (4)	MOF衍生碳		正极	1	1 045	1 000	735	[45]
Co	N, C (4)	MOF衍生碳	ZnS	正极	1.6		1 000	700	[46]
Co	N (4)	CoPcCl		电解液	0.3	1 124	200	831	[34]
Co	N (-)	石墨烯		隔膜	0.5	1 161	300	850	[47]
Co	O (4)	MOF衍生碳		隔膜	0.5	1 010	200	703	[48]
Co	N (4)	超分子有机框架衍生碳		夹层	0.5	1 130	300	837	[49]
Co	N (4)	碳纳米管和碳纳米纤维		夹层	0.5	1 310	100	787	[50]
Fe, Co	N (3)	聚合物衍生碳		正极	0.5	1 137	100	1 097	[51]
Fe	N (-)	MOF衍生碳		正极	0.5	958	200	796	[52]
Fe	N (4)	聚合物衍生碳		正极	0.1	1 139	300	427	[53]
Fe	N (4)	聚合物衍生碳		正极	0.1	1 236	200	819	[31]
Fe	N (3)	聚合物衍生碳		正极	5	605	1 000	220	[54]
Fe	N (-)	C ₃ N ₄		正极	0.2	1 300	200	1 241	[55]
Fe	N (5)	聚合物衍生碳		正极	1	906	500	662	[56]
Fe	N, P (4)	聚合物衍生碳		正极	0.2	1 108	100	853	[57]
Fe	N (-)	石墨烯		隔膜	0.5	1 000	100	892	[35]
Fe	N, B (4)	聚合物衍生碳		正极	5	723	1 000	593	[58]
Fe	N (2)	聚合物衍生碳		正极	0.5	1 114	300	788	[59]
Ni	N (4)	聚合物衍生碳		隔膜	1	1 059	500	826	[60]
Ni	N (5)	MOF衍生碳		正极	0.5	1 086	500	798	[61]
Ni	S (-)	MoS ₂	MoS ₂	隔膜	2	599	400	576	[62]
Zn	N (4)	MOF衍生碳		正负极	0.5	1 225	100	1 214	[30]
Zn	C (-)	Mxene	Mxene	正极	1	796	400	706	[63]
Zn	N (4)	MOF衍生碳	Co纳米颗粒	正极	1	932	800	686	[64]
Mo	N, C (3)	聚合物衍生碳		正极	4	564	1 000	313	[65]
W	N, O (4)	石墨烯		隔膜	1	1 100	1 000	605	[33]
W	N (-)	异质结	TiN/TiC	隔膜	1	836	250	815	[66]

子的种类可以改变金属原子的电子状态,进而影响SACs的电催化性能^[69]。

2.1 配位数的影响

Shang等^[70]通过密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 对Fe、N-共掺杂石墨烯 (FeN_x, x=1,2,3,4) 的锚定机理以及Li₂S_n在FeN_x上的吸附进行了研究。计算结果表明,由于Fe和S原子发生强烈的轨道杂化并形成化学键,FeN_x对Li₂S_n具有强亲和力。这

将有利于抑制Li₂S_n (n=4,6,8) 的溶解和扩散,以及Li₂S和Li₂S₂的均匀成核。此外,计算结果表明,随着N原子配位数的增加,Fe-N和Fe-C键长变短,有利于增强Fe-N和Fe-C键的键能,进而提高Fe原子在掺杂体系中的稳定性。

Chen和Wang等^[56]对比了Fe-N₄和Fe-N₅配位结构的Fe-N-C SACs材料在锂硫电池正极的应用。可视化PSs吸附和溶液紫外可见光谱 (Ultraviolet and visible

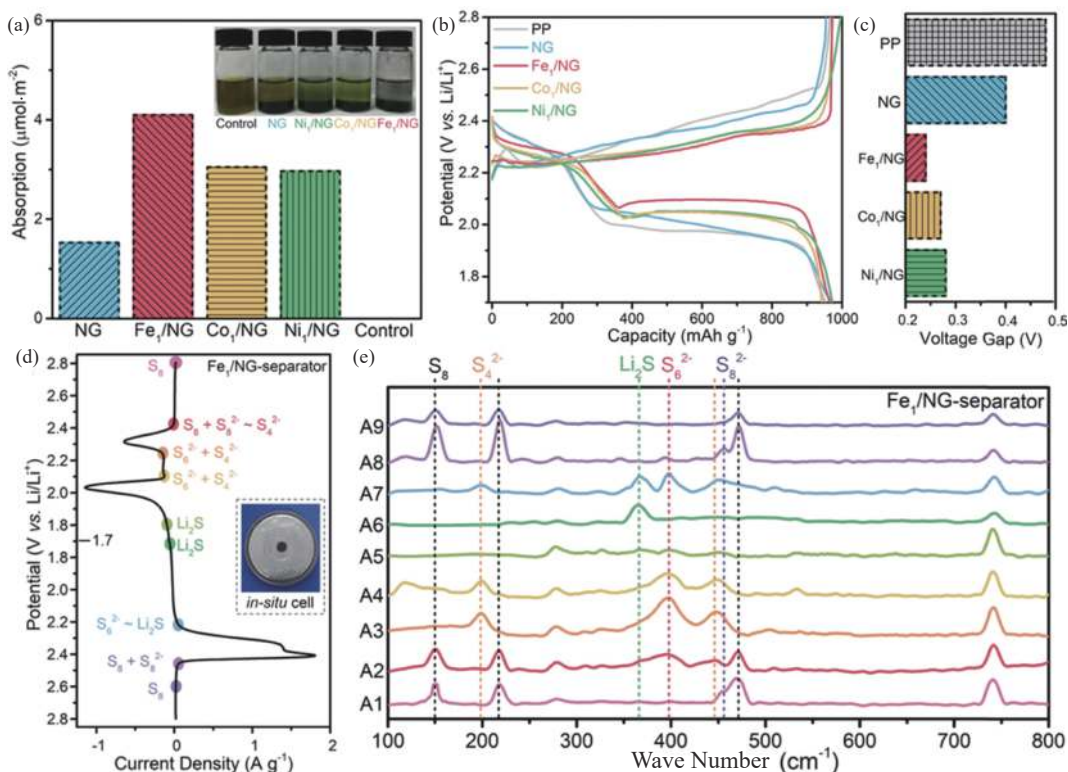


图1 (a) 不同材料对 Li_2S_6 吸附的电化学滴定结果(附图: 12 h后 Li_2S_6 溶液的数码照片); (b) 0.5 C下的Li-S电池充放电曲线; (c) $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时不同隔膜的锂硫电池电压间隙; (d) 使用PP隔膜或FeSA隔膜的锂电池循环伏安(CV)曲线(附图: 原位拉曼电池的数码照片); (e) 在(d)中不同电压下, Fe/NG修饰的锂硫电池的原位拉曼光谱^[5]

Fig.1 (a) Electrochemical titrations of the Li_2S_6 adsorption on different material (Inset: digital photo of the Li_2S_6 solution after 12 h); (b) Charge-discharge curves of the Li-S batteries at 0.5 C; (c) Voltage gaps of the Li-S batteries with various separators at $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) Cyclic voltammetry (CV) profiles of the Li-S cell with the PP separator or the FeSA-modified separator (Inset: digital photo of the in situ Raman cell); (e) In situ Raman spectra of the Li-S cell with the Fe/NG-modified separator at different voltages as indicated in (d) ^[5]

spectrophotometry, UV-vis) 测试结果表明, 具有 Fe-N_3 配位结构的SAC对 Li_2S_6 的吸附性能优于 Fe-N_4 配位结构的SAC (见图2 (a))。电催化性能测试结果表明, $\text{Fe-N}_5\text{-C}$ 材料表现出明显优于 $\text{Fe-N}_4\text{-C}$ 材料的电流响应和氧化还原电势差 (见图2 (b)); 过饱和的 $\text{Fe-N}_5\text{-C}$ 活性位点可以更有效地降低 PS_s 转化和 Li_2S 成核的能垒 (见图2 (c)), 从而加速电化学反应的动力学。另外, Li_2S 到 PS_s 的氧化过程中, $\text{Fe-N}_5\text{-C}$ 的线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 曲线显示出 -0.49 V 的最低起始电位和最高的电流响应 (见图2 (d)), 表明其对固体 Li_2S 到 PS_s 的反应动力学具有更优的催化作用。

2.2 配位原子种类的影响

目前, 绝大多数的SACs是通过载体上的N原子与金属原子配位的。通过改变金属配位原子, 例如, 用B, C, O, S, P原子替换N, 可调节金属原子的电荷分布, 从而改变活性金属中心的电化学性质, 进而影响催化性能。

Sun等^[57]构建了多孔氮掺杂碳负载的 $\text{FeSA-N}_x\text{@PNC}$ 和多孔氮磷共掺杂碳负载的 FeSA-PN@PNC , 其中 FeSA-PN@PNC 的配位结构为 FeN_3P_1 。DFT计算结果表明, FeN_3P_1 的d波段中心高于 FeN_4 。较高的d波段中心有利于提高反键轨道能量, 从而导致更强的 PS_s 亲和性和更高的催化活性。 $\text{FeSA-N}_x\text{@PNC}$ 表面对 Li_2S 和 Li_2S_6 的结合能分别为 -2.19 eV 和 -1.16 eV , 而 FeSA-PN@PNC 表面的结合能则急剧增加到 -2.58 eV 和 -1.49 eV , 表明 FeSA-PN@PNC 对 Li_2S_x 的锚定能力更强。另外, 基于 FeSA-PN@PNC 和 $\text{FeSA-N}_x\text{@PNC}$ 计算得到的 Li_2S 分解的能垒分别为 1.52 eV 和 1.64 eV , 说明 FeSA-PN@PNC 使 Li_2S 分解能垒降低, 从而有利于硫氧化反应的动力学。以上结果表明, 用1个P原子取代 FeN_4 配位体系中的一个N原子有利于增强对硫物种的吸附, 并促进硫物种之间氧化还原反应的动力学。

Zhang等^[65]构建了 Mo-N_3 、 $\text{Mo-N}_2\text{C}_1$ 和 $\text{Mo-N}_1\text{C}_2$ 三种SACs。 Mo-N_3 结构d波段中心离费米能级最近, $\text{Mo-N}_1\text{C}_2$ 结构中d波段中心离费米能级最远 (见图3 (a)~(c))。

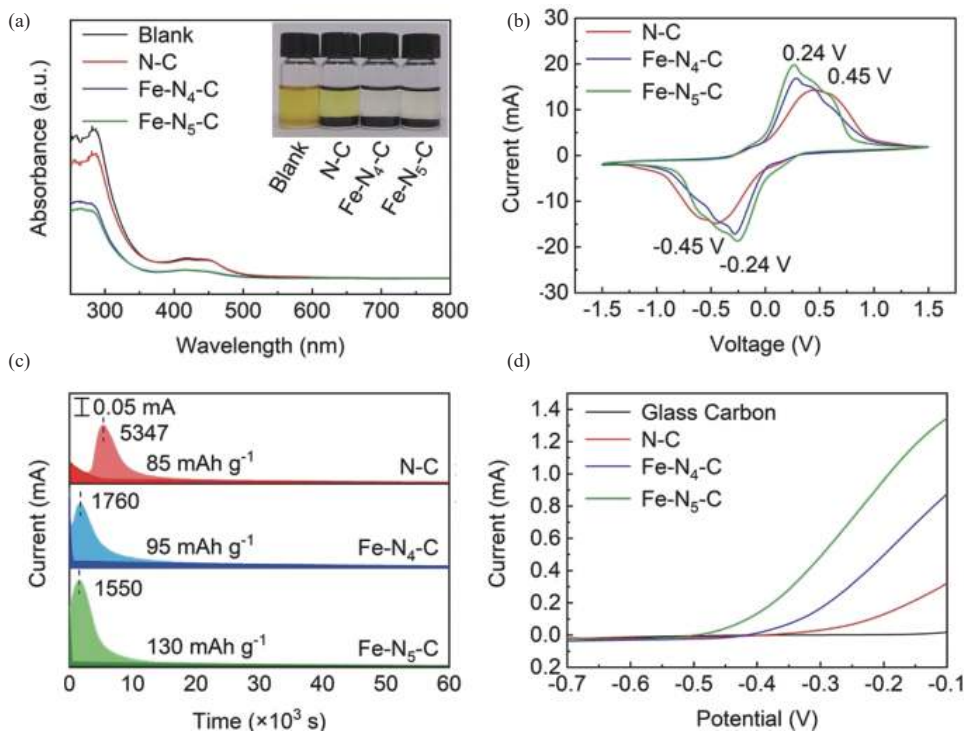


图2 (a) N-C、Fe-N₄-C、Fe-N₅-C材料吸附Li₂S₆实验的溶液紫外可见光谱(附图:Li₂S₆吸附试验的数码照片);(b)不同电极的Li₂S₆对称电池的CV曲线;(c)N-C、Fe-N₄-C和Fe-N₅-C的Li₂S沉积曲线;(d)N-C、Fe-N₄-C和Fe-N₅-C的Li₂S氧化LSV曲线^[56]

Fig.2 (a) UV-vis spectra of Li₂S₆ solution soaked by N-C, Fe-N₄-C, and Fe-N₅-C (Inset: digital photographs of Li₂S₆ adsorption test); (b) CV curves of Li₂S₆ symmetric cells with different electrodes; (c) Li₂S precipitation profiles of N-C, Fe-N₄-C, and Fe-N₅-C; (d) LSV curves of Li₂S oxidization of N-C, Fe-N₄-C, and Fe-N₅-C^[56]

作者认为,Mo-N₃结构对PSs的强吸附作用可能导致被吸附的PSs难以解吸,催化剂快速钝化,从而降低活性硫的利用率,而Mo-N₁C₂结构对PSs的吸附能力最弱,可能导致催化剂无法有效捕获PSs;Mo-N₂C₁结构可优化Mo与PSs之间的吸附和催化转化作用。吸附和电化学性能实验结果表明,Mo-N₂C₁实现了在电化学反应循环过程中对PSs的吸脱附以及转化。通过Mo K-edge X射线吸收光谱(X-ray Adsorption Spectroscopy, XAS)表征Mo-N₂C₁在充放电循环前后的演化过程,发现原始样品和充电样品的光谱形状有很好的重叠(见图3(d)),表明Mo-N₂C₁具有很好的催化稳定性。

Wu和Zhang等^[58]构建了硼、氮共配位铁SAC(SAFe@BCN)。在非对称电子结构N₂-Fe-B₂中,氮原子作为电子受体,硼原子作为电子供体,氮原子更容易从硼原子处得到电子,使金属中心铁原子保留3d电子。因此,N原子被B原子部分取代有利于金属原子周围的电子离域分布,从而增强对PSs的亲合力,加速PSs转化过程中的电荷转移。原位拉曼光谱实验结果显示,在放电过程中使用BCN材料的电池可明显检测到PSs产物,而使用SAFe@BCN材料的电池中无明显的PSs信号(见图3(e)~(f)),证实了该SAC

对硫物种的强亲和力及其对硫还原过程的高电催化活性。

3 催化剂载体的影响

3.1 碳材料作为SACs的载体

SACs与载体中的杂原子通过键合分布于载体表面。因此,催化剂载体的属性(如杂原子浓度及种类)会对金属的锚定和活性中心的电子特性产生影响。另一方面,在锂硫电池的应用中,催化剂载体难免会与PSs接触,载体的属性(如与PSs的亲合性)亦会对“穿梭效应”产生影响。锂硫电池中硫和硫化锂固有的导电性差的问题导致了电池反应动力学缓慢、硫利用率低等问题。碳材料优异的导电性使其成为SACs载体的理想材料。丰富多样的碳材料为SACs载体材料的选择提供了广阔的空间。

根据碳材料的结构形貌可将其划分为零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)、和三维(3D)材料。目前,研究者们报道过多种形貌的碳材料作为锂硫电池用SACs的载体。Liu等^[52]以经典的MOF材料ZIF-8为前驱体,制备了负载FeSA的氮碳纳米笼材料,并将其用作硫正极载体。纳米笼丰富的多孔结构和极性位点有效抑制了PSs的穿梭效应,同时分散均匀的

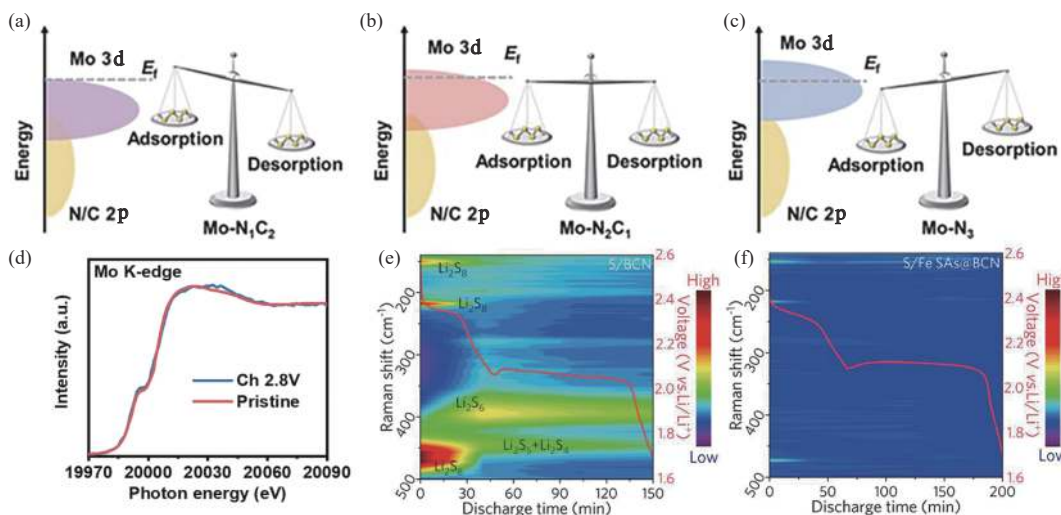


图3 (a)~(c) 不同结构的d波段中心位置与PSs吸附-解吸能力关系示意图; (d) 循环前后Mo-N₂C₁的K-edge XAS光谱^[65]; (e) 不同放电状态下S/BCN电极的原位时间分辨拉曼轮廓图; (f) 不同放电状态下的S/SAFeS@BCN电极的原位时间分辨拉曼轮廓图^[58]

Fig.3 (a)~(c) Schematic illustration of the relationship between d-band center positions and PSs adsorption-desorption capacities for different structures; (d) Mo K-edge XAS spectra of Mo-N₂C₁ before and after cycling^[65]; (e) In-situ time-resolved Raman contour plots S/BCN electrodes at different discharge states; (f) In-situ time-resolved Raman contour plots S/SAFeS@BCN electrodes at different discharge state^[58]

FeSA有效促进了电化学反应过程中硫物种之间的转化。Chen等^[71]以ZIF-7为前驱体制备了负载ZnSA的高度有序氮掺杂碳纳米管阵列作为锂硫电池的正极硫载体。规则的1D碳纳米管结构促进了在高硫负载下的电池反应的快速传质,而碳纳米管上负载的丰富的单原子活性位点有效加速了PSs的转化。Ji和Wu等^[40]将CoSA负载于氮掺杂石墨烯上,并将其用作正极硫载体。该SAC材料实现了电池在高硫负载(6.0 mg·cm⁻²)下的循环稳定性,在100次循环中每个循环的容量衰减率为0.029%。这得益于单分散钴原子可以触发PSs的表面介导反应,而Co-N-C配位中心作为双功能电催化剂,可分别在放电和充电过程中促进Li₂S的形成和分解。

Sun等^[59]使用硅藻土为模板制备了负载FeSA的3D结构氮碳材料(3DFeSA-CN),并将其用于锂硫电池正极。作者对比了3DFeSA-CN与非3D结构的负载FeSA的氮碳材料(FeSA-CN)对硫氧化还原反应的电催化作用。在Li₂S的沉积成核实验中,基于3D-FeSA-CN的电池更快达到电流峰值,意味着Li₂S的沉积和溶解更为快速。在对Li₂S₆的催化转化实验中,与FeSA-CN材料相比,3DFeSA-CN材料的电池显示出更尖锐的氧化还原峰和更小的电压极化,表明其对硫氧化还原反应有更强的催化加速作用。对比相应峰的Tafel曲线,S@3DFeSA-CN电极具有更高的斜率,表明其更有利于锂离子扩散以及硫物种之间的氧化还原反应。此外,3DFeSA-CN材料继承了硅藻土

模板独特的分层结构,具有丰富的多级孔通道。这种多级多孔结构不仅可以实现高硫负载,还可以缓解电化学循环时的体积变化。对循环后的电极进行扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)表征,结果显示,S@FeSA-CN阴极表面会产生大量硫化物和裂纹,而S@3DFeSA-CN表面相当光滑,没有明显的开裂和团聚(见图4)。

3.2 极性材料作为SACs的载体

碳材料的非极性特性导致材料与极性PSs的相互作用较弱,限制了其在循环过程中束缚和限制PSs的能力^[72]。因此,少数研究者使用了极性材料作为SACs的载体。

MXene材料,即2D过渡金属碳化物/氮化物,由于优异的电子导电性、大比表面积和结构可调性等特点在储能领域备受关^[73]。2015年,Nazar等^[74]率先将MXene材料应用于锂硫电池阴极。此后,多种MXenes材料开始应用在锂硫电池领域^[75-78]。Yang等^[63]将单原子Zn引入到MXene材料Ti₃AlC₂中,制备了SAZn-MXene层状材料。通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)图像(见图5(a))揭示了MXene纳米片上高度分散的亮点(Zn原子)。在PSs吸附实验中,SA-Zn-MXene呈现出优异的吸附性能(见图5(b)),这得益于SA-Zn-MXene与PSs之间的高结合能。CV曲线的对比显示,与MXene相比,SA-Zn-MXene可以实现更

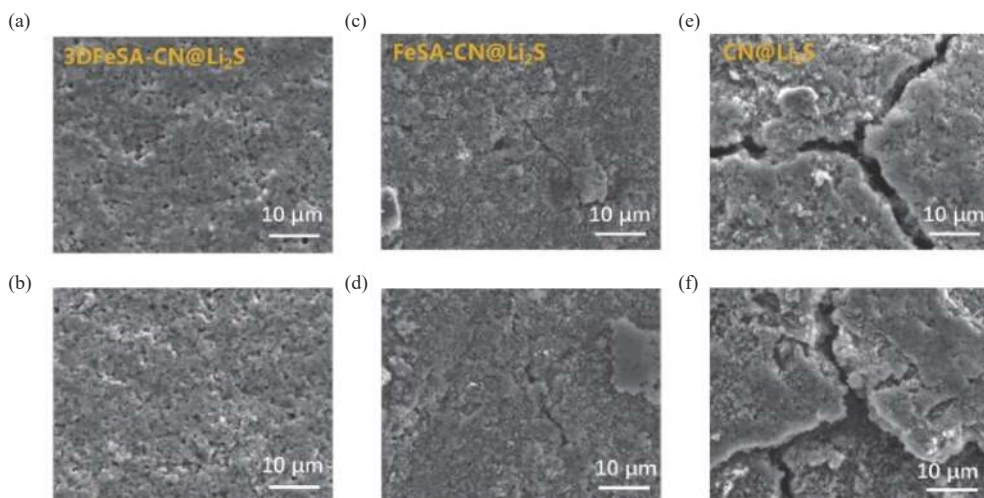


图4 0.2 C下循环200次后电极表面的扫描电镜图像: (a)~(b) S@3DFeSA-CN; (c)~(d) S@FeSA-CN; (e)~(f) S@CN^[59]

Fig.4 SEM images of the electrode surface after 200 cycles at 0.2 C: (a)~(b) S@3DFeSA-CN; (c)~(d) S@FeSA-CN; (e)~(f) S@CN^[59]

高的电流密度 (见图5 (c)), 表明SA-Zn-MXene可以更有效地加速PSs的转化反应动力学。进一步的DFT计算表明, SA-Zn-MXene可大幅度降低限速步骤的能量势垒 (Li_2S_2 到 Li_2S) (见图5 (d))。因此, SA-Zn-MXene不仅可以有效吸附PSs, 还可以促进硫物种之间转化反应的动力学, 从而实现锂硫电池出色的电化学性能。

金属硫化物由于具有优良的机械性能、热稳定性以及丰富的边缘活性位点, 在电催化领域得到了广泛关注^[79]。Xu和Mai等^[62]将单原子Ni引入到层状 MoS_2 材料中, 并将制得的SAC (SANi-MoS_2) 用于锂硫电池的隔膜修饰。多种表征结果证明Ni单原子被成功引入并均匀分布在 MoS_2 结构中 (见图6 (a)~(c))。CV测试结果表明, 相比 MoS_2 @PP和PP隔膜组装的电池, SANi-MoS_2 @PP隔膜组装的电池的还原电位更接近PSs标准还原电位, 验证了 SANi-MoS_2 材料对PSs还原反应的促进作用。对于 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 和PSs之间转变的氧化还原反应过程, SANi-MoS_2 @PP隔膜的Tafel斜率比其他两种隔膜的Tafel斜率都低。此外, 在 Li_2S_6 对称电池的催化性能测试中, SANi-MoS_2 @PP隔膜组装的电池响应电流最大。以上结果均证明 SANi-MoS_2 材料有助于提高硫物种之间的转化反应动力学。使用该材料修饰的锂硫电池隔膜实现了优异的电化学性能: 在2 C的测试倍率下400次循环的每圈容量衰减率为0.01%; 硫负载为 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电池在0.2 C下循环50次后仍保持 $5.9 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的容量。

4 多催化活性中心的协同

受当前SACs合成技术的限制, 载体材料上金属

原子的比例非常低^[80] (通常质量分数小于10%), 这无疑会影响催化剂的活性。为了提高活性中心的数目, 研究者们尝试通过多催化活性中心协同作用来提高SACs的催化性能。

Pan和Wu等^[64]在氮掺杂多孔碳纳米片接枝的碳纳米管上同时引入了Co纳米颗粒和单原子Zn (Co/SA-Zn@N-C/CNTs), 并与单独引入Co纳米颗粒 (Co@N-C/CNTs) 和单独引入单原子Zn的材料 (SA-Zn@N-C) 做了催化活性对比。通过组装 Li_2S_6 对称电池进行CV测试以评价材料对PSs的催化效果。 Co/SA-Zn@N-C/CNTs 电极在0.404 V (A峰: Li_2S_6 的还原)、0.031 V (B峰: $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 氧化)、0.309 V (C峰: Li_2S_6 氧化为S) 和0.022 V (D峰: S还原为 Li_2S_6) 处显示出4个明显的氧化还原峰 (见图7 (a)~(d)); Co@N-C/CNTs 和 SA-Zn@N-C 可以观察到4个峰, 但峰的电流密度较低; 氮掺杂碳材料 (N-C) 只显示2个峰。这说明在 Co/SA-Zn@N-C/CNTs 复合材料中原子分散的 Zn-N_4 和Co纳米颗粒的协同作用可以显著加速PSs的电化学转化。恒电位 Li_2S 成核测试结果表明, Co/SA-Zn@N-C/CNTs 使 Li_2S 沉淀的累积容量高达 $302.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图7 (e)~(h)), 远远大于 Co@N-C/CNTs ($263.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 SA-Zn@N-C ($223.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和N-C ($156.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 进一步证明 Co/SA-Zn@N-C/CNTs 对 Li_2S 沉淀的催化活性最好。DFT计算结果表明, Co/SA-Zn@N-C/CNTs 中钴纳米粒子和 Zn-N_4 的耦合会诱导出最佳的电子结构, 能有效提高催化转化反应的能力, 尤其是 Li_2S 的形成和分解的能力。

Xu和Mai等^[51]将Fe-Co双金属引入碳纳米球构造

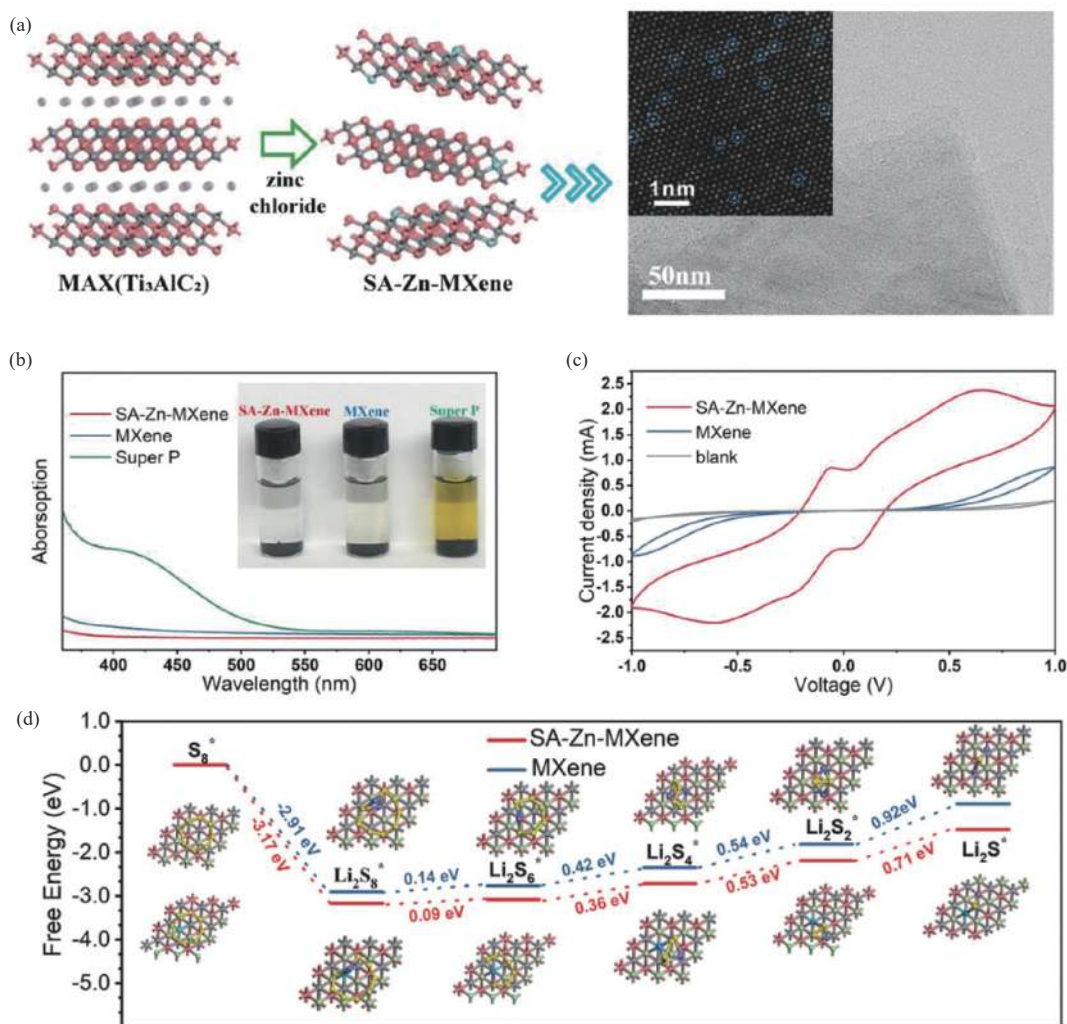


图5 (a) 单原子锌引入MXene的制备简图(右图是SA-Zn-MXene经像差校正后的HAADF-STEM图像); (b) SA-Zn-MXene、MXene和super P的紫外/可见光谱和视觉吸附测试; (c) SA-Zn-MXene、MXene和super P的 Li_2S_6 对称电池的CV曲线; (d) 多硫化锂在SA-Zn-MXene和MXene上的吉布斯自由能谱^[63]

Fig.5 (a) The illustration of the fabrication of single atom zinc implanted MXene (SA-Zn-MXene) (the right figures in (a) are the aberration-corrected HAADF-STEM images of SA-Zn-MXene); (b) Visual adsorption tests of SA-Zn-MXene, MXene, and super P with their corresponding UV/vis spectra; (c) CVs of Li_2S_6 symmetric cells of SA-Zn-MXene, MXene, and Al foil; (d) The Gibbs free energy profiles of lithium polysulfides on SA-Zn-MXene and MXene^[63]

了负载Fe-Co双金属的SAC (Fe-CoNC)。Li₂S成核试验中, Fe-CoNC复合电极电池的响应电流峰值时间(1 891 s)早于其他复合电极电池的响应电流峰值(FeNC (2 626 s), CoNC (2 838 s), NC (3 158 s)), 且成核容量更高(Fe-CoNC为409 mAh·g⁻¹, 高于FeNC (195 mAh·g⁻¹), CoNC (190 mAh·g⁻¹) 和NC (183 mAh·g⁻¹)). 这表明Fe-CoNC可以更好地改善Li₂S成核动力学, 促进Li-S电池的液固反应。另一方面, 在Li₂S溶解实验中, Fe-CoNC的溶解容量(1 246 mAh·g⁻¹) 高于CoNC (1 174 mAh·g⁻¹), FeNC (780 mAh·g⁻¹) 和NC (674 mAh·g⁻¹), 表明Fe-CoNC对Li₂S去核化具有更高的催化活性。此外, 单独对比Co-NC与Fe-NC材料的成核容量、响应电流以及溶解容量, 结果表明

FeNC更有利于Li₂S成核, 而CoNC更倾向于催化Li₂S的溶解。以上结果证明了Fe-Co双单原子的协同效应, 即Fe单原子更有利于Li₂S成核, 而Co单原子加速Li₂S分解, 从而改善Li-S电池的双向氧化还原反应动力学。

Zhao等^[46]将极性ZnS纳米颗粒和Co-N-C结构的SAC嵌入到高度定向的大孔导电框架中构建了双端结合(Double-end Binding, DEB)位点的催化剂(3d-omsh/ZnS/Co-N-C)并将其用作正极硫载体。DFT计算结果表明, 由于Co-N-C SAC和极性ZnS的协同作用, 该DEB材料与PSs的结合强度都高于单端结合(Single-end Binding, SEB)位点材料, 这有利于抑制PSs的穿梭。原位高能X射线衍射(High Energy X-ray

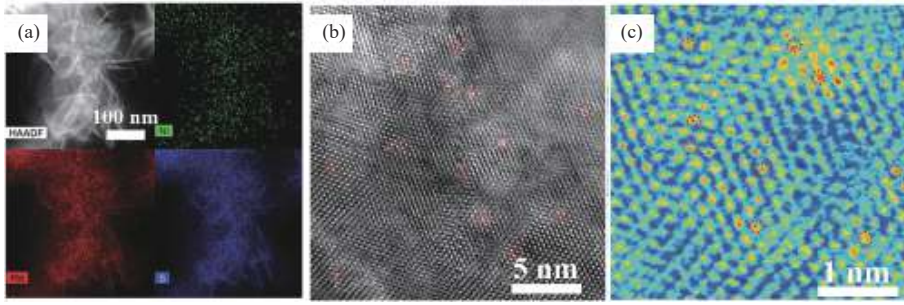


图6 (a) Ni-MoS₂纳米片的HAADF-STEM图像及其对应的EDS图谱;(b) Ni-MoS₂纳米片的原子分辨率图像;(c) Ni-MoS₂纳米片的傅里叶变换后的原子分辨率图像^[62]

Fig.6 (a) HAADF-STEM image of Ni-MoS₂ nanosheets, and its corresponding EDS mapping; (b) Atomic resolution picture of the Ni-MoS₂ nanosheets and (c) related FFT-filtered atomic resolution image^[62]

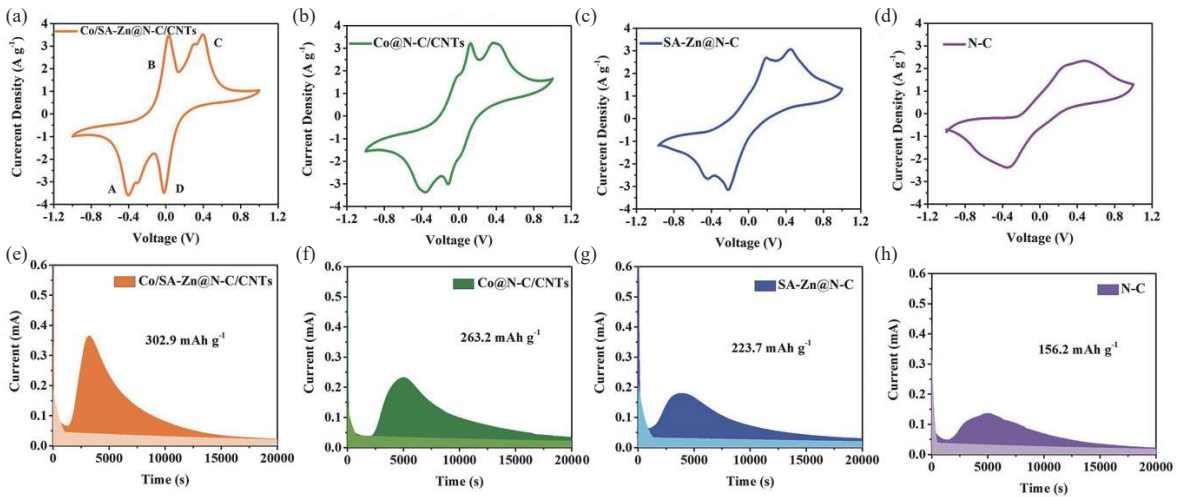


图7 (a) Co/SA-Zn@N-C/CNTs、(b) Co@N-C/CNTs、(c) S@SA-Zn@N-C和(d) S@N-C在-1 V~1 V扫描速率为0.1 mV·s⁻¹时对称电池的CV曲线, Li₂S₈作为阴极电解质;(e) Co/SA-Zn@N-C/CNTs、(f) Co@N-C/CNTs、(g) SA-Zn@N-C和(h) N-C在2.05 V下的恒电位放电曲线^[64]

Fig.7 CV curves of symmetric cells for (a) Co/SA-Zn@N-C/CNTs, (b) Co@N-C/CNTs, (c) S@SA-Zn@N-C and (d) S@N-C from -1 to 1 V at a scan rate of 0.1 mV·s⁻¹. Potentiostatic discharge profiles at 2.05 V with Li₂S₈ catholyte of (e) Co/SA-Zn@N-C/CNTs, (f) Co@N-C/CNTs, (g) SA-Zn@N-C and (h) N-C^[64]

Diffraction, HEXRD) 表征显示 (见图8 (a)), DEB位点能促进固体Li₂S₂和液体PSs之间的快速有效转化。对以1 C的倍率循环100次后的电池S阴极进行S-二次离子的飞行时间二次离子质谱 (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 测试, 结果表明(见图8 (b)~(c)), 循环后的科琴黑 (Ketjen Black, KB) /S和3d-omsh/纯碳/S阴极表现出的PSs穿梭引起的S迁移层强度最高, 而3d-omsh/ZnS/S材料和3d-omsh/Co-N-C/S材料的S迁移层强度峰值变弱, 3d-omsh/ZnS/Co-N-C/S材料没有观察S迁移层, 证实了DEB位点在固定PSs方面的有效性。对循环后的锂金属进行ToF-SIMS分析, 结果显示(见图8 (d)), 在使用KB和未负载ZnS和SACo的三维材料做正极的电池中鉴定出S迁移层, 表明有严重的穿梭效应和锂金属腐蚀; 使用SEB位点的材料时, 循环后锂金属阳极

表面S元素的强度变弱但仍然可见, 而在使用DEB位点的材料时, 只有非常微弱的S信号可以在循环后锂金属阳极的表面上找到, 证明DEB位点配置策略在抑制PSs穿梭上的有效性。

5 总结与展望

本文对近年来SACs在锂硫电池中的应用进行了综述。以影响催化剂性能的几个主要关键参数为主线, 分别从催化剂的金属活性中心、配位环境、载体属性、催化协同几个方面分类讨论总结了近年来的研究进展。总的来说, 目前, SACs在锂硫电池中的应用研究工作还比较有限, 该研究方向还有广阔的研究空间和潜力。结合已有的研究结果, 作者认为, 未来锂硫电池用SACs的研究可侧重在以下几个方面:

(1) 催化活性中心。SACs的电催化性能与金属原

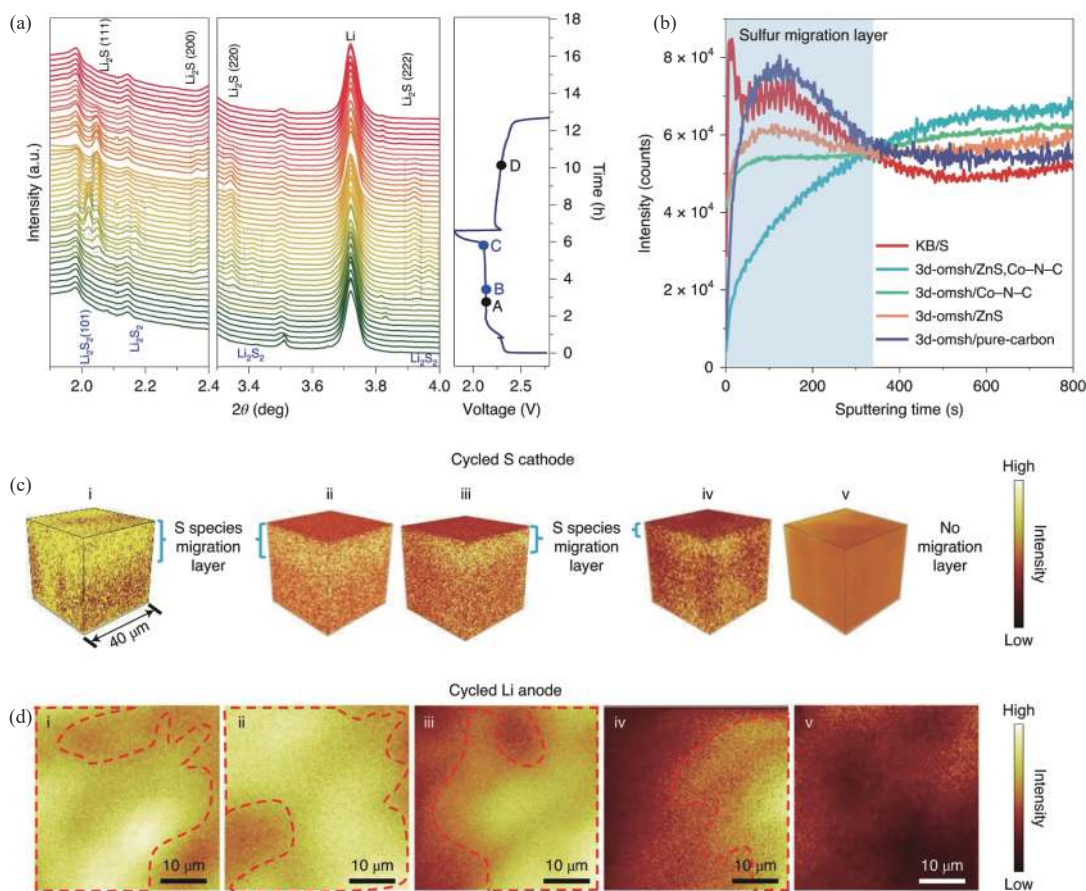


图8 (a) 3d-omsh/ZnS, Co-N-C/S阴极在0.1 C下的充放电曲线和相应的原位HEXRD图; (b) 在1 C循环100次后S-二次离子的ToF-SIMS深度分布图; (c) 在1.0 C循环100次后的S-二次离子的ToF-SIMS深度分布的3D渲染图: (i) KB/S, (ii) 3D-omsh/纯碳/S, (iii) 3D-omsh/ZnS/S, (iv) 3D-omsh/Co-N-C/S和(v) 3D-omsh/ZnS, Co-N-C/S阴极; (d) 在循环的Li金属阳极表面的ToF-SIMS S-元素映射图: (i) Li-KB/S, (ii) Li-3D-omsh/纯碳/S, (iii) Li-3D-omsh/ZnS/S, (iv) Li-3d-omsh/Co-N-C/S和(v) 在1 C下100个周期后的Li-3d-omsh/ZnS, Co-N-C/S电池^[46]

Fig. 8 (a) Charge/discharge curve of the 3d-omsh/ZnS, Co-N-C/S cathode at 0.1 C and the corresponding in situ HEXRD patterns; (b) ~ (c) ToF-SIMS depth profiles and 3D rendering of S-secondary ion distribution of cycled: (i) KB/S, (ii) 3d-omsh/pure carbon/S, (iii) 3d-omsh/ZnS/S, (iv) 3d-omsh/Co-N-C/S and (v) 3d-omsh/ZnS, Co-N-C/S cathodes after 100 cycles at 1 C; (d) ToF-SIMS S-element mappings on the surface of cycled Li metal anode of: (i) Li-KB/S, (ii) Li-3d-omsh/pure-carbon/S, (iii) Li-3d-omsh/ZnS/S, (iv) Li-3d-omsh/Co-N-C/S and (v) Li-3d-omsh/ZnS, Co-N-C/S cells after 100 cycles at 1 C^[46]

子的种类及其配位环境密切相关。目前涉及到的金属原子种类很少,主要是第四周期的过渡金属,如Fe、Ni、Co、Mn、V。未来在金属原子的选择上还有很多空间。另一方面,除了利用当前研究最多的N原子来配位键合金属原子外,其他杂原子如B、O、P、S等可尝试作为金属配位的杂原子,调节金属的配位环境,从而调节催化性能。

(2) SACs的载体属性(如形貌、比表面积、导电性、溶解性等)对催化剂的性能具有显著影响。考虑到硫及其放电产物的绝缘性,碳材料目前是构建SACs的首选载体。少量的极性载体,如MXenes和金属硫化物,也被证明是出色的SACs载体材料。结合实际需求,选择和设计制备具有特定属性的SACs载体材料是很有必要和意义的。

(3) 受限于单原子催化剂的制备技术,SACs中的金属载量很低,这将大大限制催化剂的性能。如何在保持原子级分散的前提下提高金属载量依然是未来努力的重点。另外,引入已有的其他类型的催化剂(如异质结、量子点等)与SACs协同作用也是提升催化性能的方案之一。

(4) 硫物种之间的氧化还原反应是多种中间产物的双向转化。目前,SACs与硫物种之间的催化作用机理仍然不清晰。结合先进的原位表征技术监测SACs与硫物种之间的相互作用,有助于揭示SACs及其催化性能之间的构效关系,探索详细机理,对进一步有针对性地构建SACs材料具有重要意义。

(5) 目前SACs的研究大部分处在基础研究阶段,如在半电池中研究其对锂硫电池的容量和寿命的提

升作用。顺应商业化要求,要研发低成本、高硫负载量、贫电解液条件下的高性能锂硫全电池,还有很长的路要走。

参考文献:

- [1] CHENG M, YAN R, YANG Z, *et al.* Polysulfide catalytic materials for fast-kinetic metal-sulfur batteries: principles and active centers [J]. *Advanced Science*, 2021, 9(2): 2102217.
- [2] YANG Y, YANG H, WANG X, *et al.* Multivalent metal-sulfur batteries for green and cost-effective energy storage: current status and challenges [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 144-165.
- [3] LI T, BAI X, GULZAR U, *et al.* A comprehensive understanding of lithium-sulfur battery technology [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1901730.
- [4] ZHOU L, DANILOV D L, EICHEL R A, *et al.* Host materials anchoring polysulfides in Li-S batteries reviewed [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(15): 2001304.
- [5] WU Q, ZHOU X, XU J, *et al.* Carbon-based derivatives from metal-organic frameworks as cathode hosts for Li-S batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 38: 94-113.
- [6] OULD E T, KAMZABEK D, CHAKRABORTY D, *et al.* Lithium-sulfur batteries: state of the art and future directions [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(5): 1783-1814.
- [7] CHEN H, WU Z, ZHENG M, *et al.* Catalytic materials for lithium-sulfur batteries: mechanisms, design strategies and future perspective [J]. *Materials Today*, 2022, 52: 364-388.
- [8] AL S H, BABU G, V. RAO C, *et al.* Electrocatalytic polysulfide traps for controlling redox shuttle process of Li-S batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(36): 11542-11545.
- [9] XIAO R, CHEN K, ZHANG X, *et al.* Single-atom catalysts for metal-sulfur batteries: current progress and future perspectives [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 452-466.
- [10] XU H, JIANG Q, ZHANG B, *et al.* Integrating conductivity, immobility, and catalytic ability into high-N carbon/graphene sheets as an effective sulfur host [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): e1906357.
- [11] YUAN H, ZHANG W, WANG J G, *et al.* Facilitation of sulfur evolution reaction by pyridinic nitrogen doped carbon nanoflakes for highly-stable lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 1-9.
- [12] ZHAO G, KAO C W, GU Z, *et al.* Surface defect engineering of a bimetallic oxide precatalyst enables kinetics-enhanced lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49680-49688.
- [13] LIU Z, LIAN R, WU Z, *et al.* Ordered dual-channel carbon embedded with molybdenum nitride catalytically induced high-performance lithium-sulfur battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134163.
- [14] HUANG Z, ZHU Y, KONG Y, *et al.* Efficient synergism of chemisorption and wackenroder reaction via heterostructured La₂O₃-Ti₃C₂T_x-embedded carbon nanofiber for high-energy lithium-sulfur pouch cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2303422.
- [15] CHEN P, WANG T, TANG F, *et al.* Elaborate interface design of CoS₂/Fe₇S₈/NG heterojunctions modified on a polypropylene separator for efficient lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136990.
- [16] DONG X, LIU X, SHEN P K, *et al.* Phase evolution of VC-VO heterogeneous particles to facilitate sulfur species conversion in Li-S batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(3): 2210987.
- [17] WANG S, FENG S, LIANG J, *et al.* Insight into MoS₂-MoN heterostructure to accelerate polysulfide conversion toward high-energy-density lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(11): 2003314.
- [18] ZHOU X, CUI Y, HUANG X, *et al.* Interface engineering of Fe₃Se₄/FeSe heterostructures encapsulated in MXene for boosting LiPS conversion and inhibiting shuttle effect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141139.
- [19] QIAO B, WANG A, YANG X, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [20] PEI A, XIE R, ZHANG Y, *et al.* Effective electronic tuning of Pt single atoms via heterogeneous atomic coordination of (Co, Ni) (OH)₂ for efficient hydrogen evolution [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 1035-1048.
- [21] AGGARWAL P, SARKAR D, AWASTHI K, *et al.* Functional role of single-atom catalysts in electrocatalytic hydrogen evolution: current developments and future challenges [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 452: 214289.
- [22] CHEN Y, DING R, LI J, *et al.* Highly active atomically dispersed platinum-based electrocatalyst for hydrogen evolution reaction achieved by defect anchoring strategy [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2022, 301: 120830.
- [23] ZHANG R, LIU W, ZHANG F M, *et al.* COF-C4N nanosheets with uniformly anchored single metal sites for electrocatalytic OER: from theoretical screening to target synthesis [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2023, 325: 122366.
- [24] KIM C, MIN H, KIM J, *et al.* Boosting electrochemical methane conversion by oxygen evolution reactions on Fe-N-C single atom catalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(7): 3158-3165.
- [25] LIU Y, ZHANG S, JIAO C, *et al.* Axial phosphate coordination in Co single atoms boosts electrochemical oxygen evolution [J]. *Advanced Science*, 2022, 10(5): 2206107.
- [26] LV C, HUANG K, FAN Y, *et al.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide in confined microspace utilizing single nickel atom decorated nitrogen-doped carbon nanospheres [J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108384.

- [27] ZHU M N, JIANG H, ZHANG B W, *et al.* Nanosecond laser confined bismuth moiety with tunable structures on graphene for carbon dioxide reduction [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(9): 8705-8716.
- [28] CAO S, WEI S, WEI X, *et al.* Can N, S cocoordination promote single atom catalyst performance in CO₂RR? Fe-N₂S₂ porphyrin versus Fe-N₄ porphyrin [J]. *Small*, 2021, 17(29): 2100949.
- [29] LIU Z, ZHOU L, GE Q, *et al.* Atomic iron catalysis of polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19311-19317.
- [30] SHI H, REN X, LU J, *et al.* Dual-functional atomic zinc decorated hollow carbon nanoreactors for kinetically accelerated polysulfides conversion and dendrite free lithium sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(39): 2002271.
- [31] SHAO Q, XU L, GUO D, *et al.* Atomic level design of single iron atom embedded mesoporous hollow carbon spheres as multi-effect nanoreactors for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23772-23783.
- [32] MA C, ZHANG Y, FENG Y, *et al.* Engineering Fe-N coordination structures for fast redox conversion in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(30): 2100171.
- [33] WANG P, XI B, ZHANG Z, *et al.* Atomic tungsten on graphene with unique coordination enabling kinetically boosted lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(28): 15563-15571.
- [34] SHI Z, WANG L, XU H, *et al.* A soluble single atom catalyst promotes lithium polysulfide conversion in lithium sulfur batteries [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(80): 12056-12059.
- [35] ZHANG K, CHEN Z, NING R, *et al.* Single-atom coated separator for robust lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25147-25154.
- [36] ZHOU G, ZHAO S, WANG T, *et al.* Theoretical calculation guided design of single-atom catalysts toward fast kinetic and long-life Li-S batteries [J]. *Nano Letters*, 2019, 20(2): 1252-1261.
- [37] LIU Y, WEI Z, ZHONG B, *et al.* O-, N-coordinated single Mn atoms accelerating polysulfides transformation in lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 12-18.
- [38] YU S, SUN Y, SONG L, *et al.* Vanadium atom modulated electrocatalyst for accelerated Li-S chemistry [J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106414.
- [39] WU J, CHEN J, HUANG Y, *et al.* Cobalt atoms dispersed on hierarchical carbon nitride support as the cathode electrocatalyst for high-performance lithium-polysulfide batteries [J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(24): 1875-1880.
- [40] DU Z, CHEN X, HU W, *et al.* Cobalt in nitrogen-doped graphene as single-atom catalyst for high-sulfur content lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3977-3985.
- [41] LI Y, CHEN G, MOU J, *et al.* Cobalt single atoms supported on N-doped carbon as an active and resilient sulfur host for lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 196-204.
- [42] WANG J, JIA L, DUAN S, *et al.* Single atomic cobalt catalyst significantly accelerates lithium ion diffusion in high mass loading Li₂S cathode [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 375-382.
- [43] WANG X, SUN J, LI T, *et al.* Folic acid self-assembly synthesis of ultrathin N-doped carbon nanosheets with single-atom metal catalysts [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 409-416.
- [44] MENG X, LIU X, FAN X, *et al.* Single-atom catalyst aggregates: size-matching is critical to electrocatalytic performance in sulfur cathodes [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(3): 2103773.
- [45] LI Y, WU J, ZHANG B, *et al.* Fast conversion and controlled deposition of lithium (poly) sulfides in lithium-sulfur batteries using high-loading cobalt single atoms [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 250-259.
- [46] ZHAO C, XU G L, YU Z, *et al.* A high-energy and long-cycling lithium-sulfur pouch cell via a macroporous catalytic cathode with double-end binding sites [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 16(2): 166-173.
- [47] LI B Q, KONG L, ZHAO C X, *et al.* Expediting redox kinetics of sulfur species by atomic-scale electrocatalysts in lithium-sulfur batteries [J]. *InfoMat*, 2019, 1(4): 533-541.
- [48] LI Y, LIN S, WANG D, *et al.* Single atom array mimic on ultrathin MOF nanosheets boosts the safety and life of lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1906722.
- [49] XIE J, LI B Q, PENG H J, *et al.* Implanting atomic cobalt within mesoporous carbon toward highly stable lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(43): 1903813.
- [50] LI Y, ZHOU P, LI H, *et al.* A freestanding flexible single-atom cobalt-based multifunctional interlayer toward reversible and durable lithium-sulfur batteries [J]. *Small Methods*, 2020, 4(3): 1900701.
- [51] DONG C, ZHOU C, WU M, *et al.* Boosting bi-directional redox of sulfur with dual metal single atom pairs in carbon spheres toward high-rate and long-cycling lithium-sulfur battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(30): 2301505.
- [52] WANG C, SONG H, YU C, *et al.* Iron single-atom catalyst anchored on nitrogen-rich MOF-derived carbon nanocage to accelerate polysulfide redox conversion for lithium sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 3421-3430.
- [53] LIU Z, ZHOU L, GE Q, *et al.* Atomic iron catalysis of polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Appl*

- Mater Interfaces*, 2018, 10(23): 19311-19317.
- [54] WANG J, JIA L, ZHONG J, *et al.* Single-atom catalyst boosts electrochemical conversion reactions in batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 246-252.
- [55] LU C, CHEN Y, YANG Y, *et al.* Single-atom catalytic materials for lean-electrolyte ultrastable lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5522-5530.
- [56] ZHANG Y, LIU J, WANG J, *et al.* Engineering oversaturated Fe-N₅ multifunctional catalytic sites for durable lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51): 26622-26629.
- [57] HUANG T, SUN Y, WU J, *et al.* Altering local chemistry of single-atom coordination boosts bidirectional polysulfide conversion of Li-S batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(39): 2203902.
- [58] LI S, LIN J, CHANG B, *et al.* Implanting single-atom N₂-Fe-B₂ catalytic sites in carbon hosts to stabilize high-loading and lean-electrolyte lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 94-104.
- [59] DING Y, CHENG Q, WU J, *et al.* Enhanced dual-directional sulfur redox via a biotemplated single-atomic Fe-N₂ mediator promises durable Li-S batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2202256.
- [60] ZHANG L, LIU D, MUHAMMAD Z, *et al.* Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(40): 1903955.
- [61] ZHANG S, AO X, HUANG J, *et al.* Isolated single-atom Ni-N₅ catalytic site in hollow porous carbon capsules for efficient lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(22): 9691-9698.
- [62] DONG C, ZHOU C, LI Y, *et al.* Ni single atoms on MoS₂ nanosheets enabling enhanced kinetics of Li-S batteries [J]. *Small*, 2022, 19(4): 2205855.
- [63] ZHANG D, WANG S, HU R, *et al.* Catalytic conversion of polysulfides on single atom zinc implanted MXene toward high-rate lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(30): 2002471.
- [64] WANG R, WU R, YAN X, *et al.* Implanting single Zn atoms coupled with metallic Co nanoparticles into porous carbon nanosheets grafted with carbon nanotubes for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(20): 2200424.
- [65] YUAN C, SONG X, ZENG P, *et al.* Precisely optimizing polysulfides adsorption and conversion by local coordination engineering for high-performance Li-S batteries [J]. *Nano Energy*, 2023, 110: 108353.
- [66] ZHANG L, BI J, LIU T, *et al.* TiN/TiC heterostructures embedded with single tungsten atoms enhance polysulfide entrapment and conversion for high-capacity lithium-sulfur battery applications [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 410-420.
- [67] CHEN Y, GAO R, JI S, *et al.* Atomic-level modulation of electronic density at cobalt single-atom sites derived from metal-organic frameworks: enhanced oxygen reduction performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(6): 3212-3221.
- [68] CHEN K, LIU K, AN P, *et al.* Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction [J]. *Nature Communication*, 2020, 11(1): 4173.
- [69] SUN T, MITCHELL S, LI J, *et al.* Design of local atomic environments in single-atom electrocatalysts for renewable energy conversions [J]. *Advanced Materials*, 2020, 33(5): 2003075.
- [70] ZENG Q W, HU R M, CHEN Z B, *et al.* Single-atom Fe and N co-doped graphene for lithium-sulfur batteries: a density functional theory study [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(9): 095620.
- [71] ZHANG X, YANG T, ZHANG Y, *et al.* Single zinc atom aggregates: synergetic interaction to boost fast polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(6): 2208470.
- [72] SEH Z W, YU J H, LI W, *et al.* Two-dimensional layered transition metal disulfides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes [J]. *Nature Communication*, 2014, 5(1): 5017.
- [73] WANG Y, GUO T, TIAN Z, *et al.* MXenes for energy harvesting [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2108560.
- [74] LIANG X, GARSUCH A, NAZAR L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(13): 3907-3911.
- [75] XIA J, GAO R, YANG Y, *et al.* Ti₃O_{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.
- [76] MAO R, ZHANG T, SHAO W, *et al.* Intermolecular adsorption-pairing synergy for accelerated polysulfide redox reactions towards lithium-sulfur battery with high stability [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 21-32.
- [77] WANG D, LI F, LIAN R, *et al.* A general atomic surface modification strategy for improving anchoring and electrocatalysis behavior of Ti₃C₂T₂ MXene in lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11078-11086.
- [78] CHEN L, SUN Y, WEI X, *et al.* Dual-functional V₂C MXene assembly in facilitating sulfur evolution kinetics and Li-ion sieving toward practical lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(26): 2300771.
- [79] SHI Y, ZHU B, GUO X, *et al.* MOF-derived metal sulfides for electrochemical energy applications [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 840-872.
- [80] ZHU C, FU S, SHI Q, *et al.* Single-atom electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 13944-13960.