



锂硫二次电池电催化

邹波波¹, 刘芯言¹, 彭翊杰^{1,2*}

1. 电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 611731;

2. 电子科技大学长三角研究院(湖州), 湖州 313001

* 联系人, E-mail: hjpeng@uestc.edu.cn

2022-01-10 收稿, 2022-03-10 修回, 2022-04-14 接受, 2022-04-21 网络版发表

国家自然科学基金(22109020, 22109082)资助

摘要 随着社会对储能系统的要求不断提高, 锂硫二次电池因其低成本、高能量密度和环境友好等优点, 近年来受到广泛关注。但是多硫化物的穿梭效应和缓慢的氧化还原过程限制了硫正极的活性物质利用率, 同时导致其快速的容量衰减, 阻碍了其实际应用。为了解决这些问题, 研究者采用“锂硫电催化”模型体系以缓解穿梭效应并促进多硫化物的转化动力学。本文系统总结了包括非均相与均相催化体系在内的锂硫电池电催化材料和模型体系的设计原理及最新研究进展, 展望了未来锂硫二次电池电催化研究的主要挑战和发展机遇。

关键词 锂硫电池, 穿梭效应, 非均相催化, 均相催化

随着人口的增长和发展的需要, 社会对能源供应及使用的要求日渐提高^[1]。面向“碳达峰”“碳中和”的时代目标, 大力发展清洁能源迫在眉睫。然而以太阳能、风能为代表的清洁能源具有时空分布不均的特点, 提高其发电比例将给现有的电网系统造成巨大冲击。发展包括新型二次电池在内的高效电化学储能器件用于“削峰填谷”将是一种有效解决手段^[2,3]。同时, 采用以电池为动力的电动汽车代替现有燃油车, 不仅能够缓解碳排放的压力, 而且电动汽车也可作为分布式储能单元实现灵活的电网调节^[4]。考虑到现有的锂离子电池技术逐渐趋近其比能量理论极限, 很难满足未来社会对储能的需求, 发展高比能和低成本的新型二次电池体系势在必行。锂硫电池因具有理论能量密度高(2600 W h kg⁻¹, 约为锂离子电池3~5倍)、成本低廉、环境友好等优点, 被认为是最具潜力的一类新型二次电池^[5,6]。

典型的锂硫电池采用金属锂作为负极, 含硫材料作为正极, 其电解质多为有机液体电解质。根据硫在正

极中分散状态的差异, 锂硫电池的反应机理通常分为两类。一类是“(准)固相”转化机制, 多采用以硫化聚丙烯腈为代表的原子/小分子硫正极^[7,8], 硫以原子或者小分子团簇的形式被限制或者化学键合在多孔碳或者高分子骨架中, 充放电过程体现为高度分散的硫与硫化锂(Li₂S)的固相转变。另一类更为普遍, 采用含单质硫的复合正极以及对中间链状多硫化锂产物(Li₂S_x, $x = 4-8$)溶解度良好的醚类电解质。固态单质硫放电过程逐渐被还原为Li₂S_x溶解于电解质中, 活性物质脱离导电基底; 进一步还原Li₂S_x生成溶解度极低的Li₂S产物, 重新沉积于导电基底之上, 呈现为典型的“溶解-沉积”多相转化机制^[6,9]。前一类机制高度依赖于原子/小分子硫的分散状态, 限制了硫含量的提升, 因此大部分研究多着眼于后一种机制。在后一种机制中, 虽然可溶性Li₂S_x作为氧化还原介体(redox mediator, RM)实现了单质硫和Li₂S两种绝缘固相之间的间接电子转移, 但由于其高溶解性, 其引入也不可避免地引发锂硫电池内部的“穿梭效应”^[5,10]。溶剂化的Li₂S_x倾向于脱离导电基底, 由于

引用格式: 邹波波, 刘芯言, 彭翊杰. 锂硫二次电池电催化. 科学通报, 2022, 67: 2906–2920

Zou B B, Liu X Y, Peng H J. Catalysis research in rechargeable lithium-sulfur batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2906–2920, doi: [10.1360/TB-2022-0050](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0050)

常用的碳基导电基底与其相互作用弱、界面电荷传递效率低,其进一步转化为沉积固相的反应速率低,使得 Li_2S_x 在电解液中累积,进而在浓度梯度和电场驱动下扩散至金属锂负极。穿梭效应一方面引发正极活性物质的迁移,造成容量损失,同时极大地改变了电极原有结构,诱导电池失稳^[9,11,12],另一方面加剧了金属锂负极的界面副反应,导致活性锂和电解液组分的不断消耗^[11,13]。这两方面的因素不利于锂硫电池实际性能的发挥,限制了其应用^[14-16]。

为了解决穿梭效应带来的系列问题,物理限域^[17-19]和化学吸附^[20-23]等方法相继被提出,分别通过增加接触面积/空间位阻和加强单位面积吸附能力的方式提升导电基底与 Li_2S_x 的相互作用。但是,物理限域和化学吸附本质上是通过吸附作用抑制穿梭效应,如果被吸附的 Li_2S_x 不能及时被转化,其抑制效果将受限于吸附位点饱和的问题,从而不利于实用化条件如高硫负载量下锂硫电池的性能提升。换言之,如果能够高效地将被吸附的 Li_2S_x 转化为不溶固相,将从根本上改变电池中参与“穿梭”的 Li_2S_x 的比例,从而改善穿梭效应引发的一系列问题。

作为化学中的基本概念,催化的目的是改变(通常是降低)化学反应的活化能(E_a),从而调控反应速率。在多种竞争反应的体系中,选择性地催化某一目标反应也能实现其路径调控的目的。在清洁能源利用方面,随着燃料电池、电解水、二氧化碳电还原等化学应用的不断发展,电催化得到了广泛的关注^[24-26]。受此启发,将电催化剂引入锂硫电池体系将是一种实现 Li_2S_x 快速转化,抑制其穿梭效应的行之有效的解决方案^[23,27,28]。自从2015年Arava课题组^[29]提出石墨烯负载贵金属Pt用作锂硫电池电催化剂以来,包括无机金属/金属化合物^[30-40]、碳基/有机化合物^[41-45]和小分子电催化剂^[46,47]等电催化模型体系相继被提出,从各个角度证实了电催化在锂硫电池性能提升方面的关键作用。目前,“锂硫电催化”这一概念已经得到了国内外同行越来越多的关注,成为锂硫电池研究的热点之一,相关产业化应用也在快速发展。同时,伴随锂硫电催化研究所发展的电化学研究手段、理论模拟方法和表征技术也深化了对锂硫电化学的进一步认识。虽然针对锂硫电池中的电催化效应目前已有一些评述^[27,28,48-51],但多着眼于催化材料的变化和差异,对于一些通用的催化剂设计原理和催化机制尚无深入的总结评述。

鉴于此,本文对目前锂硫二次电池电催化中的模

型体系设计进行综述,涵盖非均相催化体系和均相催化体系,结合目前的研究现状详细讨论锂硫电催化剂的设计思路,同时着眼于模型体系研究中采用的新方法讨论可能的催化机制,并展望电催化在突破实用化锂硫电池应用瓶颈方面的前景。根据传统催化科学定义可以将锂硫电催化体系分为非均相和均相两种:非均相体系多采用固体催化剂,相态与 Li_2S_x 溶解于液相的状态不同;与之相反,均相体系采用可溶的催化剂与 Li_2S_x 共存于液相中。鉴于两种体系在催化剂存在状态、活性位点以及催化机理方面的巨大不同(表S1),针对各自的特点,对应的催化剂设计概念也不尽相同,以下将分别总结(图1)。

1 非均相锂硫催化体系

非均相催化广泛应用于工业生产。与其传统定义相同,“非均相”是指催化剂和反应物处于不同相态。因此在非均相锂硫催化过程中存在以下步骤:溶解于液相中的中间产物 Li_2S_x 扩散至固体催化剂表面、吸附、表面反应、脱附、产物扩散回液相。其中 Li_2S_x 与固体催化剂表面的相互作用决定了不同 Li_2S_x 物种的相对吸/脱附强度。同时反应中存在液-固界面处的电子转移,电子在固体催化剂体相和表面的传递过程也会影响表观的电化学反应速率。此外,锂硫电池放电和充电过程中分别发生硫还原生成 Li_2S 以及 Li_2S 再氧化为硫的过程。针对这些过程和其中的关键因素,本节分别从

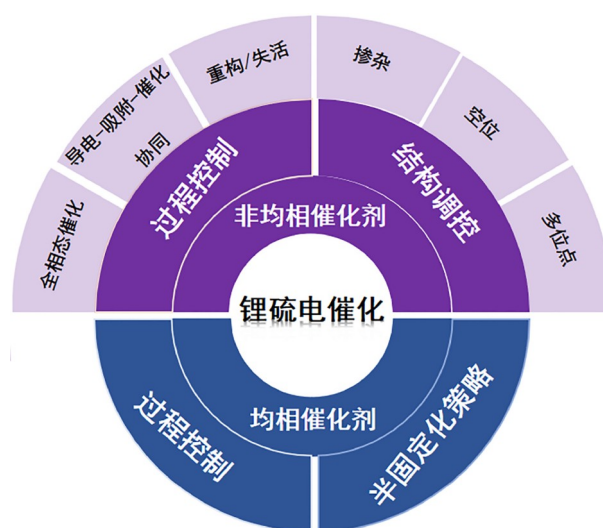


图1 (网络版彩色) 锂硫电催化剂的设计策略

Figure 1 (Color online) An overview of design strategies of electrocatalysts in Li-S batteries

过程控制和催化剂结构调控两个方面介绍几类关键的锂硫二次电池固体催化剂的设计原理和模型体系。

1.1 过程控制

在电池器件尺度上,放电和充电过程中分别发生的硫还原和 Li_2S 氧化反应均需要通过电催化强化反应速率,抑制飞梭效应。分别针对这两个单向反应,扩散、吸附和表面反应是其中的关键步骤,需要对催化体系进行导电-吸附-催化协同的设计。此外,在服役条件下, Li_2S_x 、锂盐和溶剂与固体催化剂表面的相互作用可能诱导催化剂的重构或失活。理解和控制催化剂的重构/失活过程将对实现催化剂的长时间服役具有重要意义。

1.1.1 全相态催化

锂硫电池“溶解-沉积”机制以及多电子传递的特点使得正极侧反应具有相态复杂、中间产物多的特点。因此针对具有不同相态的含硫物种的转化开展锂硫电催化的研究具有重要意义。定义过程中的决速步骤将有利于研究者选择性地催化目标过程。

在贵金属Pt用于锂硫催化的工作被报道后不久^[29],张强团队^[52]创造性地采用 Li_2S_x 对称电池的手段研究了石墨烯负载的 CoS_2 电催化剂对于 Li_2S_x “液-液”互转化反应动力学的影响。 Li_2S_x - Li_2S_x 对称电池(以下简称 Li_2S_x 对称电池)相比传统Li-S不对称电池构型的优势在于Li对电极的影响可被排除。研究发现,在采用石墨烯集流体的3种对称电池中, Li_2S_x 对称电池具有远高于S-S和 Li_2S - Li_2S 对称电池的阻抗(图2(a)),表明非极性的石墨烯表面上“液-液”反应的动力学最慢。将30%(质量分数)的石墨烯替换为 CoS_2 , Li_2S_x 对称电池阻抗降低了90%,对应的氧化还原电流增加了一个数量级。对不同放电状态下的硫正极的形貌表征结果进一步揭示了在 CoS_2 存在的条件下, Li_2S_x 被加速转化为 Li_2S 固体沉积于石墨烯基底上,说明通过加速“液-液”反应,可以迅速积累短链 Li_2S_x ,从而驱动整体硫物种平衡向 Li_2S 移动,间接带动“液-固” Li_2S 沉积反应,同时缓解飞梭效应(图2(b))。所制备的石墨烯/ CoS_2 复合催化剂不仅提高了锂硫电池的倍率性能和能量效率,也延长其循环寿命至2000圈(2 C倍率)。

无独有偶,崔屹团队^[53]针对充电过程中 Li_2S 的氧化反应,结合理论计算和模型实验,系统性地研究了一系列金属硫化物的催化氧化作用。他们发现 CoS_2 、 VS_2 和 TiS_2 可显著降低 Li_2S 初始的恒电流充电势垒,表现出可

观的 Li_2S 催化氧化性质。然而其模型实验采用金属硫化物与 Li_2S 粉末机械混合制备成正极,其混合状态可能与硫正极原位放电生成的 Li_2S 不同,带来额外的影响因素。对此,张强团队^[54,55]发展了恒电位滴定方法,分别研究了 Li_2S_x 还原沉积为 Li_2S 的“液-固”过程以及 Li_2S 氧化溶解为 Li_2S_x 的“固-液”过程,通过控制恒定的电化学驱动力(相同的过电位),分析还原或者氧化峰出现的过电位、时间以及强度,以此量化动力学快慢(图2(c))。需要注意的是,针对 Li_2S 的氧化,他们将硫正极预先恒电流放电原位生成 Li_2S ,确保了 Li_2S 与电催化剂的接触状态与实际电池中相同,从而排除了可能的干扰。张强团队^[54]借助这些方法确定了与石墨烯复合的卟啉有机骨架(porphyrin organic framework, POF)对于锂硫电池中不同相态过程的催化作用(图2(d))。石墨烯/POF多管齐下催化多个过程,使得锂硫电池在0.1 C倍率下实现了高达96.5%的活性物质转化率。即使硫负载量增加至催化剂负载量的40倍以上,100圈循环后仍保留了93%的初始容量,展示了POF作为全相态锂硫催化剂的卓越性能。

实现对多个过程同时具备催化能力的单一非均相体系具有一定难度,采用多组分、多位点的复合催化剂可以提供更多的机会。类似燃料电池以及水电解中的氧还原/氧析出双功能电催化剂^[25],杨全红团队^[56]提出了锂硫双向(bidirectional)催化剂的概念。他们采用了一种多组分的 TiO_2 - Ni_3S_2 异质结构:在氧化过程中, TiO_2 和 Ni_3S_2 都表现出高催化氧化活性(图2(e));在还原过程中, TiO_2 对 Li_2S_x 的强吸附能力和 Ni_3S_2 的催化活性有效地促进了 Li_2S_x 的还原(图2(f))。理论计算和实验结果证实了 TiO_2 和 Ni_3S_2 的协同作用。因此,对应的锂硫电池具有优异的循环性能,在900次循环中每次循环的容量衰减仅为0.038%。

1.1.2 导电-吸附-催化协同

恰当的化学吸附强度是实现高效锂硫催化的前提:吸附太弱不利于 Li_2S_x 的活化;吸附太强不利于其脱附,从而毒化表面。与传统的化学吸附策略不同,锂硫催化要求固体催化剂具有较好的电子导率,使得被吸附的 Li_2S_x 与固体表面之间能够快速的发生电子转移,促进表面电化学氧化还原反应。本课题组^[57]通过 Li_2S_x 对称电池循环伏安法、电化学阻抗谱以及 Li_2S_x |Li电池恒电位放电等研究手段,系统性地比较了石墨烯、 TiO_2 和TiC用于硫正极的电催化活性差异。研究发现:石墨烯导电但对 Li_2S_x 吸附能力弱, TiO_2 对 Li_2S_x 吸附能力强但

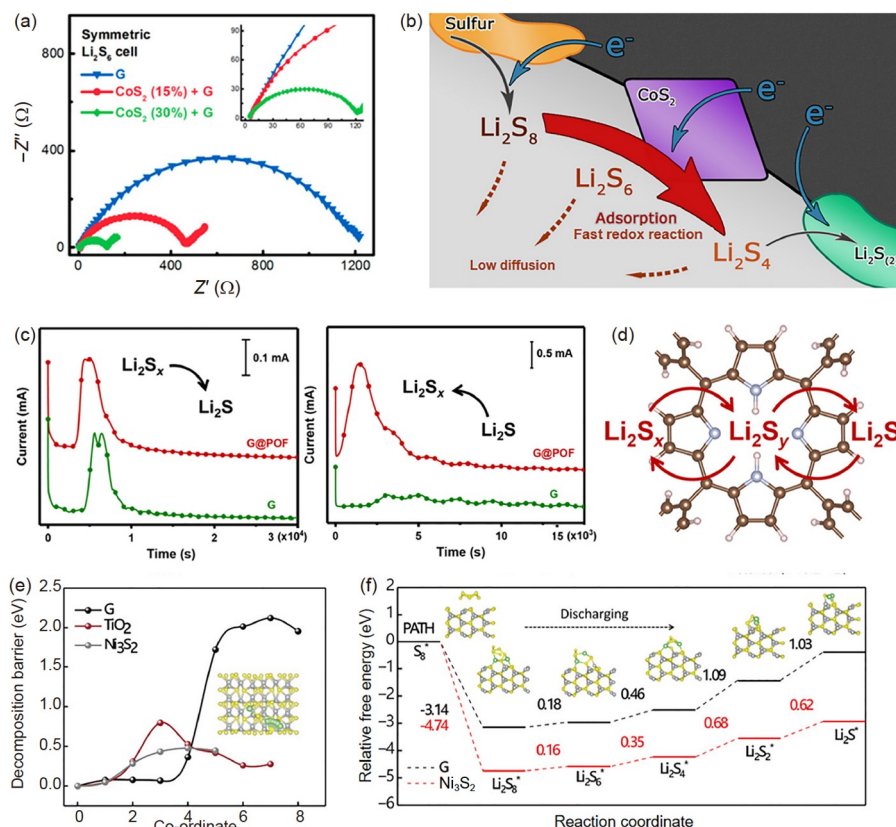


图 2 (网络版彩色)全相态锂硫催化. (a) Li_2S_6 - Li_2S_6 对称电池的能斯特图^[52]; (b) CoS_2 的催化机理示意图^[52], Copyright © 2016, American Chemical Society; (c) Li_2S 在2.05 V下沉积的恒电位放电曲线(左)和 Li_2S 在2.40 V下分解的恒电位充电曲线(右)^[54]; (d) POF电催化 Li_2S_{xy} 示意图(x 和 y 表示不同的硫链原子数)^[54], Copyright © 2019, Chinese Chemical Society; (e) Li_2S 在石墨烯、 $\text{Ni}_3\text{S}_2(010)$ 和 $\text{TiO}_2(101)$ 上的分解势垒^[56]; (f) 硫在石墨烯和 $\text{Ni}_3\text{S}_2(010)$ 表面被还原成 Li_2S_x 的能量分布^[56], Copyright © 2020, John Wiley and Sons

Figure 2 (Color online) All-phase Li-S catalysis. (a) Nyquist plot of symmetrical Li_2S_6 - Li_2S_6 cells^[52]; (b) schematic illustration of CoS_2 -catalyzed mechanism^[52], Copyright © 2016, American Chemical Society; (c) potentiostatic discharge profile at 2.05 V for the nucleation of Li_2S (left) and potentiostatic charge profile at 2.40 V for dissolution of Li_2S (right)^[54]; (d) schematic of Li_2S_{xy} electrocatalysis on POF electrocatalysts (x and y denote different atom numbers of the sulfur chain)^[54], Copyright © 2019, Chinese Chemical Society; (e) decomposition barriers of Li_2S on graphene, $\text{Ni}_3\text{S}_2(010)$, and $\text{TiO}_2(101)$ ^[56]; (f) energy profiles for the reduction of S and Li_2S_x on graphene and $\text{Ni}_3\text{S}_2(010)$ surface^[56], Copyright © 2020, John Wiley and Sons

电子导率低($10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$), 两者体现的催化作用均不显著; 而TiC兼具中等 Li_2S_x 吸附强度以及高电子导率(10^4 S cm^{-1}), 可以显著提升不同 Li_2S_x 间的“液-液”反应和 Li_2S_x 还原为 Li_2S 的“液-固”反应. 上述结果证明了表面极性和高体相电子导率均为锂硫固体催化剂的重要设计因子. 李峰团队^[58]将具有高导电性的VN多孔纳米带与石墨烯复合, 利用理论计算和紫外/可见光谱证实了VN与 Li_2S_x 之间的化学键合作用. 将该VN/石墨烯自支撑复合物作为集流体, 所得锂硫电池在0.2 C电流下具有高达 1471 mAh g^{-1} 的初始比容量和0.15%的单圈衰减率, 体现出卓越的活性物质转化率和良好的稳定性.

要求单一固体材料同时满足高导电性和合适的表

面极性, 这通常限制了锂硫催化剂材料的筛选. 将两种特性迥异的固体组分构筑成异质结纳米材料可以极大地丰富非均相锂硫催化体系的选择. 杨全红团队^[59]开创性地设计了一种 TiO_2 -TiN孪生异质结用作锂硫电催化剂. 一方面, 与TiC和VN类似, TiN也是良好的极性导体, 可有效催化 Li_2S_x 转化; 另一方面, TiO_2 对 Li_2S_x 的吸附作用比TiN更强, 能够更好地捕获液相中的 Li_2S_x . 同时, TiO_2 和TiN之间的纳米尺度接触可有效缩短被吸附的 Li_2S_x 从 TiO_2 表面扩散至TiN的路径, 从而在孪生异质结上实现从 TiO_2 “捕获”到TiN“转化”各司其职的效果. 即使硫负载量提升至 4.3 mg cm^{-2} , 采用该异质结催化剂的锂硫电池仍可实现2000圈的循环寿命. 孙靖宇团队^[60]制备了一种石墨烯包覆的 TiO_2/TiN 异质结构电催

化剂,充分利用TiO₂吸附性、TiN催化性和石墨烯导电性,从而为多硫化物提供丰富的锚定点和连续的活性位点,实现顺畅的双向电催化.除了对“吸附-扩散-催化转化”的过程进行调控,异质结也可实现组分间的电子结构调控,进而调控催化位点的活性.孙永明团队^[61]制备了一种莫特-肖特基异质结锂硫电催化剂,由金属Co纳米颗粒嵌入半导体性的氮掺杂碳(NC)骨架组成.由于Co和NC两者间能带位置的不同,在其异质界面形成了内建电场,导致了电子的重排,显著降低了Li₂S_x还原为Li₂S以及Li₂S再氧化的能垒.该莫特-肖特基异质结用于硫载量高达10.7 mg cm⁻²的锂硫电池可实现120圈的稳定循环.吴昊团队^[62]将金属Co和NbC纳米颗粒同时嵌入多孔NC纤维中,获得了双重异质结催化剂,进一步发挥了异质结构调控“吸附-扩散-催化转化”的全过程的功能.

1.1.3 催化剂重构/失活

由于锂硫电池内部复杂的化学/电化学环境以及固体催化剂的动态演变,锂硫催化剂的重构和失活值得关注.针对金属性的氮掺杂立方相Co(fcc-Co₄N),黄佳

琦团队^[63]通过球差矫正电子显微镜表征观察到10~20 nm粒径的Co₄N在电化学过程中逐渐被Li₂S_x刻蚀,诱导形成<5 nm的马赛克状的CoS_x颗粒;进一步通过系统性的锂硫反应动力学分析发现,新形成的CoS_x具有决定性的催化作用(图3(a)).结合理论计算,他们证实了Co₄N作为“预催化剂”发生原位相变的机理,同时该机理可拓展至其他Co基化合物,为锂硫Co基催化剂的应用提供了新的见解.随着Co₄N预催化剂在锂硫电池循环过程中的活化,电池可在10 C的超高电流密度和贫电解液(4.7 mL mg⁻¹)等苛刻工作条件下稳定运行.

催化剂与Li₂S_x和其他电解液组分的相互作用也可能导致其失活.杨全红和万颖团队^[64]采用包括原位拉曼光谱在内的多种表征技术发现,In₂O₃基催化剂在电池循环过程中会发生与LiInS₂之间的可逆转变,两者的动态转变有效地调控了不同的电化学过程,使得锂硫电池在4 C的高倍率下可以稳定循环1000圈.但是,他们也发现1000圈循环后,由于In基催化剂表面被Li₂S_x不可逆氧化产生的硫酸盐覆盖,上述动态转变受阻,使得催化剂逐渐失效.该发现强调了研究锂硫催化剂失

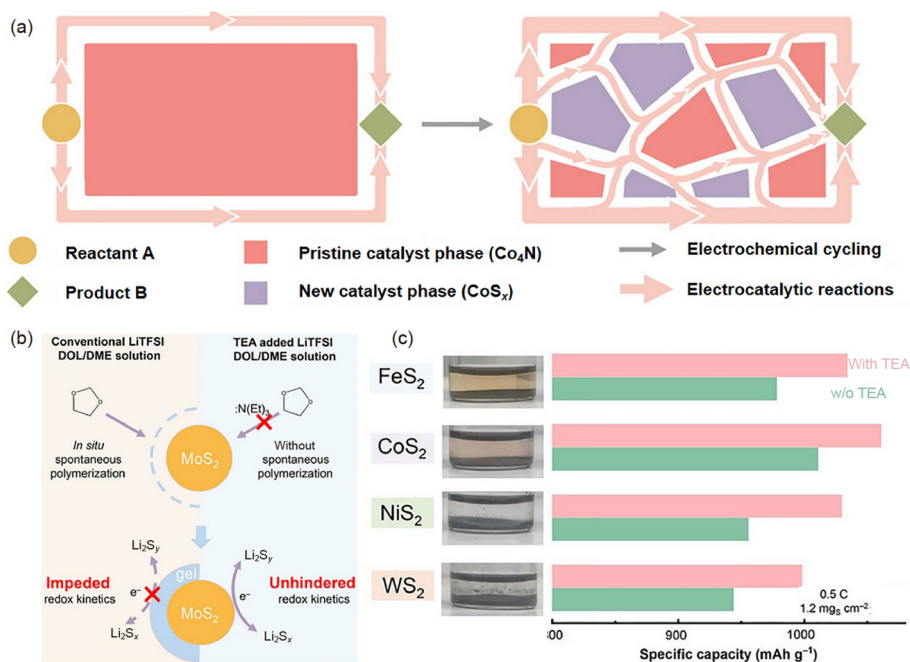


图3 (网络版彩色) 锂硫催化剂重构/失活. (a) Co₄N作为预催化剂在Li-S电池中原位相演变示意图^[63], Copyright © 2020, John Wiley and Sons; (b) Li-S电池在常规电解液或含TEA电解液的表面凝胶化和抑制凝胶化过程示意图^[65]; (c) 使用常规电解液和TEA电解液电化学性能对比^[65], Copyright © 2021, John Wiley and Sons

Figure 3 (Color online) Li-S catalyst reconstruction and deactivation. (a) Schematic diagram of *in-situ* phase evolution of Co₄N as a precatalyst in Li-S batteries^[63], Copyright © 2020, John Wiley and Sons; (b) schematic of the surface-gelation and gelation-inhibition processes in Li-S batteries with conventional or TEA-containing electrolytes^[65]; (c) comparison of electrochemical performance of metal-sulfide-incorporated Li-S batteries using conventional and TEA-based electrolyte, respectively^[65], Copyright © 2021, John Wiley and Sons

活的必要性和重要性. 除了与 Li_2S_x 的相互作用, 催化剂与其他电解液组分的相互作用也不容忽视. 张强团队^[65]首次发现锂硫电池中金属二硫化物电催化剂(MoS_2 、 FeS_2 、 CoS_2 、 NiS_2 和 WS_2)的表面凝胶化现象. 这些电催化剂表面的路易斯酸位点触发电解液中二氧戊环(DOL)溶剂的开环聚合, 产生表面凝胶层, 阻碍了电催化剂与 Li_2S_x 的接触, 减少了活性位点数目(图3(b)). 为了消除表面凝胶, 将三乙胺(TEA)作为竞争性路易斯碱引入锂硫电池中, 防止了DOL聚合, 使得金属二硫化物电催化剂可以催化 Li_2S_x 转化(图3(c)). 总的来说, 锂硫非均相电催化剂重构和失活的相关研究日渐增加, 将是未来的重要方向.

1.2 催化剂结构调控

由于非均相锂硫催化中除表面电化学反应之外的其他步骤, 如扩散和电子传递等, 也会影响表观反应速率, 过程控制的目的之一是为了打破这些非反应步骤的限制. 同时, 过程控制也包括对放电/充电过程同时开展催化调控, 以及防止催化剂长时间服役过程中的失效. 但是当上述步骤不再影响表观反应速率时, 锂硫催化效率往往受限于吸/脱附及表面反应步骤, 此时需要进一步对吸附位点的催化活性进行调控. 针对固体催化剂, 可行的调控手段包括掺杂调控、空位调控以及多位点协同催化等.

1.2.1 掺杂调控

向固体催化材料中引入杂原子可以改变掺杂位点附近的局部电子结构, 是一种调控固体催化剂活性的有力手段. 例如, 对极性较差的碳材料进行N、O等原子的掺杂被证实可有效提升对 Li_2S_x 的吸附作用^[66]. 事实上, 杂原子掺杂的碳因其制备过程简单、化学稳定性好、结构可调和电子构型特殊等优点在燃料电池等诸多领域被用作高效的电催化剂^[67]. 随着锂硫电催化研究手段的不断发展, 这类掺杂的碳材料作为非均相锂硫电催化剂的功能也不断被发掘. 陶新永团队^[68]基于一种N掺杂种类可调的纳米碳片, 结合理论计算证实了吡咯N和吡啶N可以降低 Li_2S 分解 E_a , 加速其氧化转化, 其中吸电子能力强的吡啶N具有最好的催化氧化 Li_2S 的效果. 段钺锋和Sautet团队^[69]采用了新的实验和理论研究方法针对掺杂石墨烯这种模型体系开展研究. 他们采用不同温度条件下的电化学阻抗谱测定了多步硫还原过程中的 E_a , 发现 S_8 环分子最初还原为可溶性 Li_2S_x 相对容易(E_a 低), 而随后将 Li_2S_x 转化为不溶性

$\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 相对困难(E_a 高)(图4(a)). 他们进一步用旋转圆盘电极测定了不同掺杂石墨烯的硫还原反应电子转移数, 排除了扩散过程的影响, 指出N/S双掺杂的石墨烯具有最高的本征催化活性(图4(b)). 同时, 他们在理论模拟过程中采用了微溶剂化(microsolvation)模型来描述DOL溶剂分子对掺杂石墨烯吸附 LiS 片段的影响, 相比理论模拟中被广泛采用的真空环境模型, 该模型更接近实际电池中的化学环境, 具有更可靠的预测结果. 理论计算结果进一步表明, LiS 吸附能与掺杂石墨烯的p带中心强相关(图4(c)), 而N/S双掺杂石墨烯具有最优的电子结构和 LiS 吸附能, 从而处于反应过电位对 LiS 吸附能作图的“火山型”曲线的顶端(图4(d)). 该工作不仅为掺杂石墨烯体系用于锂硫非均相电催化提供了基础认识, 采用的方法对于整个锂硫催化研究也具有相当的借鉴意义.

自2011年被提出以来^[70], 单原子催化剂(single atom catalysts, SACs)因原子利用率高和独特的电子结构被广泛应用于热催化和电催化领域^[71]. SACs的一种典型形式是孤立的金属原子通过配位作用锚定在碳材料的缺陷内或者杂环中心, 因此可被视为另一种掺杂调控碳基底的方式. 张跃刚团队^[72]较早地提出将Fe SACs用于 Li_2S 正极的活化, 具有比NC载体更低的 Li_2S 分解势垒. 季恒星团队^[73]制备掺氮石墨烯(NG)负载的高度分散的Co SACs, 结合同步辐射表征结果确定了Co-N-C配位中心的存在, 并且揭示了该配位中心作为双向催化位点的独特功能(图4(e)). 因此, 在90%的超高S质量比下, Co SACs实现了高达72%的活性物质高利用率(0.2 C). 类似地, 牛志强团队^[74]和黄佳琦团队^[75]也分别提出了NG负载的Ni SACs和介孔碳负载的Co SACs用于加速锂硫电池中的 Li_2S_x 转化, 均实现了较好的锂硫电池性能. 改变金属原子的种类和配位环境是一种有效调控锂硫电池SACs催化性能的手段. 为了获得锂硫电池SACs的普适设计原理, 成会明团队^[76]近日在理论计算的基础上, 提出SACs和含硫物种之间的d-p轨道杂化状态可以作为高性能锂硫电池SACs的描述符(图4(f)). 研究发现, 低原子序数的过渡金属, 例如Ti, 具有较少的反键轨道填充态和更有效的d-p轨道杂化状态, 因而可以有效结合 $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{Li}_2\text{S}$, 降低 Li_2S_x 还原和 Li_2S 氧化过程中的反应能垒(图4(g)). 进一步的实验采用形貌均一的SAMn、SACu、SACr和SATi作为模型催化剂, 其中SATi具有最佳的催化活性, 印证了理论预测, 指出上述描述符的可行性. 除了相对广泛研究的碳

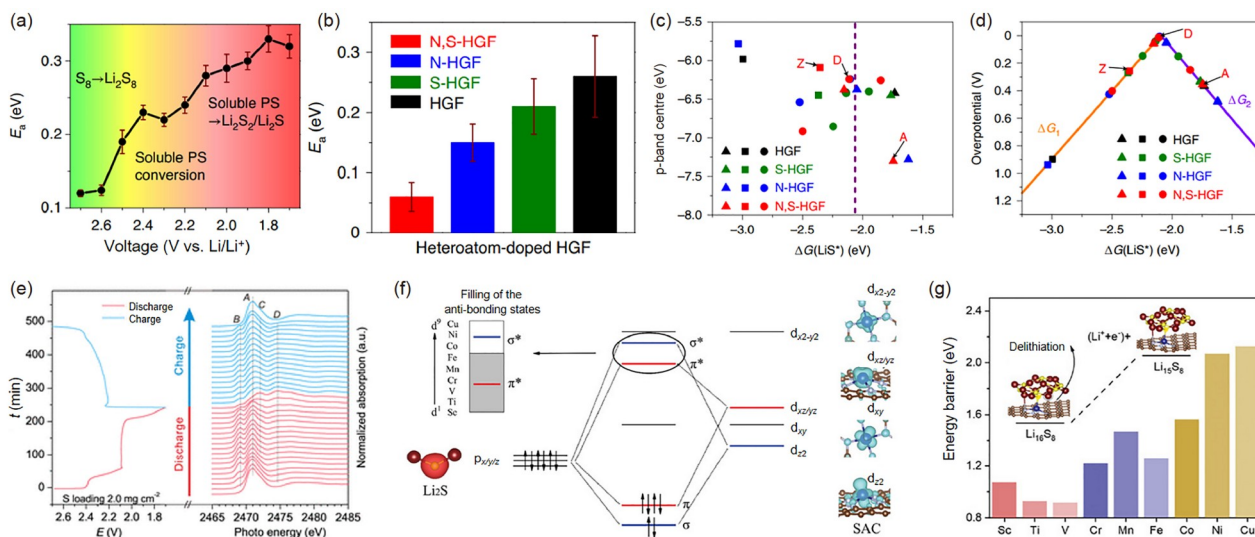


图4 (网络版彩色) 锂硫催化剂掺杂调控. (a) 石墨烯上多步硫还原反应的活化能^[69]; (b) 旋转圆盘测试中起始电位下不同掺杂石墨烯的硫还原反应活化能^[69]; (c) LiS吸附能与p带中心关系^[69]; (d) LiS还原步骤过电位与LiS吸附能之间的火山图^[69], Copyright © 2020, Springer Nature Limited; (e) Co SAC存在下电化学循环过程中S K-edge X射线近边结构的变化^[73], Copyright © 2019, American Chemical Society; (f) SAC和Li₂S之间d轨道和p轨道杂化^[76]; (g) 不同单原子催化剂的Li₁₆S₈氧化能垒^[76], Copyright © 2021, John Wiley and Sons

Figure 4 (Color online) Doping regulation of Li-S catalysts. (a) Activation energy profiles for multistep sulfur reduction reactions on graphene^[69]; (b) activation energies for the sulfur reduction reactions among various heteroatom-doped graphenes at the onset potential during rotating disk electrode measurement^[69]; (c) the relation between the p-band center and LiS adsorption energy^[69]; (d) a volcano plot linking the overpotential for the reduction step of LiS to the LiS adsorption energy^[69], Copyright © 2020, Springer Nature Limited; (e) evolution of S K-edge X-ray near-edge structures during electrochemical cycling with Co SAC^[73], Copyright © 2019, American Chemical Society; (f) d-p orbital hybridization scenario between SAC and Li₂S^[76]; (g) the delithiation energy barrier during the Li₁₆S₈ oxidation process^[76], Copyright © 2021, John Wiley and Sons

载SACs, 基于其他载体的金属掺杂催化剂也逐渐得到关注. 例如, 吕伟团队^[77]报道了一种掺Co的MoS₂锂硫电催化剂, 发现Co的掺入导致了MoS₂从半导体性2H相到金属性1T相的相变, 构造了丰富的吸附位点, 同时优化了电子转移过程, 体现出比未掺杂MoS₂更好的催化活性. 可见掺杂金属不仅能够引入新的催化位点, 也可能影响载体性质, 实现活化载体的目的. SACs实际应用的瓶颈在于如何实现大规模的可控制备, 同时对于SAC位点的精确构筑以及在锂硫催化过程中的反应机制仍需进一步研究.

1.2.2 空位调控

固体化学中, 即使低浓度缺陷的引入也可以极大地影响固体的性质. 缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷. 上述掺杂原子本质上是一种点缺陷. 本节讨论的重点在于另一类点缺陷——空位. 在1.1.2节中已经强调了锂硫非均相电催化剂电子导率的重要性. 为了提高半导体氧化物或者硫化物的电子导率, 制备阴离子缺位的此类化合物是一种有效的思路, 阴离子缺位伴随自由电子的产生, 有利于电子传导^[78]. Lee课题组^[79]通过氢气气氛还原的方法获得了具有S空位的

MoS_{2-x}电催化剂, 相比不含空位的MoS₂电催化剂, 其对Li₂S_x转化的催化作用大幅提高, 使得Li₂S_x对称电池阻抗降低约2/3. 针对电子导率通常比硫化物更差的氧化物, 这种策略更为有效. 例如, 针对第V族氧化物在硫正极中的应用, 龙东辉团队^[80]和陈忠伟团队^[81]均巧妙地利用氧化物/介孔碳球制备过程中的碳热还原反应, 分别获得了富含O空位的Nb₂O_{5-x}电催化剂和Ta₂O_{5-x}电催化剂. O空位的存在不仅提升了氧化物的导电性, 同时提供了Li₂S_x的吸附位点, 更好地捕获游离的Li₂S_x使其参与表面反应. 其中, Ta₂O_{5-x}电催化剂显著提升了锂硫电池在苛刻条件(硫载量: 5.6 mg cm⁻²; 电解液/硫(E/S)比例: 3.6 mL g⁻¹)下的性能, 0.2 C倍率200圈循环后仍保有超过4 mAh cm⁻²的面容量.

除了在催化剂制备过程中引入空位进行调控, 通过催化剂与含Li₂S_x电解液之间的相互作用也能原位生成空位. 黄佳琦团队^[82]提出Li₂S_x原位蚀刻策略以活化本身惰性的固体材料, 得到具有丰富空位、催化活性显著提高的电催化剂. 研究表明, 向原本惰性的六方相Ni₃N掺入Fe之后可以诱导生成立方Ni₃FeN相. 结合球差矫正电子显微镜和理论计算, 他们发现在Li₂S_x存在

的条件下, 由于Fe比Ni更强的亲疏性会被选择性刻蚀, 从而向 Ni_3FeN 中引入Fe空位, 同时诱导体相中Fe元素迁移至表面形成FeS. 通过电化学测试对比循环后的 Ni_3FeN 、 Ni_3N 和FeS, 证明活化后的 Ni_3FeN 中的活性中心主要是Fe空位, 空位的存在推动了 $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_x/\text{Li}_2\text{S}$ 的完全转化. 在E/S比例低至 4.7 mL g^{-1} 时, 基于 Ni_3FeN 的锂硫电池在 0.1 C 倍率下仍具有 1007 mAh g^{-1} 的比容量, 超过基于 Ni_3N 的锂硫电池2.9倍, 揭示了原位生成的Fe空位在调节催化性能方面的重要作用. 需注意的是, Li_2S_x 与固体催化剂的相互作用不仅有可能生成新的空位缺陷, 也有可能消除制备过程中预先得到的空位. 孙靖宇团队^[83,84]利用化学气相沉积方法制备了一系列富含Se缺陷的过渡金属二硒化物, 如 VSe_2 和 MoSe_2 , 作为锂硫电催化剂, 通过原位拉曼光谱等手段发现Se缺陷与 Li_2S_x 的键合作用强. 该作用诱导了对应的硫化物(VS_2)^[83]或硫硒化物(MoSSe)^[84]生成. 新生成的这些化合物可能是实际的催化活性相. 基于这些富含空位的材料并结合前述催化剂重构/失活理解将有望创制性能更好的新型非均相锂硫催化剂.

1.2.3 多位点协同催化

由于锂硫催化过程中的主要被吸附中间体 Li_2S_x 具有异极性的Li(路易斯酸性)和S(路易斯碱性)端基原子, 如果能在活性位点的设计中同时考虑“亲锂性”和“亲疏性”, 例如设计路易斯酸碱对以同时吸附端基S/Li原子, 将有望促进端基Li-S键的解离或重组. 本团队^[85]首次提出“亲锂”“亲硫”的协同催化界面(cooperative interface)概念, 将亲锂的、孔径 $<10 \text{ nm}$ 的多孔NG纳米笼与亲硫的、尺寸 5 nm 左右的NiFe层状双羟基氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)组装成复合催化剂, 在纳米尺度上构筑了可以同时活化端基Li/S原子的催化位点. 通过表面化学分析, 我们发现单独的NG或者未掺杂Fe的LDH由于单一、较强的亲锂性或者亲疏性, 均不能稳定吸附完整的 Li_2S_x 分子团簇, 而倾向于使其自发分解, 不利于反应的可逆进行; 只有NG与NiFe LDH复合构筑紧密的反应界面时, Li_2S_x 得以稳定吸附在催化位点, 参与后续反应. 我们进一步将NG/NiFe LDH复合物涂覆在隔膜表面制备成多孔催化膜用于锂硫电池中, 电池的倍率和循环性能均得到了大幅提升, 优于单独采用NG或者LDH或者机械混合NG/LDH涂层的电池, 从而指出构造纳米尺度协同界面的必要性. 类似的协同界面概念也在石墨烯“铠甲”包覆的 TiO_2 纳米线^[86]、双阳离子位点 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米线阵列^[87]、具有双

缺陷位点(掺杂N和Se空位)的 $\text{N-MoSe}_{2-x}/\text{C}$ ^[88]、氮化碳包覆的PdNi合金^[89]、空心碳球包覆的NbC^[90]以及含亲锂三嗪环和亲硫硼氧六环的共价有机骨架^[91]等体系中得到验证.

协同界面的概念也在实用化的锂硫软包电池中得到了进一步验证. 赵天寿和Amine团队^[92]制备了一种具有大孔结构的锂硫催化剂, 实现了 Li_2S_x 的“两端”(double-end)吸附模式. 该催化剂由Co-N-C SAC和ZnS纳米颗粒锚定的大孔碳构成, 其中理论计算结果表明 Li_2S_x 中 $-\text{S}_x-$ 倾向吸附于Co-N-C位点, 而Li倾向吸附于ZnS的S位点, 从而实现了类似“亲锂”“亲硫”协同的催化位点. 同时该催化剂的大孔结构有利于高负载硫条件下质量传递过程的优化, 从而使得整体的锂硫电池性能得到显著提升, 助力实用化锂硫软包电池(1 Ah 容量、 300 Wh kg^{-1})稳定循环超过80圈.

2 均相锂硫催化体系

上述非均相体系采用固体催化剂, 由于其不可移动的特性, 使其在催化固相S或者 Li_2S 参与的反应时很难充分接触固相反应物. 通常意义上, 均相催化剂是指体系中催化剂和反应物处于同种相态, 其具有与反应物充分接触的优点. 不同于非均相体系采用的固体催化剂, 向锂硫电池中引入可溶性的均相催化剂, 其可以通过液相中的扩散过程到达固相反应物表面, 催化其后续反应, 这将是实现锂硫多相反应全过程催化调控的不可或缺的步骤^[48]. 相比非均相锂硫催化体系, 均相锂硫催化还处于探索的初步阶段. 目前均相锂硫催化大多通过可溶性RM的氧化还原介导过程实现. 类似于锂硫双向催化, RM可用于 Li_2S 绝缘固相的沉积和氧化过程调控. 但由于其可溶性, 外加的RM也面临与 Li_2S_x 相同的穿梭效应问题. 一些(半)固定化的策略可用于解决这一问题. 以下分别从均相锂硫催化的过程控制和(半)固定化策略两个角度评述相关进展.

2.1 过程控制

受锂空气电池中RM设计的启发, 锂硫电池中RM最初用于活化 Li_2S 正极, 降低其初始充电势垒. Aurbach课题组^[93]最早开展了LiI和一系列金属茂小分子作为RM的研究, 发现当这些RM(包括LiI和Fe基金属茂)的氧化还原电位高于 Li_2S 热力学氧化电位($2.24 \text{ V vs. Li/Li}^+$)时, 可以有效降低 Li_2S 氧化的动力学势垒, 从而防止充电电压过高引发电解液分解的问题. 金属茂小

分子也被用于反方向的硫还原反应. 黄佳琦团队^[94]将二茂钴(CoCp_2)引入锂硫电池, 发现相比本征的 Li_2S_x RM, CoCp_2 具有更好的扩散性和动力学响应速度, 从而加速 Li_2S_x 的转化并使得 Li_2S 的沉积模式从二维岛状生长变为三维生长, 因此显著提升了单位面积集流体上 Li_2S 的沉积容量, 有利于降低导电添加剂和电解液的含量. 这些概念验证工作提供了均相RM设计的几个关键原则: (1) 合适的氧化还原电位; (2) 高扩散性以获得更好的动力学; (3) 一定的溶解度以增加固相和RM的接触概率; (4) 低分子量以减少额外的重量负荷. 除了金属茂之外, 其他金属有机化合物如有机Ni盐^[95]和无金属有机分子如蒽醌类^[96]、紫精类^[97]、苝酰亚胺类^[98]等均体现出调节 Li_2S 沉积或氧化的能力.

考虑到 Li_2S_x 是锂硫电池内部的本征RM, 另一种策略是对其进行分子修饰和改造, 以改善其扩散速率低、界面氧化还原动力学慢的缺点. 黄佳琦团队^[99]借鉴辅酶的概念提出了氧化还原辅助介体(redox mediator, coRM)的概念, 将有机多硫化物(二叔丁基二硫化物, DtbDS)作为模型coRM加入电解液中, 它可与 Li_2S_x 自发反应, 生成一端为叔丁基、一端为锂的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}_x-\text{Li}$, 其作为实际上的RM, 与硫正极还原得到的 Li_2S_x 相比, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}_x-\text{Li}$ 具有更快的氧化还原响应速度, 可加速 Li_2S 沉积和溶解. 此外, Li_2S 沉积模式也从二维生长变为具有更高放电容量的三维生长(图5(a)). 该coRM用于1.5 Ah锂硫软包电池中, 可达到 300 W h kg^{-1} 能量密度(0.05 C)且电池以0.1 C稳定循环40圈之后仍保留 256 W h kg^{-1} 能量密度. 其后黄佳琦团队^[100,101]针对有机二硫(硒)化物coRM开展了大量研究. 最近通过两种含硒coRMs的复配, 分别催化 Li_2S 沉积和溶解, 在锂硫软包电池中实现了 384 W h kg^{-1} 能量密度^[101], 体现出coRM策略的实用性.

2.2 半固定化策略

由于小分子RM在电解液中的溶解性, 其存在与 Li_2S_x 类似的穿梭效应问题. 如果能把RM的扩散限制在正极侧, 将有效地防止其与锂负极的副反应. Manthiram课题组^[102]提出固态电解质作为隔膜的思路, 因其仅传导锂离子, 在空间上阻断了RM扩散至负极的可能. 然而固态电解质隔膜离子导率与两侧的液体电解质不匹配, 限制了整体倍率性能的提升. 鉴于此, 张强团队^[103]提出了一种用于RM设计的半固定化策略, 以规避工作电池中固有的RM穿梭问题(图5(c)). 作为模型

RM的酰亚胺小分子与中等分子量(1.01×10^4)聚酯(polyester, PE)共聚, 得到空间上部分受限但动力学活跃的半固定RM(polyimide-polyester, PIPE). 一方面, 酰亚胺链段在工作电压范围内具有氧化还原活性, 可调节锂硫反应; 另一方面, PE链与醚类电解液相容性好, 具有局域的链段运动特性, 从而带动共聚的酰亚胺基团使之接触固相反应物, 同时其聚合物的特点也限制了其在电解液中的宏观扩散, 从而抑制了小分子固有的穿梭效应. 因此, 含有少量半固定化PIPE的锂硫电池在0.5 C倍率下循环300圈, 平均库伦效率达到98.4%, 显著高于寡聚、未被固定化的酰亚胺-聚乙二醇二甲醚分子, 证明了半固定化RM策略在保持RM高活性的前提下缓解了穿梭效应. 该策略具有普适性, 将活性酰亚胺基团替换为有机硫化物, 也可以有效且持久地发挥均相RM的作用^[104].

上述半固定化策略可拓展至非均相催化剂, 使其同时具备非均相和均相的特点, 从而对锂硫电池中高度耦合的非均相和均相过程同时进行调控. 基于此, 张强和李博权团队^[105]设计了一种半固定化分子电催化剂 G@ppy-por , 将卟啉(por)活性位点通过导电且柔性的聚吡咯(ppy)连接体共价接枝到石墨烯(G)集流体上, 并且利用旋转圆盘电极定量分析了不同分子催化剂的硫还原动力学特性(图5(f)). 在动力学控制区域, 完全固定化的非均相卟啉催化剂(G@por)和具有半固定化活性位点的 G@ppy-por 表现出相当的活性; 但是在混合控制和扩散控制区域, G@ppy-por 具有更强的电流响应, 表明半固定化的por活性中心能更好地捕获液相中微溶的硫, 从而体现出部分均相锂硫催化的特点. 将 G@ppy-por 用于锂硫软包电池中实现了 343 W h kg^{-1} 能量密度和可观的稳定性.

3 结论与展望

本文回顾了锂硫二次电池电催化的进展, 包括均相和非均相锂硫催化的过程控制和催化剂设计/优化策略, 以及其在解决锂硫电池固有的穿梭效应方面的成效, 强调了随之发展的研究方法和对催化机理理解的重要性. 尽管相关研究领域近年来取得了显著的成果, 但是锂硫电催化还存在许多挑战. 一方面, 锂硫电催化内部反应复杂, 充电/放电过程反应路径存在不同, 因此全过程的电催化机理尚不明确, 目前研究多集中于一个或几个模型反应步骤(如 Li_2S 的生成和氧化)开展研究, 缺乏成熟的理论指导高性能电催化剂的设计; 另一

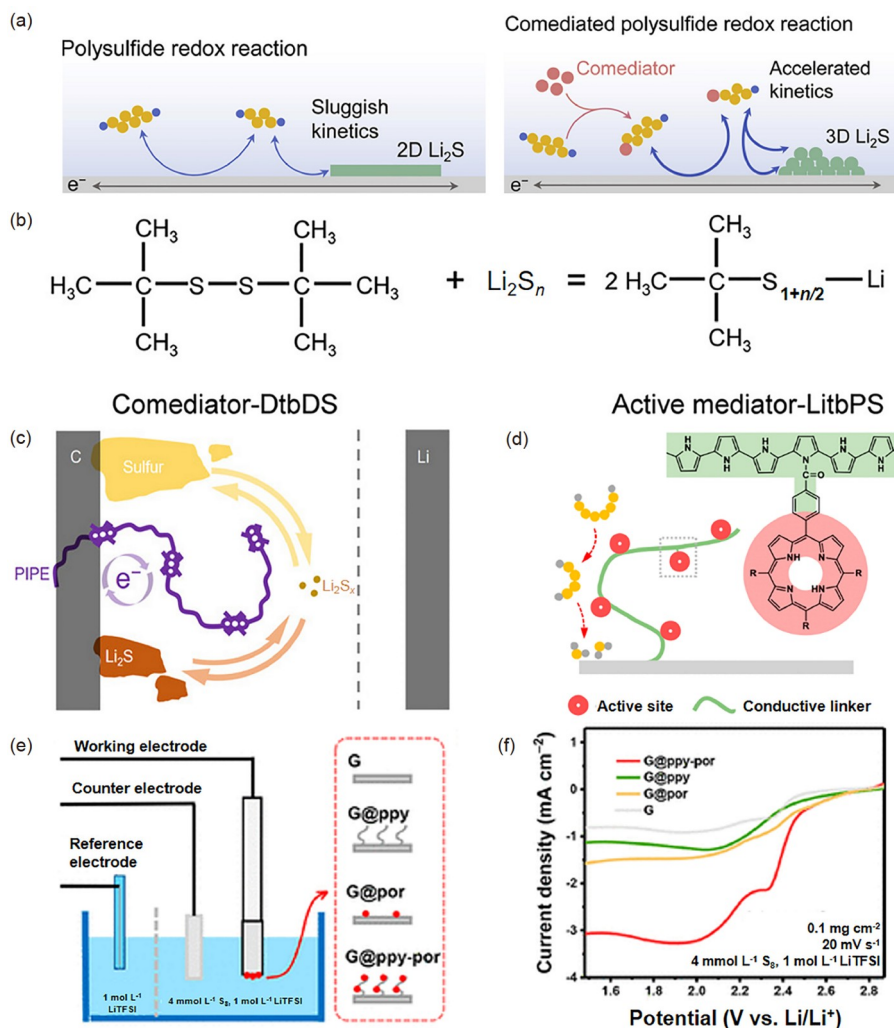


图5 (网络版彩色)均相锂硫催化. (a) Li-S电池中常规反应途径和coRM反应途径示意图^[99]; (b) DtbDS与 Li_2S_x 的化学反应方程式^[99], Copyright © 2020, Elsevier Inc.; (c) 半固定RM的工作机制^[103], Copyright © 2020, John Wiley and Sons; (d) 同时具有非均相和均相电催化功能的半固定化分子电催化剂示意图^[105]; (e) 电催化 S_8 还原活性评价的三电极旋转圆盘系统示意图^[105]; (f) 不同分子电催化剂的线性扫描伏安曲线^[105], Copyright © 2021, American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Homogeneous Li-S catalysis. (a) Schematic illustration of the routine Li_2S_x -mediated reaction pathway and the coRM reaction pathway for Li-S batteries^[99]; (b) chemical reaction equation of DtbDS with Li_2S_x ^[99], Copyright © 2020, Elsevier Inc.; (c) working mechanism of semi-immobilized RMs^[103], Copyright © 2020, John Wiley and Sons; (d) schematics of semi-immobilized molecular electrocatalysts with simultaneous heterogeneous and homogeneous electrocatalytic functions^[105]; (e) schematic of the three-electrode rotating disk electrode system for evaluating S_8 reduction reactions^[105]; (f) linear sweep voltammogram of various heterogeneous and semi-immobilized molecular electrocatalysts^[105], Copyright © 2021, American Chemical Society

方面, 大部分锂硫电催化研究采用扣式电池进行验证, 尚未在更苛刻的实用化电池中(如高硫含量、低E/S比的软包电池)进一步证实所研究模型体系的可靠性。因此, 未来发展需要从以下几个方面突破: (1) 结合先进的理论计算模型和表征工具揭示多步、多相、多电子转移锂硫电化学反应的反应机理; (2) 精确定催化剂的活性中心, 揭示其与含硫物种的相互作用以及反应过程中的动态演变; (3) 设计、开发并验证适用于实用

化锂硫电池的高效催化剂。需要说明的是, 尽管锂硫电催化面临诸多挑战, 考虑到该策略解决锂硫电池穿梭效应、应对苛刻测试条件的巨大成效, 在未来锂硫电池的发展和产业化应用中必然会扮演重要角色。同时, 伴随锂硫电催化发展的催化体系设计理念和研究方法也能够进一步用于提高其他金属(Na/K/Mg/Al/Zn)-硫电池体系电化学性能, 在更广泛的能源化学领域发挥作用。

参考文献

- 1 Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. *Nat Mater*, 2017, 16: 16–22
- 2 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334: 928–935
- 3 Olabi A G, Onumaegbu C, Wilberforce T, et al. Critical review of energy storage systems. *Energy*, 2021, 214: 118987
- 4 Qin Y, Chen X, Tomaszewska A, et al. Lithium-ion batteries under pulsed current operation to stabilize future grids. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3: 100708
- 5 Manthiram A, Fu Y, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11751–11787
- 6 Pang Q, Liang X, Kwok C Y, et al. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nat Energy*, 2016, 1: 16132
- 7 Yang H, Chen J, Yang J, et al. Prospect of sulfurized pyrolyzed poly(acrylonitrile) (S@pPAN) cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 7306–7318
- 8 Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18510–18513
- 9 Li G, Wang S, Zhang Y, et al. Revisiting the role of polysulfides in lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705590
- 10 Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 13186–13200
- 11 Peng H J, Huang J Q, Cheng X B, et al. Review on high-loading and high-energy lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700260
- 12 Peng H J, Huang J Q, Liu X Y, et al. Healing high-loading sulfur electrodes with unprecedented long cycling life: Spatial heterogeneity control. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8458–8466
- 13 Cao R G, Xu W, Lü D P, et al. Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1700542
- 14 Yang X, Li X, Adair K, et al. Structural design of lithium-sulfur batteries: From fundamental research to practical application. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1: 239–293
- 15 Chung S H, Chang C H, Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium-sulfur batteries to be practically viable. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1801188
- 16 Zhao M, Li B Q, Zhang X Q, et al. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 1095–1104
- 17 Li S Y, Wang W P, Duan H, et al. Recent progress on confinement of polysulfides through physical and chemical methods. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1555–1565
- 18 Fang R, Chen K, Yin L, et al. The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800863
- 19 Zhang L, Wang Y, Niu Z, et al. Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 2019, 141: 400–416
- 20 Peng H J, Zhang Q. Designing host materials for sulfur cathodes: From physical confinement to surface chemistry. *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54: 11018–11020
- 21 Wang H, Zhang W, Xu J, et al. Advances in polar materials for lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707520
- 22 Zhu Y, Wang S, Miao Z, et al. Novel non-carbon sulfur hosts based on strong chemisorption for lithium-sulfur batteries. *Small*, 2018, 14: 1801987
- 23 Hong X, Wang R, Liu Y, et al. Recent advances in chemical adsorption and catalytic conversion materials for Li-S batteries. *J Energy Chem*, 2020, 42: 144–168
- 24 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 25 Zhao C X, Liu J N, Wang J, et al. Recent advances of noble-metal-free bifunctional oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 7745–7778
- 26 Liu X, Li B Q, Ni B, et al. A perspective on the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methanol with metallomacrocyclic catalysts. *J Energy Chem*, 2022, 64: 263–275
- 27 Liu D, Zhang C, Zhou G, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: Promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700270
- 28 He J, Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2019, 20: 55–70
- 29 Al Salem H, Babu G, Rao C V, et al. Electrocatalytic polysulfide traps for controlling redox shuttle process of Li-S batteries. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11542–11545
- 30 Li Z, Zhou C, Hua J, et al. Engineering oxygen vacancies in a polysulfide-blocking layer with enhanced catalytic ability. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907444

- 31 Li R, Peng H, Wu Q, et al. Sandwich-like catalyst-carbon-catalyst trilayer structure as a compact 2D host for highly stable lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 12129–12138
- 32 He J, Bhargava A, Manthiram A. Molybdenum boride as an efficient catalyst for polysulfide redox to enable high-energy-density lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004741
- 33 Song Y, Sun Z, Fan Z, et al. Rational design of porous nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene as a multifunctional electrocatalyst for Li-S chemistry. *Nano Energy*, 2020, 70: 104555
- 34 Yu B, Chen Y F, Wang Z G, et al. 1T-MoS₂ nanotubes wrapped with N-doped graphene as highly-efficient absorbent and electrocatalyst for Li-S batteries. *J Power Sources*, 2020, 447: 22736435
- 35 Li Y, Zhou P, Li H, et al. A freestanding flexible single-atom cobalt-based multifunctional interlayer toward reversible and durable lithium-sulfur batteries. *Small Methods*, 2020, 4: 1900701
- 36 Li T, Li Y, Yang J, et al. *In situ* electrochemical activation derived Li_xMoO_y nanorods as the multifunctional interlayer for fast kinetics Li-S batteries. *Small*, 2021, 17: 2104613
- 37 Xu H, Hu R, Zhang Y, et al. Nano high-entropy alloy with strong affinity driving fast polysulfide conversion towards stable lithium sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 212–220
- 38 Yang S, Xiao R, Hu T, et al. Ni₂P electrocatalysts decorated hollow carbon spheres as bi-functional mediator against shuttle effect and Li dendrite for Li-S batteries. *Nano Energy*, 2021, 90: 106584
- 39 Zhang Y, Liu J, Wang J, et al. Engineering oversaturated Fe-N₅ multifunctional catalytic sites for durable lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 26622–26629
- 40 Meng R, Du Q, Zhong N, et al. A tandem electrocatalysis of sulfur reduction by bimetal 2D MOFs. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102819
- 41 Zhang S, Zhang P, Hou R, et al. *In situ* sulfur-doped graphene nanofiber network as efficient metal-free electrocatalyst for polysulfides redox reactions in lithium-sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2020, 47: 281–290
- 42 Ci H, Wang M, Sun Z, et al. Direct insight into sulfiphilicity-lithiophilicity design of bifunctional heteroatom-doped graphene mediator toward durable Li-S batteries. *J Energy Chem*, 2022, 66: 474–482
- 43 Xu J, Tang W, Yang C, et al. A highly conductive COF@CNT electrocatalyst boosting polysulfide conversion for Li-S chemistry. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 3053–3062
- 44 Shu C H, Fang L, Yang M J, et al. Cutting COF-like C₄N to give colloidal quantum dots: Towards optical encryption and bidirectional sulfur chemistry via functional group and edge effects. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202114182
- 45 Song Y W, Qin J L, Zhao C X, et al. The formation of crystalline lithium sulfide on electrocatalytic surfaces in lithium-sulfur batteries. *J Energy Chem*, 2022, 64: 568–573
- 46 Ye H, Li M, Liu T, et al. Activating Li₂S as the lithium-containing cathode in lithium-sulfur batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 2234–2245
- 47 Zhou S, Yang S, Cai D, et al. Cofactor-assisted artificial enzyme with multiple Li-bond networks for sustainable polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries. *Adv Sci*, 2022, 9: 2104205
- 48 Zhang Z W, Peng H J, Zhao M, et al. Heterogeneous/homogeneous mediators for high-energy-density lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707536
- 49 Lim W G, Kim S, Jo C, et al. A comprehensive review of materials with catalytic effects in Li-S batteries: Enhanced redox kinetics. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 18746–18757
- 50 Song Y, Cai W, Kong L, et al. Rationalizing electrocatalysis of Li-S chemistry by mediator design: Progress and prospects. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1901075
- 51 Wang P, Xi B, Huang M, et al. Emerging catalysts to promote kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2002893
- 52 Yuan Z, Peng H J, Hou T Z, et al. Powering lithium-sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts. *Nano Lett*, 2016, 16: 519–527
- 53 Zhou G, Tian H, Jin Y, et al. Catalytic oxidation of Li₂S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 840–845
- 54 Li B Q, Peng H J, Chen X, et al. Polysulfide electrocatalysis on framework porphyrin in high-capacity and high-stable lithium-sulfur batteries. *CCS Chem*, 2019, 1: 128–137
- 55 Li B Q, Kong L, Zhao C Z, et al. Expediting redox kinetics of sulfur species by atomic-scale electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *InfoMat*, 2019, 1: 533–541
- 56 Wang R, Luo C, Wang T, et al. Bidirectional catalysts for liquid-solid redox conversion in lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000315
- 57 Peng H J, Zhang G, Chen X, et al. Enhanced electrochemical kinetics on conductive polar mediators for lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 12990–12995
- 58 Sun Z, Zhang J, Yin L, et al. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur

- batteries. *Nat Commun*, 2017, 8: 14627
- 59 Zhou T, Lv W, Li J, et al. Twinborn TiO₂-TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1694–1703
- 60 Cai J, Sun Z, Cai W, et al. A robust ternary heterostructured electrocatalyst with conformal graphene chainmail for expediting bi-directional sulfur redox in Li-S batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2100586
- 61 Li Y, Wang W, Zhang B, et al. Manipulating redox kinetics of sulfur species using Mott-Schottky electrocatalysts for advanced lithium-sulfur batteries. *Nano Lett*, 2021, 21: 6656–6663
- 62 Wei Y, Wang B, Zhang Y, et al. Rational design of multifunctional integrated host configuration with lithiophilicity-sulfiphilicity toward high-performance Li-S full batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2006033
- 63 Zhao M, Peng H, Li B, et al. Electrochemical phase evolution of metal-based pre-catalysts for high-rate polysulfide conversion. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 9011–9017
- 64 Hua W, Li H, Pei C, et al. Selective catalysis remedies polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2101006
- 65 Li X Y, Feng S, Zhao M, et al. Surface gelation on disulfide electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202114671
- 66 Hou T Z, Chen X, Peng H J, et al. Design principles for heteroatom-doped nanocarbon to achieve strong anchoring of polysulfides for lithium-sulfur batteries. *Small*, 2016, 12: 3283–3291
- 67 Zhao S, Wang D W, Amal R, et al. Carbon-based metal-free catalysts for key reactions involved in energy conversion and storage. *Adv Mater*, 2019, 31: 1801526
- 68 Yuan H, Zhang W, Wang J, et al. Facilitation of sulfur evolution reaction by pyridinic nitrogen doped carbon nanoflakes for highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 1–9
- 69 Peng L, Wei Z, Wan C, et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction. *Nat Catal*, 2020, 3: 762–770
- 70 Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 71 Kaiser S K, Chen Z, Faust Akl D, et al. Single-atom catalysts across the periodic table. *Chem Rev*, 2020, 120: 11703–11809
- 72 Wang J, Jia L, Zhong J, et al. Single-atom catalyst boosts electrochemical conversion reactions in batteries. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 246–252
- 73 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 Am Chem Soc*, 2019, 141: 3977–3985
- 74 Zhang L, Liu D, Muhammad Z, et al. Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903955
- 75 Xie J, Li B, Peng H, et al. Implanting atomic cobalt within mesoporous carbon toward highly stable lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903813
- 76 Han Z, Zhao S, Xiao J, et al. Engineering d-p orbital hybridization in single-atom metal-embedded three-dimensional electrodes for Li-S batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105947
- 77 Liu W, Luo C, Zhang S, et al. Cobalt-doping of molybdenum disulfide for enhanced catalytic polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2021, 15: 7491–7499
- 78 Shi Z, Li M, Sun J, et al. Defect engineering for expediting Li-S chemistry: Strategies, mechanisms, and perspectives. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100332
- 79 Lin H, Yang L, Jiang X, et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS₂ nanoflakes for lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1476–1486
- 80 Tao Y, Wei Y, Liu Y, et al. Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb₂O₅ nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3230–3239
- 81 Zhang Z, Luo D, Li G, et al. Tantalum-based electrocatalyst for polysulfide catalysis and retention for high-performance lithium-sulfur batteries. *Matter*, 2020, 3: 920–934
- 82 Zhao M, Peng H, Zhang Z, et al. Activating inert metallic compounds for high-rate lithium-sulfur batteries through *in situ* etching of extrinsic metal. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 3779–3783
- 83 Ci H, Cai J, Ma H, et al. Defective VSe₂-graphene heterostructures enabling *in situ* electrocatalyst evolution for lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2020, 14: 11929–11938
- 84 Wang M, Sun Z, Ci H, et al. Identifying the evolution of selenium-vacancy-modulated MoSe₂ precatalyst in lithium-sulfur chemistry. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 24558–24565
- 85 Peng H J, Zhang Z W, Huang J Q, et al. A cooperative interface for highly efficient lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 9551–9558
- 86 Song Y, Sun Z, Cai J, et al. Accelerated Li-S chemistry at a cooperative interface built *in situ*. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20750–20759

- 87 Guo J, Huang Y, Zhao S, et al. Array-structured double-ion cooperative adsorption sites as multifunctional sulfur hosts for lithium-sulfur batteries with low electrolyte/sulfur ratio. *ACS Nano*, 2021, 15: 16322–16334
- 88 Shi Z, Sun Z, Cai J, et al. Manipulating electrocatalytic Li_2S redox via selective dual-defect engineering for Li-S batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2103050
- 89 Zhou X, Liu T, Zhao G, et al. Cooperative catalytic interface accelerates redox kinetics of sulfur species for high-performance Li-S batteries. *Energy Storage Mater*, 2021, 40: 139–149
- 90 Huang Q, Chen M, Su Z, et al. Rational cooperativity of nanospace confinement and rapid catalysis via hollow carbon nanospheres@Nb-based inorganics for high-rate Li-S batteries. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128504
- 91 Xiao Z, Li L, Tang Y, et al. Covalent organic frameworks with lithiophilic and sulfiphilic dual linkages for cooperative affinity to polysulfides in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 252–259
- 92 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. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 166–173
- 93 Meini S, Elazari R, Rosenman A, et al. The use of redox mediators for enhancing utilization of Li_2S cathodes for advanced Li-S battery systems. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 915–918
- 94 Zhao M, Peng H J, Wei J Y, et al. Dictating high-capacity lithium-sulfur batteries through redox-mediated lithium sulfide growth. *Small Methods*, 2020, 4: 1900344
- 95 Luo C, Liang X, Sun Y, et al. An organic nickel salt-based electrolyte additive boosts homogeneous catalysis for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 290–297
- 96 Tsao Y, Lee M, Miller E C, et al. Designing a quinone-based redox mediator to facilitate Li_2S oxidation in Li-S batteries. *Joule*, 2019, 3: 872–884
- 97 Ye H, Sun J, Lim X F, et al. Mediator-assisted catalysis of polysulfide conversion for high-loading lithium-sulfur batteries operating under the lean electrolyte condition. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 338–343
- 98 Gerber L C H, Frischmann P D, Fan F Y, et al. Three-dimensional growth of Li_2S in lithium-sulfur batteries promoted by a redox mediator. *Nano Lett*, 2016, 16: 549–554
- 99 Zhao M, Li B Q, Chen X, et al. Redox comediator with organopolysulfides in working lithium-sulfur batteries. *Chem*, 2020, 6: 3297–3311
- 100 Zhao M, Chen X, Li X Y, et al. An organodiselenide comediator to facilitate sulfur redox kinetics in lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007298
- 101 Zhao M, Li X Y, Chen X, et al. Promoting the sulfur redox kinetics by mixed organodiselenides in high-energy-density lithium-sulfur batteries. *eScience*, 2021, 1: 44–52
- 102 Yu X, Manthiram A. Electrochemical energy storage with mediator-ion solid electrolytes. *Joule*, 2017, 1: 453–462
- 103 Xie J, Peng H J, Song Y W, et al. Spatial and kinetic regulation of sulfur electrochemistry on semi-immobilized redox mediators in working batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 17670–17675
- 104 Xie J, Song Y W, Li B Q, et al. Direct intermediate regulation enabled by sulfur containers in working lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 22150–22155
- 105 Zhao C X, Li X Y, Zhao M, et al. Semi-immobilized molecular electrocatalysts for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19865–19872

Summary for “锂硫二次电池电催化”

Catalysis research in rechargeable lithium-sulfur batteries

Bo-Bo Zou¹, Xinyan Liu¹ & Hong-Jie Peng^{1,2*}¹ Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;² Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, China* Corresponding author, E-mail: hjpeng@uestc.edu.cn

Due to increasingly high demands for advanced energy storage systems, rechargeable lithium-sulfur batteries have received extensive attention in recent years for the advantages of low cost, high theoretical energy density, and environmental friendliness. However, the shuttle effect induced by lithium polysulfide intermediates and kinetically slow redox reactions limits the utilization of active materials and results in rapid capacity degradation, therefore hindering practical applications of lithium-sulfur batteries. In order to solve these problems, researchers firstly have adopted physical confinement and/or chemisorption of polysulfides to alleviate the shuttle effect. However, these strategies confront a dilemma that physically confined or chemisorbed polysulfides will eventually become saturated and so to trigger shuttle effect. If the adsorbed polysulfides can be rapidly converted to immobile solid phases, the shuttle effect could be mitigated. In this regard, researchers have adopted the concept of “lithium-sulfur catalysis” to promote kinetics of polysulfide conversion reactions. In this review, we systematically summarize recent advances in designing principles of catalytic materials and systems adopted in lithium-sulfur batteries, with aspects to both heterogeneous and homogeneous systems.

For heterogeneous systems, one research direction is to regulate processes at both cell and electrode levels using solid catalysts. At the cell level, considering the “dissolution-deposition” mechanism in which active materials are subjected to multiple phase transitions (solid-liquid-solid), it is vital to define the key step that determines the apparent reaction rates so that researchers could employ materials able to selectively catalyze the key processes. Therefore, some works are discussed with a focus on methods to quantify all-phase catalysis kinetics. To simultaneously catalyze multiple processes, “bidirectional” catalysts are introduced to enable regulation of both discharge and charge processes. At the electrode level, progress regulation focuses on the synergy between electron conduction, adsorption, and catalysis. Bulk electrical conductivity and surface polarity are identified as two key parameters of solid catalyst design for lithium-sulfur catalysis. Some works propose heterostructured catalysts to incorporate the above two parameters into one design. In addition to the catalytic processes, the reconstruction and deactivation of solid catalysts are also important processes occurring in a working battery. Some meaningful works are summarized, highlighting the dominant role of complex interactions between catalysts and polysulfides or other electrolyte components in this aspect. Once the diffusion process is no longer rate-determining, the catalytic efficiency will be governed by the adsorption/desorption and surface reaction. This motivates the optimization of catalytically active sites and catalyst structure, which presents as another research direction of heterogeneous lithium-sulfur catalysis. There are a number of effective methods to regulate the structure and catalytic performance of solid catalysts, include doping, vacancy engineering, and cooperation between multisites. On one hand, introducing heteroatoms or vacancy defects to solid catalyst can induce changes in the local electronic structure and thus modify the properties of these sites. On the other hand, cooperation between multisites with controlled “sulfiphilicity” and “lithiophilicity” is proposed beyond single-site catalysis. The cooperative sulfiphilic and lithiophilic sites that simultaneously bind heteropolar Li/S atoms are able to facilitate the dissociation or reorganization of end-group Li-S bond in polysulfides. Representative catalysts with multisite synergy are reviewed.

For homogeneous systems, the soluble and mobile nature of a homogeneous catalyst allows it to fully contact immobile reactants in lithium-sulfur batteries, such as sulfur and lithium sulfides solids. Homogeneous lithium-sulfur catalysis process is usually realized by the use of soluble redox mediators (RMs). By tuning the redox potential and diffusivity of RMs, both sulfur reduction reactions and lithium sulfide oxidation reactions could be delicately regulated. A number of typical RMs are discussed. However, similar to polysulfides, soluble RMs also suffer from severe shuttle effect. Hence, a (semi-)immobilization strategy for RM design is proposed to circumvent the inherent RM shuttle problem. Moreover, the semi-immobilization strategy can be extended to heterogeneous lithium-sulfur catalysis to endow catalysts with both heterogeneous and homogeneous characteristics. As a consequence, strongly coupled heterogeneous and homogeneous processes in lithium-sulfur batteries can be regulated concurrently. At the end of this review, the main challenges and possible directions for future innovations in lithium-sulfur catalysis are proposed, which are expected to boost development of practical lithium-sulfur batteries and analogous energy chemistry devices.

lithium-sulfur battery, shuttle effect, heterogeneous catalysis, homogeneous catalysisdoi: [10.1360/TB-2022-0050](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0050)