

锂硫催化：缘起与展望

江 欣^{1,2}, 张 辰^{2,3}, 吕 伟⁴, 张炳森⁵, 杨全红^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津市先进碳与电化学储能重点实验室, 天津 300350; 3. 天津大学海洋科学与技术学院, 天津 300072; 4. 清华大学深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055; 5. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 锂硫电池因具有高理论能量密度(2 600 W·h/kg)、低成本、环境友好等优点成为最具有应用前景的储能系统之一, 但多硫化物的穿梭效应阻碍了其实用化进程。在锂硫电池中引入催化作用, 被认为是加快硫转化反应动力学, 抑制穿梭效应最有效的策略之一。本文从锂硫电池化学角度出发, 系统梳理了“锂硫催化”研究方向的缘起、催化机制及催化剂研究进展, 提出了指导锂硫催化剂理性设计的活性描述符, 最后对锂硫电池实用化进程进行了展望。

关键词: 锂硫电池; 催化; 穿梭效应; 功能催化剂; 活性描述符

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0428-14

网络出版时间: 2023-12-05



随着中国能源战略需求的转变与“双碳”目标的提出, 发展高比能、低成本的新型电化学储能体系至关重要。锂硫电池具有理论能量密度高(2 600 W·h/kg)、价格低廉、环境友好等优点, 被认为是极具应用前景的下一代储能体系^[1]。然而, 锂硫电池的实际应用仍面临一些挑战, 包括硫及其放电产物(Li₂S₂/Li₂S)的电导率低; 中间产物多硫化物(LiPSs)溶于电解液, 导致从正极到负极的穿梭和循环寿命衰减; 硫在充放电过程中显著的体积膨胀(约 80%)等^[2-4]。其中, 多硫化物的穿梭效应被认为是阻碍锂硫电池商业化应用的主要瓶颈之一。

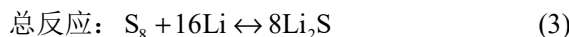
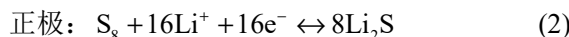
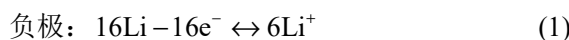
传统物理限域和化学吸附被证明是解决锂硫电池穿梭效应的重要策略^[5-6], 但其仍属于“被动式”的解决方案, 无法从源头上解决多硫化物穿梭瓶颈。引起穿梭效应的根源在于液相中间产物多硫化锂(Li₂S_n, 4≤n≤8)向固相终产物 Li₂S₂/Li₂S 的转化缓慢, 在电解液中持续积累并受到浓度梯度和电场作用的驱动扩散至负极。因此, 如何进一步深入理解锂硫电池化学中硫的转化过程, 从电催化反应动力学的角度提出促进 LiPSs 快速转化和固相产物均匀沉积的根本方法, 对于推进锂硫电池的实用化进程

具有重要的理论价值与实际意义。

本文以“锂硫催化”概念的提出、发展与完善为脉络, 以催化剂功能为导向, 聚焦锂硫电池中各类催化剂的设计与催化机制研究。进一步, 从理性设计的角度, 分别阐述运用第一性原理计算和实验测量的方法研究催化剂活性电子结构描述符, 并对催化剂的理性设计和如何加快锂硫电池的实用化进程等进行展望。

1 缘起——锂硫催化

不同于锂离子电池的脱嵌锂储能机制, 锂硫电池通过硫正极与金属锂负极之间的氧化还原反应实现能量的存储与释放。电极和电池的反应方程式为:



在放电过程中, 正极单质硫的还原过程涉及多个反应中间体, 固相 S₈ 与 Li⁺ 反应先生成一系列可溶性液相长链多硫化物(Li₂S₈、Li₂S₆ 和 Li₂S₄), 此阶段贡献了约 25% 的总理论容量; 紧接着 Li₂S₄ 被进一步还原为不溶性的短链 Li₂S₂ 和 Li₂S, 此阶段贡献

收稿日期: 2023-06-29。 修订日期: 2023-07-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51932005); 国家重点研发计划(2021YFF0500600)。

第一作者: 江 欣(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨全红(1972—), 男, 博士, 教授;

张 辰(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-06-29. Revised date: 2023-07-10.

First author: JIANG Xin (2000—), female, Master candidate.

E-mail: xjiang@tju.edu.cn

Correspondent author: YANG Quan-Hong (1972—), male, Ph.D., Professor.

ZHANG Chen (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qhyangcn@tju.edu.cn; zhangc@tju.edu.cn

了约 75% 的总理论容量。在充电时发生逆反应。锂硫电池的氧化还原反应过程涉及 16 个电子转移的复杂相变, 在电场和浓度梯度的驱动下, 可溶性多硫化物易从正极扩散至负极, 产生“穿梭效应”。

物理限域和化学吸附虽然可以缓解穿梭效应, 但是当材料的吸附位点饱和时其抑制作用将大大减弱, 不适用于高硫负载下电池性能的发挥。这两种策略都是将可溶性多硫化物阻挡在正极侧, 本质上仍属于“被动”的解决方案。引入催化作用提高多硫化物转化速率, 可以从“准源头”上抑制穿梭效应。

在化学工业中, 催化剂可以降低化学反应的活化能, 提高反应速率。传统硫化学中的脱硫技术为锂硫催化提供了新思路, 该技术的关键在于多步催化加氢使石油馏分中的 C—S 键断裂, 伴随硫逐步以 H_2S 形式脱除。为了获得高品质的清洁油品, 常采用高硫容、高脱硫精度的金属氧化物作为加氢脱硫催化剂^[7-8]。锂硫电池充放电过程中涉及固相 S_8 、液相多硫化物(Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$)、固相 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 三者的转化反应, 其反应过程与工业上逐步脱硫的过程十分类似。本课题组^[9]在 2014 年利用 H_2S 还原氧化石墨烯制备得到了硫均匀分散的石墨烯/硫复合正极, 该工作将工业脱硫的思想引入到锂硫电池中, 实现了传统化学工程与锂硫电池化学的有机结合。

之后, 受加氢脱硫催化剂的启发, 本课题组在 2017 年将常用的干法脱硫剂 Fe_2O_3 引入锂硫电池的多电子氧化还原反应和相变过程中, 可以有效降低化学反应势垒^[10]。在此基础上, 本课题组在 2018 年提出“锂硫催化”策略是一种“主动出击”的锂硫电池穿梭效应解决方案, 可加速多硫化物转化, 减少其在电解液中的累积, 有望从根本上降低穿梭效应发生的概率^[11]。如图 1 所示, “锂硫催化”的研究已成为锂硫电池研究的重要方向, 为锂硫电池的实用化提供了“金钥匙”。Pang 等^[12]在 2014 年报道了一种双功能硫载体材料 Ti_4O_7 , 在化学吸附 LiPSs 的同时能够促进氧化还原过程。随后 Salem 等^[13]以负载 Pt 纳米颗粒的石墨烯作为硫载体, 与原始的石墨烯/硫复合正极相比, Pt 催化剂的引入降低了反应过电位, 显著提升了电池的比容量。除金属单质与金属氧化物外, 对 LiPSs 具有强吸附能力的金属硫化物和高导电性的金属氮化物在催化 LiPSs 转化方面也被进一步探索。2016 年, Yuan 等^[14]将 CoS_2 引入碳/硫复合正极中, CoS_2 与电解液之间的界面作为 LiPSs 的强吸附和活化位点, 加速了 LiPSs 的氧化还原反应。此后, VS_2 ^[15]、 TiS_2 ^[16]、 WS_2 ^[17]、 MoS_2 ^[18] 等过渡金属硫化物催化剂被相继开发出来。Sun 等^[19]研究了氮化钒(VN)纳米带/石墨烯复合材料, 得益于

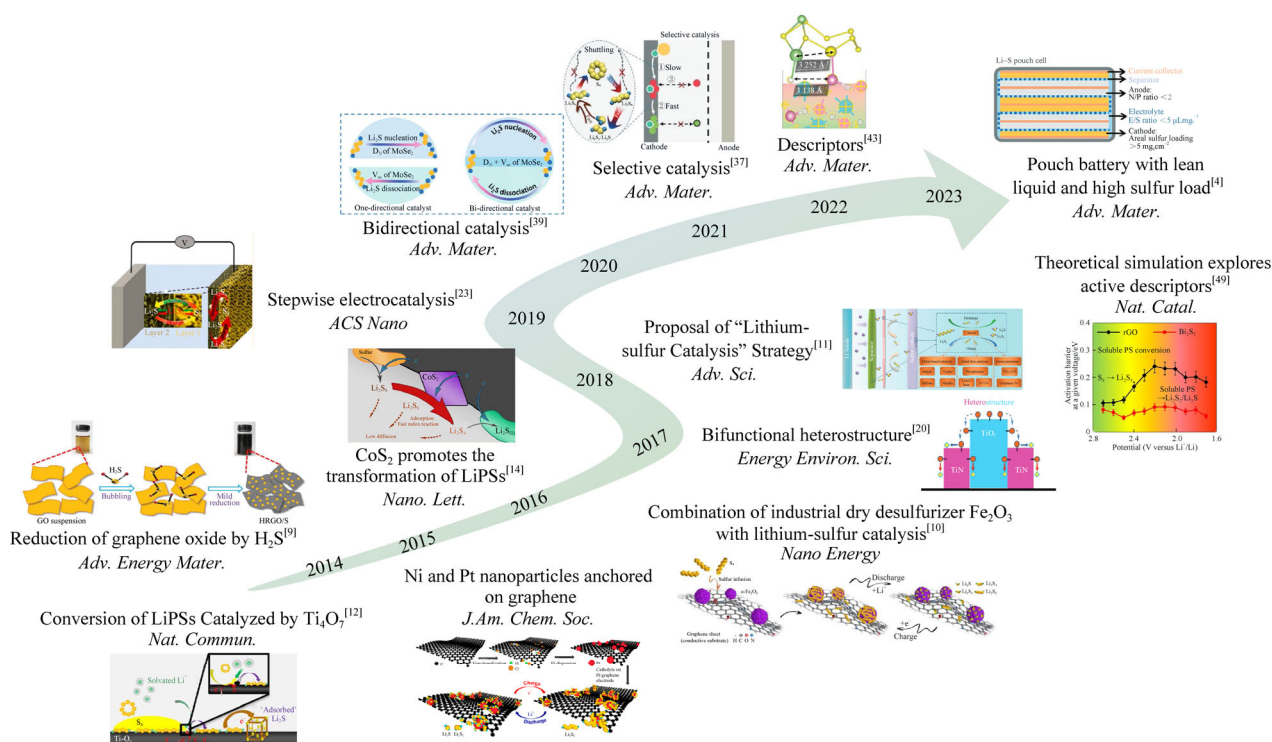


图 1 “锂硫催化”策略的发展历程

Fig. 1 Roadmap for the catalysis in Li-S battery

VN 的高导电率, 复合正极表现出更低的极化和更快的氧化还原反应动力学。此外, 不同功能集成的异质结构催化剂如 $\text{TiO}_2\text{-TiN}^{[20]}$ 、 $\text{VO}_2\text{-VN}^{[21]}$ 、 $\text{MoN-VN}^{[22]}$ 等也被开发出来, 弥补了单一金属化合物的功能局限性。Ye 等^[23]在 2019 年提出了“逐步催化”的思想, 将铁氮共掺杂碳材料(Fe-N@C)和钴氮共掺杂碳材料(Co-N@C)这两种催化剂结合使用, 分别催化硫转化过程中的“固-液”和“液-固”阶段。

随着对硫氧化还原过程的探索逐渐深入, 越来越多的研究者们开始考虑将催化过程与硫的“固-液”、“液-固”反应步骤一一对应起来, 相继提出了选择性催化、双向催化、均相催化等策略, 从“准源头”上有效抑制了多硫化物的穿梭效应。

2 发展——催化机制及催化剂构建策略

目前, “锂硫催化”被认为是抑制多硫化物穿梭问题最有效的策略之一^[11]。随着对锂硫电池化学和催化机制认识的逐步深入, 以目标为导向的催化剂设计也在不断发展, 构建具有高效催化性能的多功能催化剂是提升锂硫电池能量密度和循环稳定性的关键。本节以锂硫电池反应过程中催化剂的功能为导向, 以催化剂的构建策略(见图 1)为主线, 总结了目前催化剂的研究进展。

2.1 导电-吸附作用

锂硫电池中硫载体材料应当具有高导电性、适中吸附性和高电催化活性, 能在化学锚定 LiPSs 的同时加快硫氧化还原反应的电子转移速率。过渡金属化合物如金属氧化物、硫化物、氮化物、磷化物等具有丰富的极性位点, 对多硫化物具有较强的化学吸附能力和良好的催化转化效果, 是目前应用较为广泛的一类催化剂。

Pang 等提出 Ti_4O_7 催化剂之后, 又构建了一种超薄 MnO_2 纳米片^[24]。LiPSs 被 MnO_2 化学吸附并在表面原位生成硫代硫酸盐, 进一步与可溶性多硫化物反应生成连多硫酸盐和 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$, 加速了多硫化物的转化。Li 等^[25]构建了一种生长于氧化还原石墨烯(rGO)上的 VO_2 纳米带用作硫宿主材料, 其中 VO_2 对 LiPSs 具有强烈的化学吸附作用, rGO 保证了良好的电子传导能力。然而, 金属氧化物的导电性较差, 造成化学吸附多硫化物后的电荷转移过程缓慢, 影响进一步转化。Wang 等^[26]将高导电性的 RuO_2 引入富氮掺杂的介孔碳(NMC)中, NMC 的高比表面积和大的孔体积能够缓解硫在反应过程中的体积膨胀, 均匀分布的 RuO_2 能够有效吸附 LiPSs 并促进其转化。

在众多过渡金属化合物中, 金属氮化物具有最高的电导率。Kim 等^[27]结合理论计算和实验分析, 发现 TiN 对硫具有强化学吸附作用, TiN 表面优先稳定短链多硫化物, 并促进长链多硫化物断裂成短链, 从而有效抑制了穿梭效应。金属硫化物具有强亲硫性和低锂化电压, Zhou 等^[28]以一系列金属硫化物为模型, 通过密度泛函理论(DFT)计算揭示了金属硫化物的导电性、表面 LiPSs 吸附强度及 Li^+ 迁移能垒对抑制穿梭效应和改善电池性能至关重要。研究表明, 相比于其它金属硫化物, VS_2 、 TiS_2 和 CoS_2 可使电池达到更高的容量、更低的过电位和更优异的循环稳定性。对于过渡金属磷化物, Tao 等^[29]设计了基于 Ni_2P 、 Co_2P 和 Fe_2P 的 N/P 共掺杂碳纳米片复合正极, DFT 计算与电化学测试表明, 金属磷化物对可溶性多硫化物存在化学吸附作用, 而且对 Li_2S 的分解具有一定催化效果, 含金属磷化物的锂硫电池表现出更高的可逆容量和优异的循环性能。图 2 为过渡金属化合物基催化剂的构建策略。

过渡金属化合物的导电性会对多硫化物与主体材料之间的电荷转移产生影响。构建兼具高导电性和高催化活性的催化剂对硫氧化还原反应动力学的改善和穿梭效应的抑制至关重要。

2.2 双功能催化

单一的金属化合物难以兼顾对多硫化物的吸附、扩散和转化。为了克服单一组分的局限性, 研究者们设计了不同组分结合的异质结构催化剂, 实现了多功能协同催化。图 3 为不同双功能异质结构催化剂的构建策略和催化机制。

本课题组^[20]报道了一种孪生的 $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 异质结构, 该结构通过一步法合成, TiO_2 与 TiN 之间具有良好的界面接触(见图 3a)。其中, TiO_2 的强吸附性有利于捕获可溶性多硫化物, TiN 的高导电性则有助于电子的快速转移, 由此实现了 TiO_2 表面吸附的 LiPSs 向孪晶 TiN 表面的快速扩散进而被催化转化, 非常有效地抑制了穿梭效应, 形成了对 LiPSs 的“吸附-迁移-转化”反应路径。将这种异质结构负载于石墨烯上作为正极硫宿主材料, 硫负载量为 3.1 mg/cm^2 和 4.3 mg/cm^2 时的锂硫电池可在 1 C 倍率下充放电循环 2 000 次, 容量保持率仍高达 73%和 67%, 展示了优异的循环稳定性。继此工作后, 本课题组原位制备了具有强多硫化物吸附能力、优异多硫化物转化活性、高比表面积和电子导电性的 $\text{TiO}_2\text{-MXene}$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)异质结构^[30], 并创新性地利用硫化度调控策略原位构建了 $\text{WS}_2\text{-WO}_3$ 异质结构^[31], 二者间具

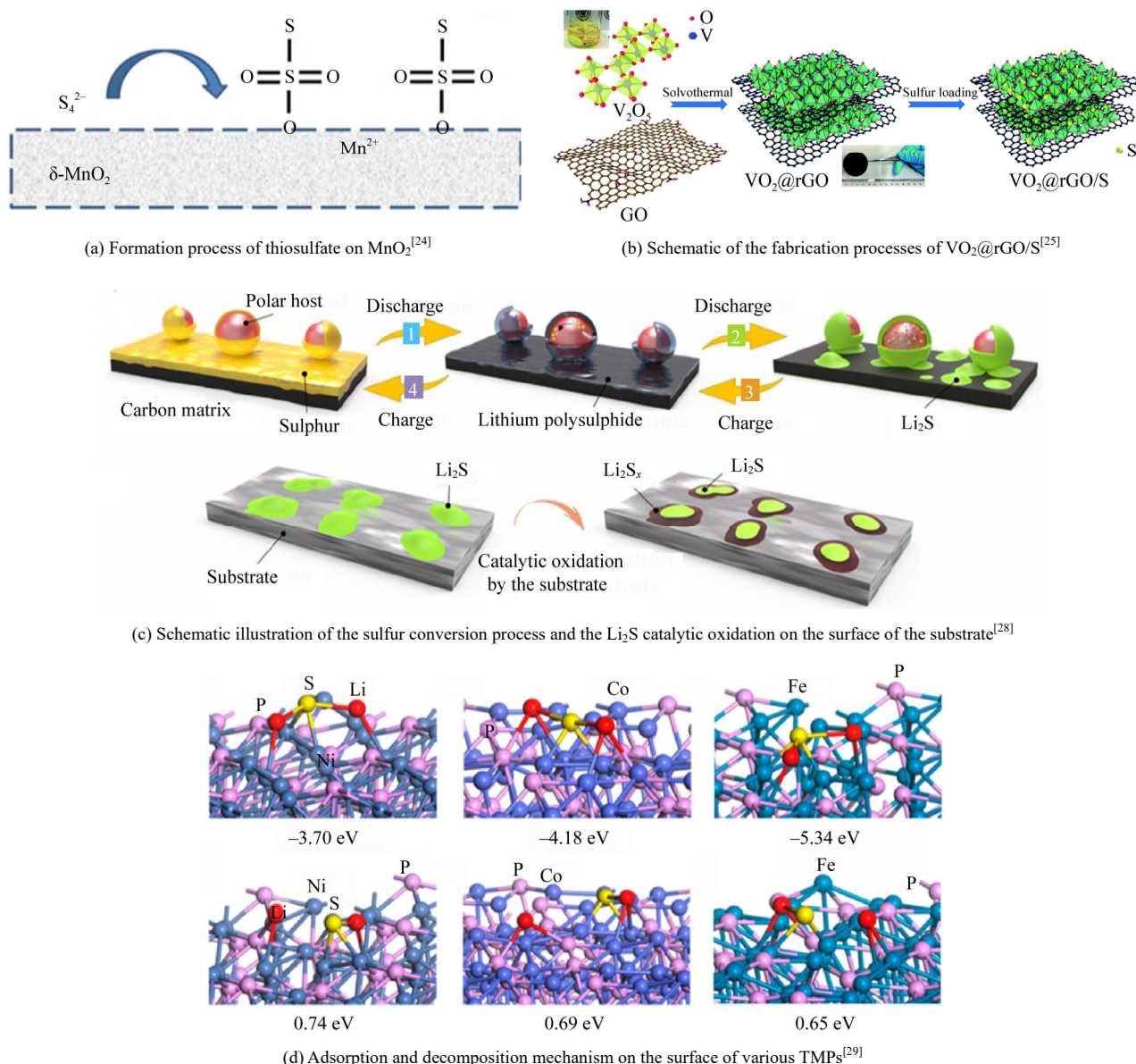


图 2 过渡金属化合物基催化剂的构建策略
Fig. 2 Construction strategy of transition metal compound-based catalysts

有紧密的原子级界面接触, 可以形成丰富的界面活性位点。由于 WS_2 在 WO_3 表面的生长量是可调的, 可实现 WO_3 对 LiPSs 的吸附能力与 WS_2 对 LiPSs 的催化活性间的平衡, 硫化度适中的 WS_2 - WO_3 异质结构可有效加速 LiPSs 转化并提高硫的利用率。在正极中添加 5% (质量分数) WS_2 - WO_3 异质结构的锂硫电池显示出优异的倍率性能和良好的循环稳定性, 在 0.5 C 下循环 500 次的单圈容量衰减率仅 0.06%。

Li 等^[32]研究了一种氮掺杂多孔碳封装 Co 纳米颗粒形成的“Mott-Schottky”异质结($\text{Co}@\text{NC}$)作为硫宿主, 通过理论计算证明了 Co 中的部分电子转移到 NC 上, 形成了由 Co 指向 NC 的内置电场, 并存在自发的电荷再分布(见图 3e)。Co 对 LiPSs 的强吸

附效果和 $\text{Co}@\text{NC}$ 异质界面处的电荷再分布形成的内置电场能够降低硫氧化还原反应能垒, 改善硫转化反应动力学。类似地, Zhang 等^[33]报道了一种 MnS - MoS_2 异质结催化剂, 在二者紧密接触时, 电子自发从 MnS 迁移到 MoS_2 , 衍生的内置电场提高了电子导电性, 同时受益于 MnS 和 MoS_2 对 LiPSs 出色的吸附能力, 此异质结构强化了多硫化物的“吸附-扩散-转化”过程, 基于 S/MnS - MoS_2 组装的 Li-S 电池在 0.5 C 时可达 1 388 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高初始容量, 300 次循环后的单圈衰减率仅 0.067%。此外, 诸多研究报道了 ZnS - SnS ^[34]、 MoS_2 - MoO_3 ^[35]、 CoO - NiO ^[36] 等异质结构, 由于不同组分和异质界面的功能协同性, 均展现出优异的催化活性。

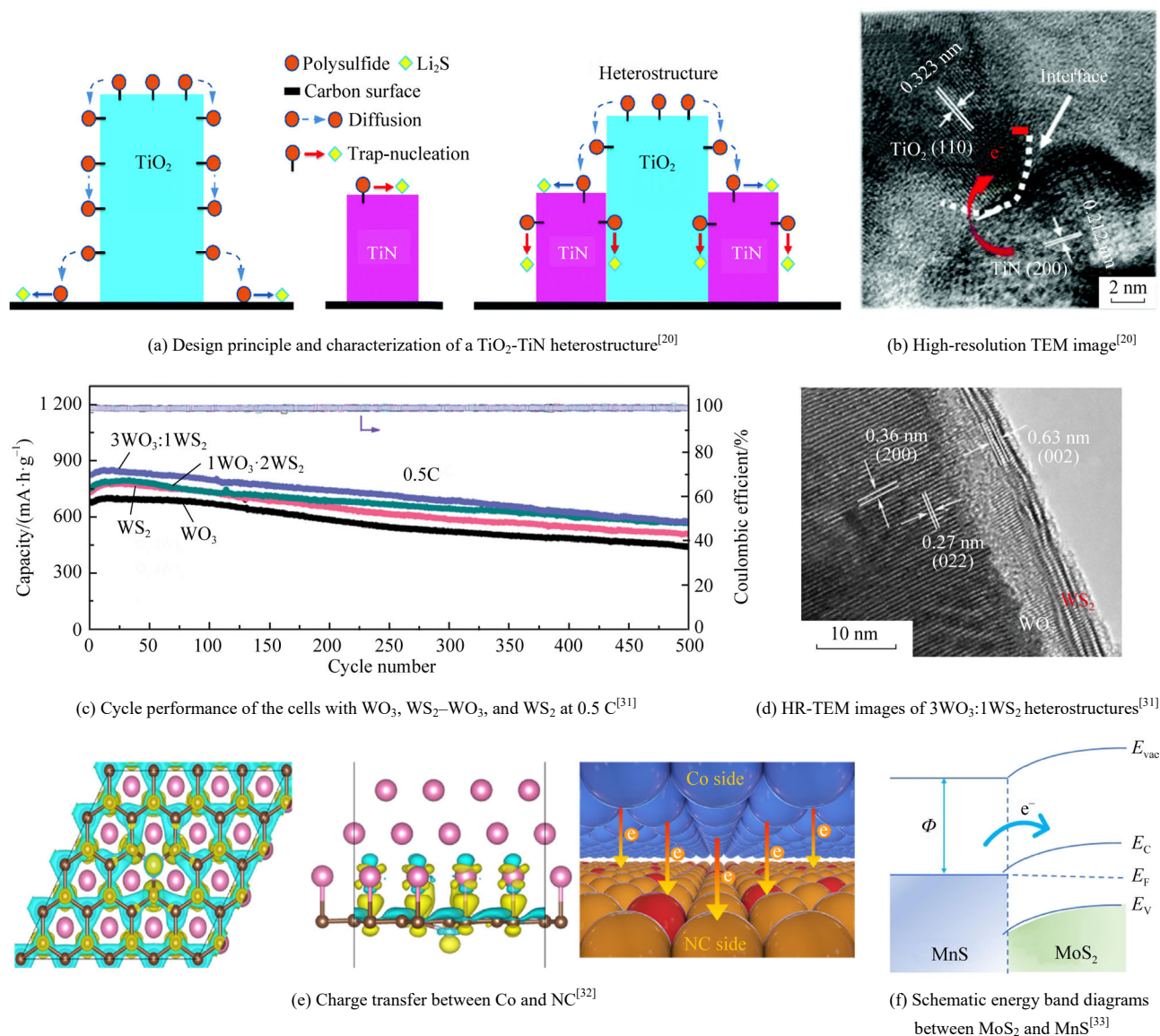


图3 不同双功能异质结构催化剂的构建策略和催化机制
Fig. 3 Construction strategies and catalytic mechanisms of different bifunctional heterogeneous catalysts

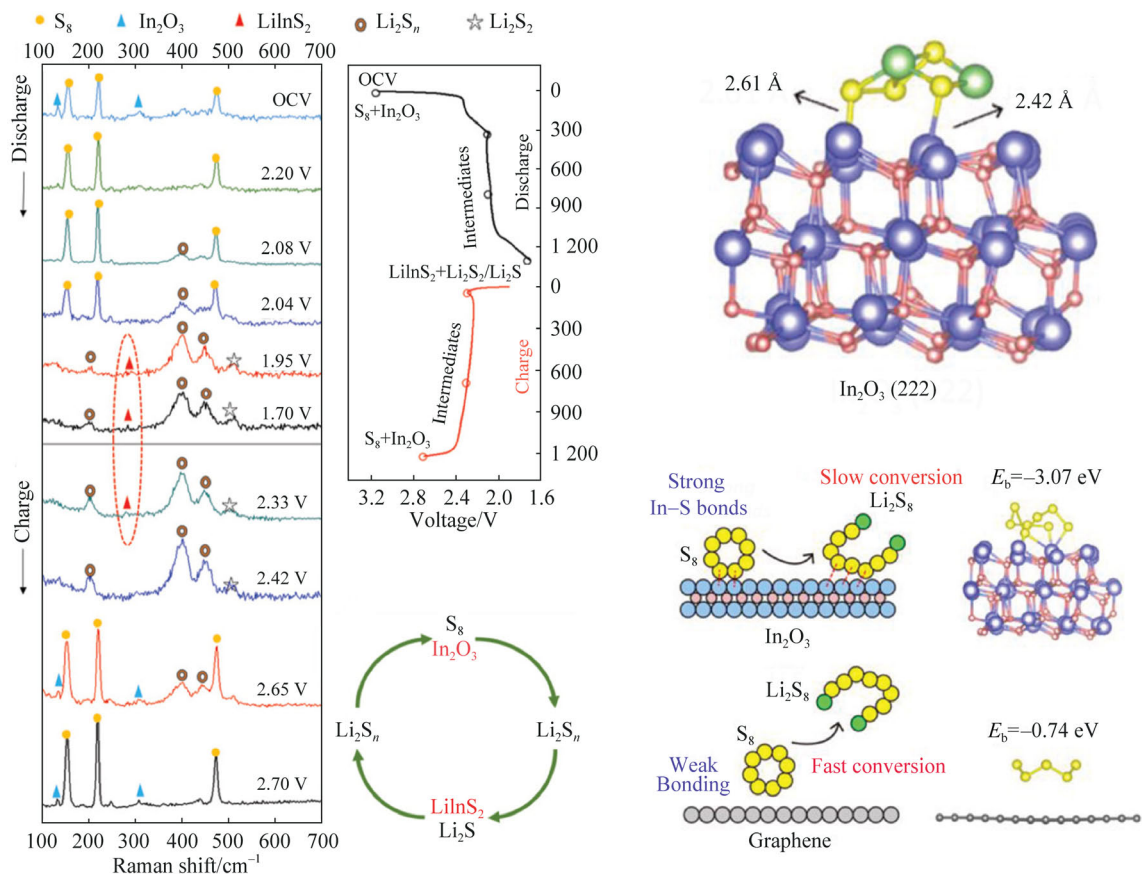
双组分异质结构具有高吸附性和高导电性的优点,有效促进硫的氧化还原过程,对该类催化材料而言,功能导向的组分类别匹配和不同组分间构建平滑紧密的异质界面是提升其催化性能的关键。

2.3 选择性催化

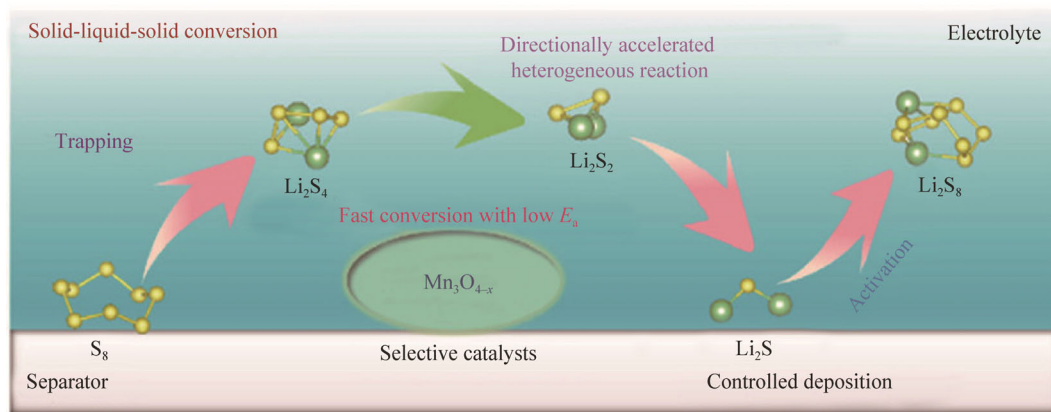
锂硫电池内部多硫化物的穿梭效应阻碍了锂硫电池的实用化进程。目前,引入的催化剂普遍加速硫转化过程中的固-液转变,但由于硫氧化还原反应是一个“固-液-固”的串联反应过程,“液-固”阶段反应速率的滞慢会导致正极侧电解液中的可溶性多硫化物累积浓度较高,仍会造成较严重的穿梭效应。因此,设计新型催化剂有针对性地加速锂硫电池反应的液-固转化过程是发展锂硫催化材料的关键环节。图4为选择性催化剂的构建策略与动态催化

机制。

本课题组^[37]提出利用具有选择性催化效果的In基催化剂特异性调控锂硫电池放电过程的多步硫还原反应,降低 S_8 向可溶性 LiPSs 转化的速率,提高液相 LiPSs 向固相放电产物 Li_2S 转化的速率。原位拉曼测试和理论计算结果表明(见图4a),在放电过程中, Li_2S_4 与 In_2O_3 形成 In-S 键,其键长接近标准的 LiInS_2 的键长(2.49 Å),证明生成了 LiInS_2 中间体,结合添加直接合成 LiInS_2 的电池性能证实动态 LiInS_2 催化剂加速了 Li_2S_n 向 Li_2S 的转化;在充电过程中, LiInS_2 催化 Li_2S 氧化为 Li_2S_n ,具有可逆催化转化效果。含In基催化剂的锂硫电池在4 C的倍率下充放电循环1 000次,容量几乎无衰减。这种“先抑后扬”的选择性催化策略有效减少了电解液中多



(a) Reaction pathway demonstrated by in situ Raman measurements^[37] (b) Optimized structure of Li_2S_4 on In_2O_3 surface and the binding energy between In_2O_3 and S_8 graphene^[37]



(c) Schematic of the catalytic effect of the $\text{Mn}_3\text{O}_{4-x}$ ^[38]

图 4 选择性催化剂的构建策略与动态催化机制

Fig. 4 Construction strategy and dynamic catalytic mechanism of selective catalysts

硫化锂的积累, 显著降低了多硫化锂穿梭的概率。Zhang 等^[38]利用表面工程策略设计了一种 $\text{Mn}_3\text{O}_{4-x}$ 催化剂, 通过在催化剂表面引入部分氧空位改变催化剂的电子结构和催化活性。在硫还原过程中形成的 MnS 和 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_{4-x}$ 具有动态催化效果, 不仅可以降低液固转化反应能垒, 而且可以调节 Li_2S 的沉积形貌。

“选择性催化”这一概念的提出, 使越来越多的研究开始聚焦于硫氧化还原过程的调控和动态催化方面, 为后续催化剂的构建策略提供了新思路。

2.4 双向催化

目前报道的催化剂仅能实现单向催化硫还原或者氧化过程, 为了加速可溶性 LiPSs 的转化和固相放电产物 Li_2S 的氧化、提高硫的利用率和电池的循

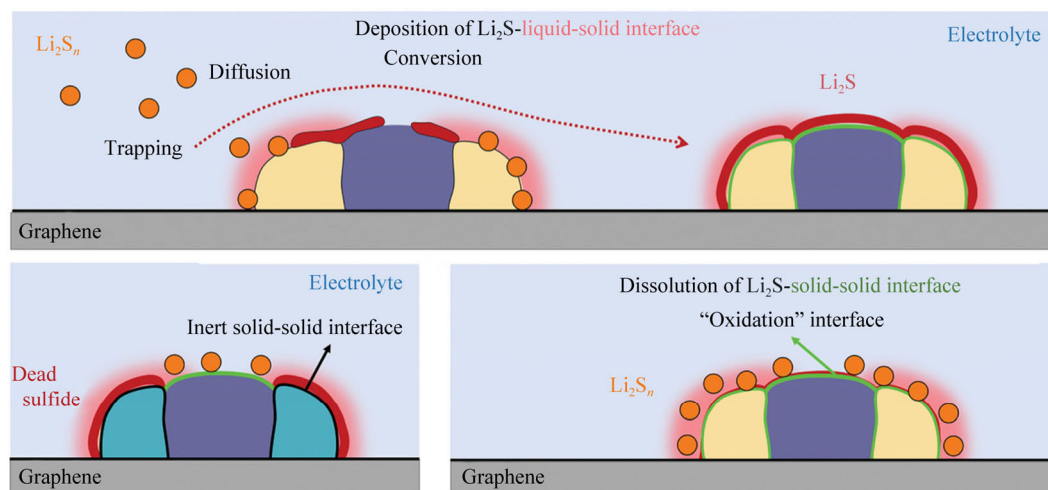
环稳定性, 迫切需要设计具有双向催化功能的催化材料。

本课题组^[39]报道了一种 Ni_3S_2 表面原位生长 TiO_2 纳米颗粒制备 $\text{TiO}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ 异质结构的方法, 可形成紧密结合的双组分异质界面。在硫还原(SRR)过程中, Ni_3S_2 催化转化被 TiO_2 捕获的 LiPSs ; 在氧化过程(SER)过程中, TiO_2 和 Ni_3S_2 协同催化加速 Li_2S 的氧化, 避免产生“死硫”, 极大地提高了硫利用效率, 使电池表现出优异的电化学性能, 以 $\text{TiO}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ 制备的硫正极在 0.5 C 下, 循环 900 次后的单圈容量衰减率为 0.038%。双向催化剂的设计为抑制穿梭效应、提高锂硫电池循环寿命提供了可行的策略。

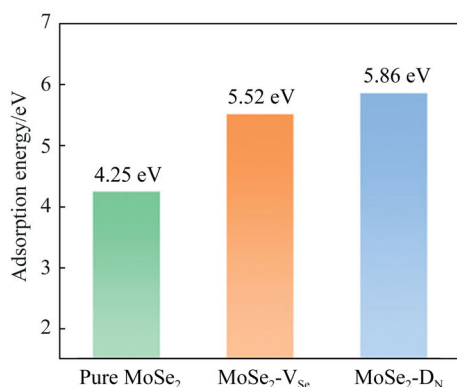
Shi 等^[40]利用缺陷工程策略, 在 MoSe_2 中同时引入氮掺杂(D_N)和硒空位(V_{Se})。首先运用密度泛函理论计算了 Li_2S 在纯材料、含 D_N ($\text{MoSe}_2\text{-D}_\text{N}$)和含 V_{Se} ($\text{MoSe}_2\text{-V}_{\text{Se}}$)的 MoSe_2 的(100)晶面上的成核(Li_2S_4 转化为 Li_2S)和解离(Li_2S 转化为 LiS)过程。如

图 5b 所见, 结合能的增大表明 2 种缺陷的引入增强了 MoSe_2 捕获 Li_2S_4 的能力。通过计算 Li_2S_4 还原为 Li_2S_2 和 Li_2S 成核的反应自由能, 发现引入缺陷的 2 种材料对应的反应自由能均小于纯材料, 由此推断缺陷的存在提高了液固转化速率; 另外, D_N 会优先加速 Li_2S 的成核过程, V_{Se} 促进 Li_2S 的解离反应。具备 D_N 和 V_{Se} 的 MoSe_2 具有优异的双向催化活性, 采用双缺陷结构的 $\text{S@N-MoSe}_{2-x}/\text{C}$ 正极具有良好的双向硫电化学性能, 在 2.0 C 下循环 1 000 次, 容量衰减率为 0.04%/次, 表现出优异的循环性能。Yu 等^[41]报道了一种简单的双向催化剂设计策略, 通过热诱导 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ (NVO)部分分解的方法制备暴露(100)晶面的 VO_2 , 形成的 $\text{VO}_2\text{@NVO}$ 对 S-S 键的断裂和 Li_2S 的氧化脱锂过程均展现出良好的催化活性。

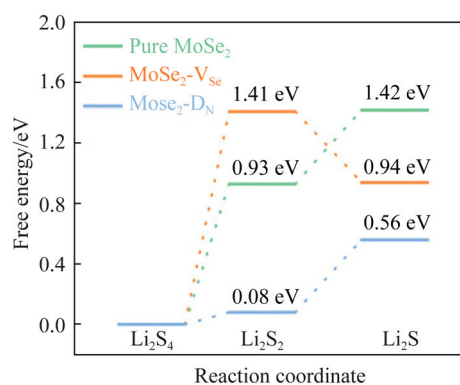
为了实现硫还原反应(SRR)和硫氧化反应(SER)的双向过程的良好反应动力学行为, 对锂硫电池的多步反应进行解耦, 设计具有双向催化特征的催化



(a) Schematic of the design of bidirectional catalyst^[39]



(b) Adsorption energy of Li_2S_4 ^[40]



(c) Free energy change of Li_2S nucleation^[40]

图 5 双向催化剂的构建策略和理论计算分析

Fig. 5 Construction strategy and theoretical calculation analysis of bidirectional catalysts

剂是十分必要的,但目前仍是锂硫催化领域的重大挑战之一。

2.5 均相催化

上述 4 类非均相催化剂的催化过程依赖于表面接触-吸附-转化,在充放电过程中难以充分接触固相反应物导致催化剂可及性较差,催化活性较低,催化剂用量高。均相催化剂通常为可溶性的有机小分子,作为氧化还原介体(RM)直接添加到电解液中。以往的研究证实,引入电解液添加剂可以保护锂负极、缓解多硫化物的穿梭效应、提高锂硫电池的安全性等。传统电解液添加剂通常为有机小分子(例如有机含硫或含氟添加剂)和无机盐类(例如 LiNO_3 中的 NO_3^- 在金属锂负极被还原成 LiN_xO_y , 可形成稳定的固态电解质层阻止 LiPSs 对金属锂负极的腐蚀)。然而,早期报道的电解液添加剂与均相催化剂的作用机制截然不同。在电池的充放电过程中,电解液添加剂会通过自身的氧化还原分解,在锂金属负极和硫正极表面形成稳定的电解质界面层,有助于降低电池的容量损失和提升循环寿命,但添加剂在循环过程中不断消耗。均相催化剂作为氧化还原介体在催化硫氧化还原反应前后化学性质保持不变,相比于电解液添加剂,均相催化剂具有更长的活性周期,能够在更长循环过程中发挥作用,可被视为具有催化多硫化物转化功能的长寿命高活性电解液添加剂,其通过抑制 LiPSs 的穿梭效应亦可实现保护金属锂负极的功能。

本课题组^[42]将一种常用于交叉偶联反应的镍基金属有机盐($\text{NiCl}_2\text{-DME}$)添加到电解液中(见图 6a)。理论计算结果表明, NiCl_2 对 LiPSs 的亲合力较高,所以在放电时与 DME 解离,同时捕获 LiPSs ,而在充电时又与 DME 重新结合,说明 $\text{NiCl}_2\text{-DME}$ 具有良好的催化稳定性,可实现催化剂的循环利用。在电解液中添加极少量(0.5%)的 $\text{NiCl}_2\text{-DME}$,可显著提高多硫化物的转化效率,降低反应的活化能,促进 Li_2S 在碳载体上均匀沉积,在 1 C 下循环 500 圈后使电池容量从 408 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 提高到 784 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。继此研究之后,Yu 等^[43]报道了一种自组装的大环 Cu(II) 配合物(CuL)作为电解液添加剂,实现对 LiPSs 的均相催化转化(见图 6b~图 6c)。与 4 个氮原子配位的 Cu(II) 离子具有平面 d_{sp^2} 杂化,并沿 d_z^2 轨道对 LiPSs 表现出强的结合亲和力。在高硫负载(10.4 mg/cm^2)和低电解质/硫(6 $\mu\text{L/mg}$)的条件下, CuL 具有稳定的循环性能,初始容量为 925 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,面积容量为 9.62 $\text{mA}\cdot\text{h/cm}^2$,表明 CuL 具有良好的均相催化能力。

由于添加的氧化还原介体溶于电解液同样会发生穿梭效应,使均相催化剂发生流失,研究者们提出了半固定化的策略来解决 RM 的穿梭问题。Zhao 等^[44]共同设计了一种半固定的均相催化剂,卟啉作为高效催化多硫化物转化的活性位点,通过共价接枝在导电且柔性的聚吡咯上(见图 6d)。卟啉中的 N 会与多硫化物中的 Li 相互作用,削弱 Li—S 键,并且卟啉与 LiPSs 具有高度匹配的能级,有利于电子转移。

均相催化剂通常作为电解质添加剂被引入到锂硫电池中,在充放电过程中捕获 LiPSs 并促进其在均相界面上的快速转化。相比于多相催化受扩散控制的影响,均相催化具有更高的催化效率。高催化活性的均相催化剂需要具有与 LiPSs 转化相匹配的氧化还原电位、高扩散性和适宜的溶解度。另外,为了消除均相催化剂带来的穿梭效应,过程控制和固定化策略是非常必要的。

3 理性设计——催化剂描述符

依据原子间电子转移与吸附键及反应活性的关联,建立相应的催化材料设计原则,是理性设计催化剂的关键。锂硫电池中的多电子氧化还原过程十分复杂,单纯从实验上采用传统的“试错”方法和化学推导很难精准地设计出具有理想功能的催化剂材料。量子化学和计算机技术的交叉发展为合理预测与分析催化剂材料的理化性质和反应过程提供了新的研究方法。传统的活性描述符如 e_g 轨道占据度和 d 带中心,虽然可以搭建起催化剂理化性质与催化性能之间的联系,但是在指导锂硫电池中多电子转化反应的催化剂设计上尚有欠缺。因此,需要以传统电催化剂的活性描述符研究为基础,进一步开发出适用于锂硫催化的描述符去指导催化剂的理性设计。本节从晶体构型和电子结构两方面总结了以晶格匹配、3d 轨道选择性、d-p 轨道杂化、p 电荷密度等为活性描述符指导催化剂理性设计的研究。

Wang 等^[45]运用 DFT 计算提出了筛选和设计高效的硫氧化还原反应电催化剂的准则——晶格匹配与 3d 轨道选择性。前者主要负责催化剂对多硫化物中间体的锚定,后者决定了催化活性的起源,进而促进了多硫化物从液相到固相的转化过程。以 SmMn_2O_5 作为模型催化剂,其(001)晶面上的 2 类活性位点 Mn 和 O 原子之间 3.138 Å 的距离与多硫化物中 Li 和 S 原子之间的 3.252 Å 的距离具有高的匹配率(96.5%),从而促进了其对多硫化物适中的结合

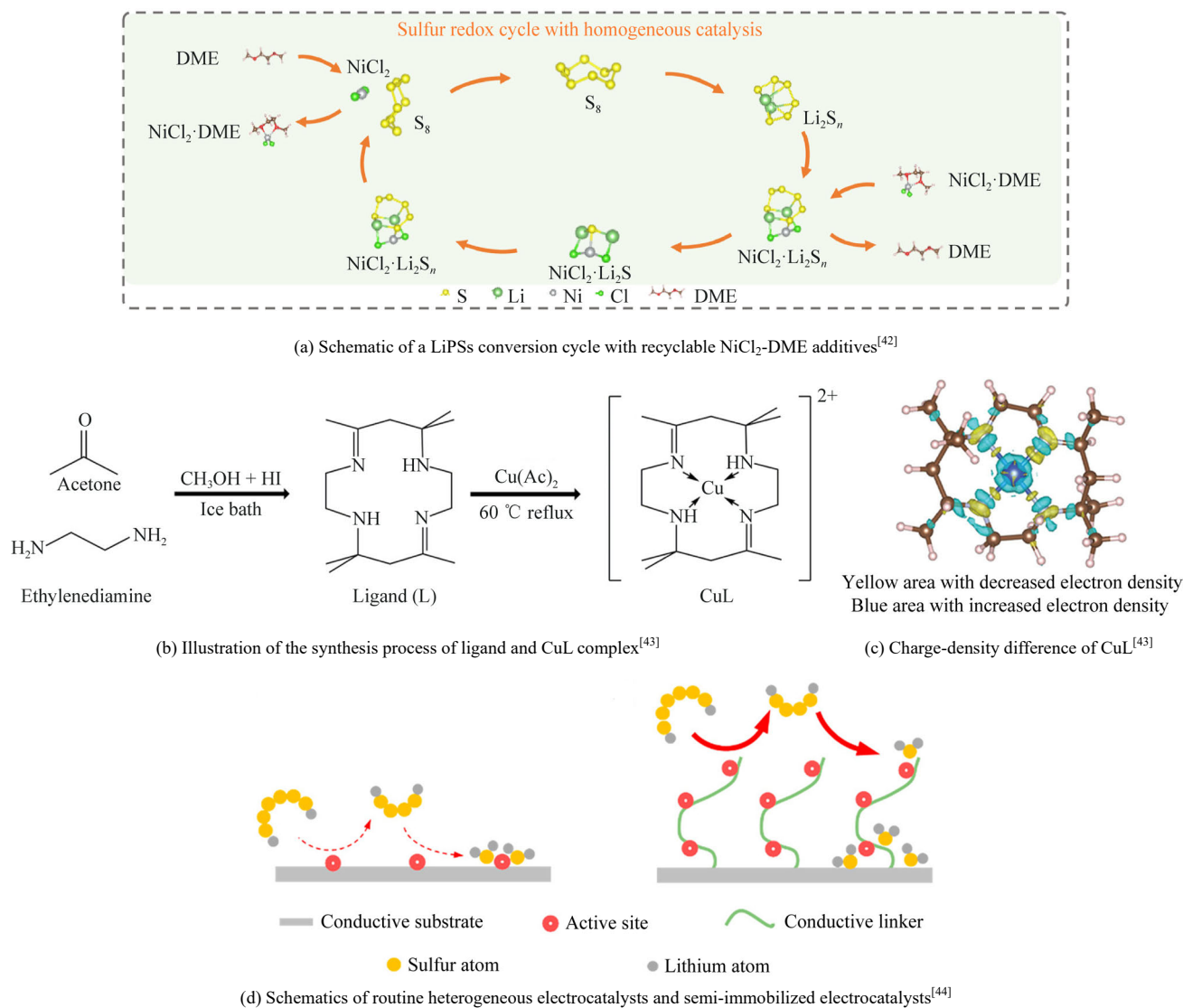


图6 均相催化剂的构建策略和半固定化策略

Fig. 6 Construction strategy and semi-immobilization strategy of homogeneous catalysts

强度,如图7a所示。金属活性位点 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 与多硫化物 S 原子的 p 轨道之间的强耦合有利于减弱 S—S 键进而活化多硫化物。 SmMn_2O_5 催化剂将速控步推迟到了固-固转化过程,并显著降低了 SRR 的过电势。在此基础上,Wang 等^[46]进一步将 DFT 计算与可解释机器学习相结合,对 SmMn_2O_5 中的 Mn 原子进行主族元素替位掺杂,探索催化剂电子结构性能之间的关系。对 LiPSs 在催化剂表面的结合能与过电势进行统计分析发现,多硫化物的结合能之间并不存在线性关系的约束,确立了 Li_2S_4 作为关键物种对催化过程的主导作用。Han 等^[47]通过电子结构计算,确定了单原子金属催化剂(SACs)与硫物种之间的 d-p 轨道杂化可以作为催化活性描述符。并且证明了低原子序数的过渡金属,如 Ti 具有

较少的填充反键态和更有效的 d-p 轨道杂化,可以与 LiPSs 和 Li_2S 结合,从而降低硫氧化还原反应的能垒。之后,Shen 等^[48]研究了一系列过渡金属阳离子(Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+})掺杂到 ZnS 的晶格中,发现催化剂对 LiPSs 的吸附能力与催化活性之间呈现火山型关系,当催化剂对 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 吸附能力过强时,不利于其解吸,会造成催化剂活性位点的毒化,降低其催化活性。

基于理论计算描述催化剂表面与反应物分子化学吸附及性能之间的关系仍与实际催化剂差距较远,在指导高性能催化剂的可控制备方面遇到困难。Hua 等^[49]将金属硫化物中硫的 p 电荷密度与 SRR 反应决速步($\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$)的表观活化能建立关联,发现并通过实验证实 p 区金属硫化物中硫的 p

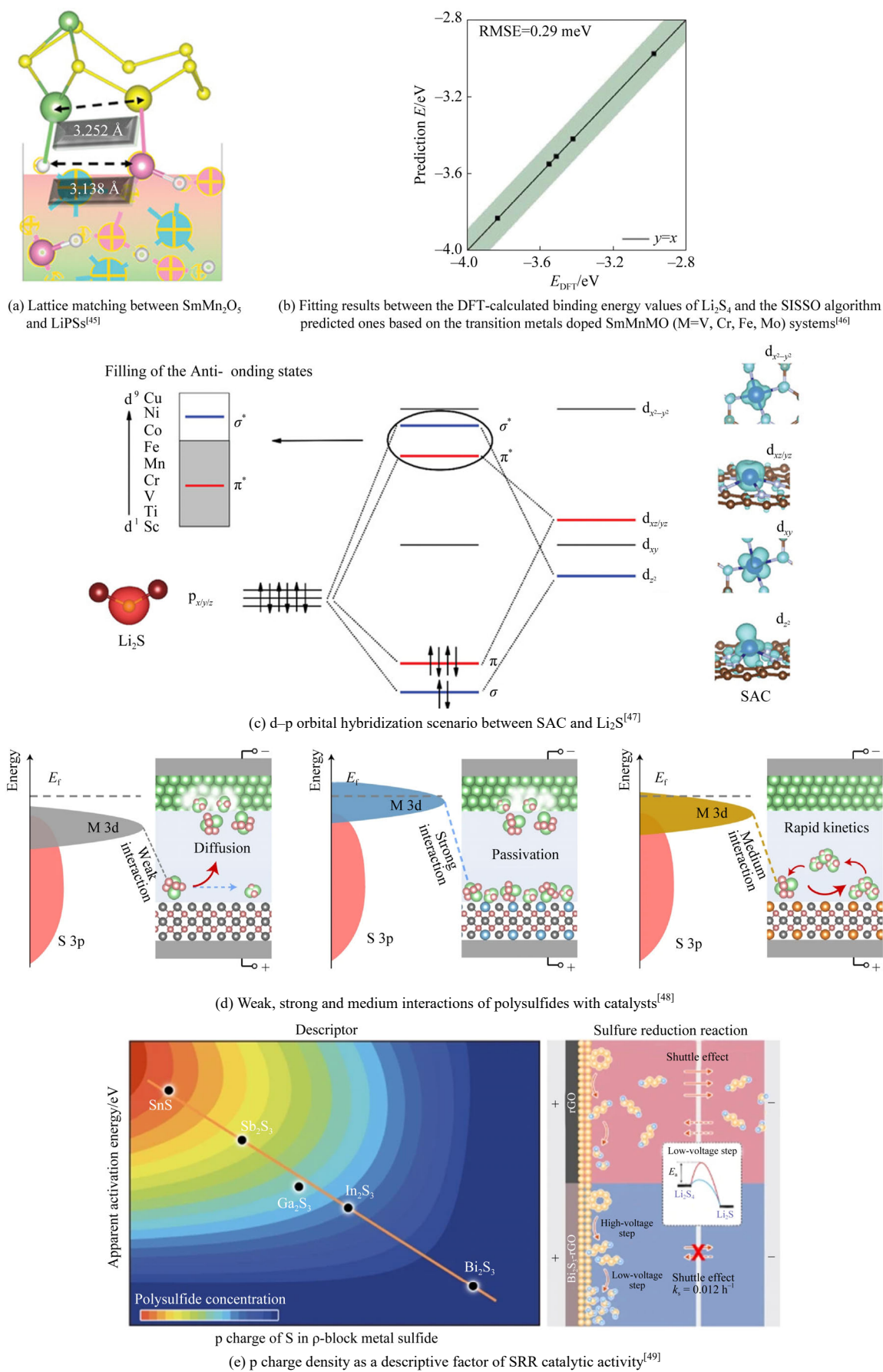


图 7 锂硫电池催化描述符的探索与确立

Fig. 7 Exploration and establishment of catalytic descriptors for Li-S battery

电荷密度可用于描述 SRR 催化剂的活性。 p 电荷密度增量最大的催化剂(Bi_2S_3)使 SRR 反应具有最低的表观活化能和最大的吸附活化熵。SRR 动力学分析显示, 表观活化能(E_a)按照 Bi_2S_3 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 Sb_2S_3 、 SnS 的顺序依次增大(0.14~0.32 eV), 电池性能测试发现, 随着 E_a 的减小, 相应电池的多硫穿梭系数(k_s)显著降低(0.012~0.133 h^{-1})。结合原位、准原位表征发现, Bi_2S_3 可促进连多硫酸盐中间体的形成, 降低 SRR 反应表观活化能。

目前, 锂硫电池反应的催化活性描述符主要是依据特定种类的金属化合物, 通过分析有限样本的电子结构及其多硫化物吸附、催化性能之间的关联性提出, 不同类别的催化剂之间性能存在巨大差异, 相关内在原因仍需进一步揭示, 描述符的普适性也需要进一步深入研究。为了对锂硫电池 SRR 和 SER 过程的催化剂设计提供精确的理论指导, 仍需进一步深入理解硫氧化还原反应, 模拟真实工况下催化剂的催化活性, 探究催化剂设计的普适性规则, 在已提出催化活性描述符的基础上借助高通量筛选健全催化剂的设计原则, 开发实用型的锂硫电池高性能催化剂。

4 展望

“锂硫催化”已被认为是解决锂硫电池实用化瓶颈的重要途径, 新的催化材料不断涌现, 对于催化机制的认识不断加深, 锂硫电池性能不断提升。随着人类对深空、深海和深地探索的不断深入, 对于电能源器件的要求不断提高。锂硫电池因其高的能量密度, 有望满足航空航天、深海航行等对电池续航里程的要求, 然而这些极端应用环境对电池高低温性能、倍率性能和安全性也提出了更大的挑战。因此, 针对锂硫电池独特的转化反应过程, 发展新型锂硫电池体系、探索新的锂硫催化研究范式迫在眉睫。在未来应主要开展以下几方面工作:

1) 催化剂失效机制与稳定性。目前锂硫催化研究多关注催化剂活性, 面向长寿命锂硫电池, 催化剂稳定性与失效机制至关重要。考虑催化剂在氧化还原反应中可能会发生重构失活现象, 催化剂重构会造成活性位点、界面组分和电子结构等发生变化, 影响催化效果。此外, 催化剂在极端温度下结构和化学组成发生改变, 导致活性位点流失, 催化活性降低。应重点将原位表征技术与电化学测试相结合, 探究催化剂重构的起源, 发掘催化剂重构组分、结构、活性位点与催化活性之间的联系至关重要。

2) 人工智能创新锂硫催化研究新范式。通过理论模拟实际工况下催化剂的催化性能, 例如模拟面向极端环境和考虑多重力场参与下的催化剂性能研究, 发掘锂硫催化活性描述符。利用密度泛函理论、分子动力学模拟和机器学习等计算化学手段深入探究催化剂与含硫物质之间相互作用的化学起源, 研究催化剂的电子结构与催化多硫化物转化活性之间的构效关系, 提出锂硫催化描述符指导催化剂的理性设计, 加速催化剂研发进程。

3) 实用化固态锂硫电池体系。面向未来电池高安全性、高体积能量密度要求, 固态电解质在抑制锂枝晶生长、阻挡多硫化物穿梭、拓宽电池工作温度区间和提高安全性等方面比液态体系更具有实用优势。发展新型固态锂硫电池体系至关重要。然而, 区别于液态体系, 固态界面下硫的转化机制及电池各组界面作用机制更为复杂。应在现有锂硫催化研究基础上, 进一步发展针对“固-固”转化机制的催化剂设计研究, 提升固态体系下活性物质反应动力学, 拓展电化学反应温度区间, 实现无(贫)液、高负载下高安全、长寿命锂硫电池的构建。

锂硫催化研究为锂硫电池实用化打开了一扇新的大门, 在新的应用场景下, 新的研究范式与手段不断发展, 仍有许多工作需要科学界和产业协同攻关, 锂硫催化的研究仍在路上。

参考文献:

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nat Mater*, 2011, 11(1): 19–29.
- [2] FANG R, ZHAO S, SUN Z, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1606823.
- [3] SEH Z W, SUN Y M, ZHANG Q F, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(20): 5605–5634.
- [4] CHEN Z X, ZHAO M, HOU L P, et al. Toward practical high-energy-density lithium-sulfur pouch cells: A review[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(35): 2201555.
- [5] YIN Y X, XIN S, GUO Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(50): 13186–13200.
- [6] FENG Y, WANG G, JU J G, et al. Towards high energy density Li-S batteries with high sulfur loading: From key issues to advanced strategies[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 32: 320–355.
- [7] WATANABE S, MA X L, SONG C S. Adsorptive desulfurization of jet fuels over TiO₂-CeO₂ mixed oxides: Role of surface Ti and Ce cations[J]. *Catal Today*, 2021, 371: 265–275.
- [8] PAHALAGEDARA L R, POYRAZ A S, SONG W Q, et al. Low temperature desulfurization of H₂S: High sorption capacities by mesoporous cobalt oxide via increased H₂S diffusion[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(22): 6613–6621.

- [9] ZHANG C, LV W, ZHANG W G, et al. Reduction of graphene oxide by hydrogen sulfide: A promising strategy for pollutant control and as an electrode for Li-S batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(7): 1301565.
- [10] ZHENG C, NIU S Z, LV W, et al. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 306–312.
- [11] LIU D H, ZHANG C, ZHOU G M, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: Promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(1): 1700270.
- [12] PANG Q, KUNDU D P, CUISINIER M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4759.
- [13] AL SALEM H, BABU G, RAO C V, et al. Electrocatalytic polysulfide traps for controlling redox shuttle process of Li-S batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(36): 11542–11545.
- [14] YUAN Z, PENG H J, HOU T Z, et al. Powering lithium-sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 519–527.
- [15] QU Y J, SHAO M M, SHAO Y F, et al. Ultra-high electrocatalytic activity of VS₂ nanoflowers for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15080–15086.
- [16] HUANG X, TANG J Y, LUO B, et al. Sandwich-like ultrathin TiS₂ nanosheets confined within N, S codoped porous carbon as an effective polysulfide promoter in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(32): 1901872.
- [17] LEI T Y, CHEN W, HUANG J W, et al. Multi-functional layered WS₂ Nanosheets for enhancing the performance of lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(4): 1601843.
- [18] LI Z N, SAMI I, YANG J, et al. Lithiated metallic molybdenum disulfide nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(1): 84–93.
- [19] SUN Z H, ZHANG J Q, YIN L C, et al. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–8.
- [20] ZHOU T H, LV W, LI J, et al. Twinborn TiO₂-TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(7): 1694–1703.
- [21] SONG Y Z, ZHAO W, KONG L, et al. Synchronous immobilization and conversion of polysulfides on a VO₂-VN binary host targeting high sulfur load Li-S batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2620–2630.
- [22] YE C, JIAO Y, JIN H Y, et al. 2D MoN-VN heterostructure to regulate polysulfides for highly efficient lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(51): 16703–16707.
- [23] YE H L, SUN J G, ZHANG S L, et al. Stepwise electrocatalysis as a strategy against polysulfide shuttling in Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 14208–14216.
- [24] LIANG X, HART C, PANG Q, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 5682.
- [25] LI S, CEN Y, XIANG Q, et al. Vanadium dioxide-reduced graphene oxide binary host as an efficient polysulfide plague for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(4): 1658–1668.
- [26] WANG R X, WANG K L, GAO S, et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by conductive RuO₂ nano dots for lithium-sulfur batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(35): 16730–16737.
- [27] JEONG T G, CHOI D S, SONG H, et al. Heterogeneous catalysis for lithium-sulfur batteries: Enhanced rate performance by promoting polysulfide fragmentations[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(2): 327–333.
- [28] ZHOU G M, TIAN H Z, JIN Y, et al. Catalytic oxidation of Li₂S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(5): 840–845.
- [29] YUAN H D, CHEN X L, ZHOU G M, et al. Efficient activation of Li₂S by transition metal phosphides nanoparticles for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(7): 1711–1719.
- [30] JIAO L, ZHANG C, GENG C N, et al. Capture and catalytic conversion of polysulfides by *in situ* built TiO₂-MXene heterostructures for lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(19): 1900219.
- [31] ZHANG B, LUO C, DENG Y Q, et al. Optimized catalytic WS₂-WO₃ heterostructure design for accelerated polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(15): 2000091.
- [32] LI Y J, WANG W Y, ZHANG B, et al. Manipulating redox kinetics of sulfur species using Mott-Schottky electrocatalysts for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(15): 6656–6663.
- [33] XIONG W M, LIN J D, WANG H Q, et al. Construction of strong built-in electric field in binary metal sulfide heterojunction to propel high-loading lithium-sulfur batteries[J]. *J Energy Chem*, 2023, 81: 492–501.
- [34] YAO W Q, ZHENG W Z, XU J, et al. ZnS-SnS@NC heterostructure as robust lithiophilicity and sulfiphilicity mediator toward high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7114–7130.
- [35] LEI D, SHANG W Z, ZHANG X, et al. Facile synthesis of heterostructured MoS₂-MoO₃ nanosheets with active electrocatalytic sites for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20478–20488.
- [36] WU L S, HU J P, YANG X R, et al. Synergistic effect of adsorption and electrocatalysis of CoO/NiO heterostructure nanosheet assembled nanocages for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(44): 23811–23822.
- [37] HUA W X, LI H, PEI C, et al. Selective catalysis remedies polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(38): 2101006.
- [38] ZHU Y J, ZUO Y Z, JIAO X C, et al. Selective sulfur conversion with surface engineering of electrocatalysts in a lithium-sulfur battery[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(2): 1–13.
- [39] WANG R C, LUO C, WANG T S, et al. Bidirectional catalysts for liquid-solid redox conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(32): 2000315.
- [40] SHI Z X, SUN Z T, CAI J S, et al. Manipulating electrocatalytic Li₂S redox via selective dual-defect engineering for Li-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(43): 2103050.
- [41] YU Z H, LV W, LIN Q W, et al. A (110) facet-dominated vanadium dioxide enabling bidirectional electrocatalysis for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 16878–16886.
- [42] LUO C, LIANG X, SUN Y F, et al. An organic nickel salt-based

- electrolyte additive boosts homogeneous catalysis for lithium–sulfur batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 290–297.
- [43] YU Z H, HUANG X H, ZHENG M T, et al. Self-assembled macrocyclic copper complex enables homogeneous catalysis for high-loading lithium–sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(26): 2300861.
- [44] ZHAO C X, LI X Y, ZHAO M, et al. Semi-immobilized molecular electrocatalysts for high-performance lithium–sulfur batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(47): 19865–19872.
- [45] WANG L, HUA W X, WAN X, et al. Design rules of a sulfur redox electrocatalyst for lithium–sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(14): 2110279.
- [46] WANG L, HU Z H, WAN X, et al. Li_2S_4 anchoring governs the catalytic sulfur reduction on defective SmMn_2O_5 in lithium–sulfur battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(20): 2200340.
- [47] HAN Z Y, ZHAO S Y, XIAO J W, et al. Engineering d-p orbital hybridization in single-atom metal-embedded three-dimensional electrodes for Li–S batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(44): e2105947.
- [48] SHEN Z H, JIN X, TIAN J M, et al. Cation-doped ZnS catalysts for polysulfide conversion in lithium–sulfur batteries[J]. *Nat Catal*, 2022, 5(6): 555–563.
- [49] HUA W X, SHANG T X, LI H, et al. Optimizing the p charge of S in p-block metal sulfides for sulfur reduction electrocatalysis[J]. *Nat Catal*, 2023, 6(2): 174–184.

Catalysis in Lithium–Sulfur Batteries: Origin and Prospect

JIANG Xin^{1,2}, ZHANG Chen^{2,3}, LV Wei⁴, ZHANG Bingsen⁵, YANG Quan-Hong^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Carbon and Electrochemical Energy Storage, Tianjin 300350, China; 3. School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4. Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 5. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Extended Abstract

Lithium–sulfur (Li–S) battery is considered as a next generation energy storage system with a great application prospect because of its high theoretical energy density (*i.e.*, 2 600 W·h/kg), low cost and environmental friendliness. However, the shuttling of lithium polysulfides (LiPSs) is considered as one of the main bottlenecks hindering the commercial application of Li–S batteries. Conventional physical confinement and chemisorption are proved to be important strategies to solve a problem of shuttle effect, but they are still “passive” solutions and cannot solve the problem from the source. The shuttle effect is due to the slow transformation of the liquid intermediate LiPSs (*i.e.*, Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$) to the solid product $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$, which accumulates continuously in the electrolyte and diffuses to the negative electrode driven in the concentration gradient and electric field. The introduction of high-efficiency catalysts can reduce the energy barrier of sulfur conversion, accelerate a “solid-liquid-solid” conversion process, improve the utilization of sulfur, and inhibit the shuttle effect, playing a key role in improving the capacity and cycling performance of the battery. Therefore, a further understanding the sulfur conversion process in Li–S battery chemistry and putting forward the fundamental method to promote the rapid conversion of LiPSs and the uniform deposition of solid products from the perspective of electrocatalytic reaction kinetics can have important theoretical value and practical significance for promoting the practical development of Li–S battery.

In the chemical industry, catalysts can reduce the activation energy of chemical reactions and increase the reaction rate. The desulfurization technology in conventional sulfur chemistry gives inspirations for the catalysis in Li–S battery. The key to this technology is that the C–S bond in petroleum distillate is broken by multi-step catalytic hydrogenation, and sulfur is gradually removed in the form of H_2S . The charge-discharge process of Li–S battery involves the conversion of solid phase S_8 , liquid phase polysulfide (*i.e.*, Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$) and solid phase $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$. The reaction process is similar to the industrial step-by-step desulfurization process.

In this review, from the perspective of battery chemistry for Li–S batteries, the origin of the catalysis for Li–S batteries, catalytic mechanism and research progress of catalysts were summarized, and the activity descriptors guiding the rational design of catalysts for Li–S batteries were proposed. Finally, the future development of Li–S batteries was prospected. The idea of industrial desulfurization was introduced into Li–S battery to realize the combination of conventional chemical engineering and Li–S battery chemistry. The “lithium-sulfur catalysis” strategy is demonstrated as a “proactive” solution to the problem of shuttle effect of Li–S batteries, accelerating the transformation of polysulfides and reducing their accumulation in electrolyte, which is expected to fundamentally inhibit the shuttle effect. Since 2014, transition metal oxides, sulfides, nitrides and carbides have been developed as effective catalysts for Li–S battery. In addition, heterostructure catalysts with different functions have been also developed with multi-functions. With the comprehensive understanding of the sulfur redox process, selective catalysis, bidirectional catalysis and homogeneous catalysis have been proposed. Recent development on quantum chemistry and AI technology provides a novel research

method for reasonable prediction and analysis of the properties and reaction process of catalysts. Several key activity descriptors, such as the lattice matching, orbital hybridization and p charge density are developed to guide the rational design of catalysts. However, there are some differences in the performance of different types of catalysts, the relevant internal reasons still need to be further revealed, and the universality of descriptors also need to be further explored.

Summary and prospects “Lithium-sulfur catalysis” is considered as an important strategy to solve the bottleneck of practical application of Li-S batteries. Although a variety of catalytic material systems are developed, the catalytic mechanism still remains unclear, and advanced theories need to guide the rational design of high-efficiency catalysts. Therefore, it is extremely urgent to develop a novel lithium-sulfur battery system and explore an effective research paradigm of Li-S catalysis for the conversion reaction process of Li-S battery. Future research directions focus on three aspects: 1) The failure mechanism and stability of catalysts should be investigated; 2) The structure-activity relationship between the electronic structure and catalytic performance of the catalyst should be deeply explored by AI technology; and 3) The conversion mechanism of solid-state Li-S battery should be clarified, and a novel practical solid-state Li-S battery system should be constructed for some future extreme applications.

Keywords lithium-sulfur batteries; catalysis; shuttle effect; functional catalysts; activity descriptor