应用科技研究

2026 年 10 月 第 1 卷第 4 期

锂硫电池硫正极单原子催化剂：配位结构与电子结构调控

叶丹，徐强*

佳木斯大学 材料科学与工程学院，黑龙江 佳木斯

摘　要｜锂硫电池（LSBs）具有较高的理论比容量和能量密度，被认为是极具潜力的下一代高比能储能体系。然而，多硫化锂（LiPSs）穿梭、硫氧化还原动力学缓慢以及 Li2S 生成与分解困难等问题，仍严重制约其实际应用。单原子催化剂（SACs）凭借较高的原子利用率以及可调控的配位结构和电子结构，为加速硫物种转化提供了有效途径。本文综述了 SACs 在锂硫电池硫正极中的研究进展，重点讨论多步硫氧化还原过程及其动力学瓶颈，并分析中心金属、配位数、异质原子配位和局域对称性对催化行为的影响。合理设计单原子催化剂有望进一步推动高能量密度、长循环寿命锂硫电池的发展，并为先进储能体系提供新的设计思路。

关键词｜锂硫电池；单原子催化剂；硫氧化还原反应；配位结构；电子结构

Copyright © 2026 by the author(s).
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

引言

随着对高能量密度和可持续储能技术需求的不断增长，先进二次电池体系受到广泛关注[1-3]。锂离子电池（LIBs）目前已广泛应用于便携式电子设备、电动汽车和大规模储能领域。然而，传统 LIBs 主要依赖锂离子在嵌入型电极材料中的可逆嵌入/脱出，其能量密度提升逐渐受到电极材料容量的限制。相比之下，基于多电子转化反应的电池体系具有实现更高能量密度的潜力。

锂硫电池（LSBs）是最具代表性的转化型电池体系之一。硫具有 1675 mAh g-1 的理论比容量，LSBs 的理论能量密度约为 2600 Wh kg-1[4, 5]。同时，硫具有资源丰富、成本较低和环境友好等优势。然而，LSBs 的实际应用仍面临多硫化锂穿梭、硫和 Li2S 电子电导率低、LiPSs 转化缓慢以及 Li2S 成核与分解动力学迟缓等问题。这些因素会导致硫利用率下降、倍率性能受限以及容量快速衰减[6-8]。

针对上述问题，研究者已提出多孔碳限域、极性材料吸附、电解液调控、隔膜修饰以及电催化等多种策略[9-12]。其中，引入催化活性位点能够降低硫物种转化的反应能垒，并加速 LiPSs 向 Li2S 的转化，因此已成为改善硫氧化还原动力学的重要手段[13]。然而，传统金属、金属化合物及异质结构催化剂通常具有多种晶面、缺陷和不同的局域配位环境，原子利用率相对有限，其真实催化活性中心往

作者简介：叶丹，佳木斯大学材料科学与工程学院助教，主要从事镁/铝轻质双层复合材料，先进复合材料方向研究；徐强（通讯作者），佳木斯大学材料科学与工程学院讲师，主要从事电化学储能与电池正极材料设计及机理方向研究。

文章引用：叶丹, 徐强. 锂硫电池硫正极单原子催化剂：配位结构与电子结构调控[J]. 应用科技研究, 2026, 1（4）: 165-175.
https://doi.org/10.68070/qkw1hg49

往难以准确识别[14-16]。这使得局域结构与催化活性之间的构效关系难以明确，也限制了高效催化剂的进一步理性设计。

单原子催化剂（SACs）为解决上述问题提供了新的思路。孤立金属原子可通过周围 N、C、S、P 或 B 等原子的配位作用得到稳定，并形成相对明确的原子级活性中心[17-19]。SACs 不仅具有较高的金属原子利用率，还可通过调节中心金属种类、配位数、配位原子和局域对称性，精确调控活性中心与硫物种之间的相互作用。近年来，LSBs 中的 SAC 研究已由早期的中心金属筛选和 LiPSs 吸附，逐步发展到对 d-p 轨道杂化、d 带结构、电荷重分布等电子结构因素的精细调控[20]。研究重点也由单纯增强 LiPSs 吸附，转而兼顾 LiPSs 锚定、S-S 键活化、电子转移以及 Li2S 生成与分解等多个过程[21-23]。

本文聚焦于 SACs 在锂硫电池硫正极中的应用及其催化机制。重点讨论不同金属中心和局域配位结构对硫氧化还原行为的影响。同时，总结相邻单原子协同、单原子-载体相互作用及多位点级联催化等新兴策略，为高效硫转化催化剂和高能量密度 LSBs 的理性设计提供参考。

1 硫氧化还原化学与单原子催化

锂硫电池中的硫转化过程涉及多个电子转移步骤和相变过程。如图 1 所示，放电过程中，S8 首先被还原为可溶性的长链 LiPSs，随后进一步转化为短链硫物种以及不溶性的 Li2S2/Li2S；充电过程中则发生相应的逆向反应[24]。这一多步反应过程带来了多个动力学瓶颈。长链 LiPSs 需要足够的化学吸附作用以抑制其扩散，而短链硫物种则需要更加快速的界面转化。Li2S 的生成涉及相对缓慢的液-固转化和成核过程，而充电过程中绝缘 Li2S 的氧化分解同样存在较大的动力学障碍[25]。因此，高效催化剂不应仅追求最大化 LiPSs 吸附强度，而应在吸附、活化、电子转移和产物脱附之间实现合理平衡[26, 27]。SACs 能够提供结构相对明确的原子级活性中心，可通过调节中心金属及其局域配位环境实现对上述反应过程的精准调控。因此，SACs 不仅能够抑制 LiPSs 穿梭，还为揭示原子结构与硫氧化还原动力学之间的内在联系提供了理想平台。

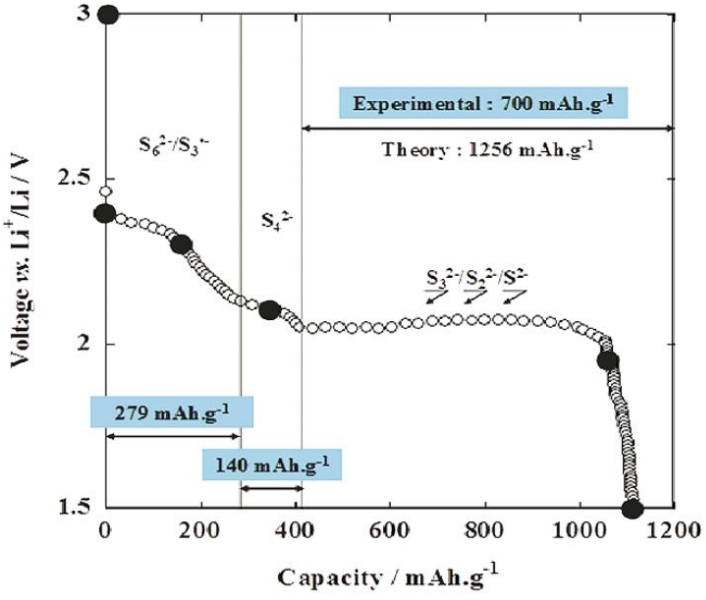

图 1 锂硫电池反应路径[24]。

Fig. 1. Reaction pathways in lithium–sulfur batteries.

2 配位结构与电子结构调控

2.1 中心金属与d-p轨道杂化

不同中心金属具有不同的 d 电子构型和轨道能级，其与 LiPSs 中 S p 轨道的耦合程度存在明显差异，从而影响 LiPSs 的吸附、电子转移以及后续 S-S/Li-S 键的活化。Han 等通过比较 Mn、Cu、Cr 和 Ti 单原子位点发现，不同金属中心与硫物种的 d-p 轨道杂化程度存在显著差异，其中 Ti 位点具有较适宜的轨道耦合以及较低的 LiPSs 还原和 Li2S 氧化反应能垒。得益于此，该材料在 0.5 C 下循环 300 圈后仍保持 845 mAh g-1 的放电比容量，每圈容量衰减率仅为 0.027%[28]。Xie 等人进一步对具有相近物理化学性质的 Fe、Co 和 Ni 单原子催化剂进行了比较，发现金属中心与硫物种作用后，其局域配位几何和氧化态均会发生变化，而这种相互作用与金属 3d 轨道和 S p 轨道的杂化程度密切相关[29]；其中，

适度的轨道杂化更有利于硫氧化还原反应，说明中心金属的催化作用取决于其与硫物种之间合理的电子耦合，而非简单追求更强的相互作用。随着研究范围进一步扩大，研究者开始在相似的结构模型下对更多过渡金属中心进行系统筛选。Zeng 等人系统研究了 3d、4d 及 5d 系列多种单原子位点，发现不同中心金属对 Li2S 的吸附强度和分解动力学呈现明显差异，其中 V、Ta 和 Nb 位点具有相对较低的 Li2S 分解能垒，而具有最强 Li2S 吸附作用的位点并不一定表现出最低的反应能垒[30]。这些研究表明，中心金属在硫转化过程中不仅承担 LiPSs 的化学锚定作用，还可通过金属 d 轨道与 S p 轨道之间的电子耦合改变硫物种的成键状态和反应能垒。值得注意的是，较强的 M-S 相互作用并不一定对应更优的催化性能，虽然作用过弱难以有效固定和活化 LiPSs，但作用过强则可能导致中间体过度稳定，不利于后续转化和产物脱附。因此，中心金属的筛选应综合考虑 LiPSs 锚定、电子转移、键活化以及产物脱附等多个反应步骤，以实现对完整硫氧化还原过程的协同促进。

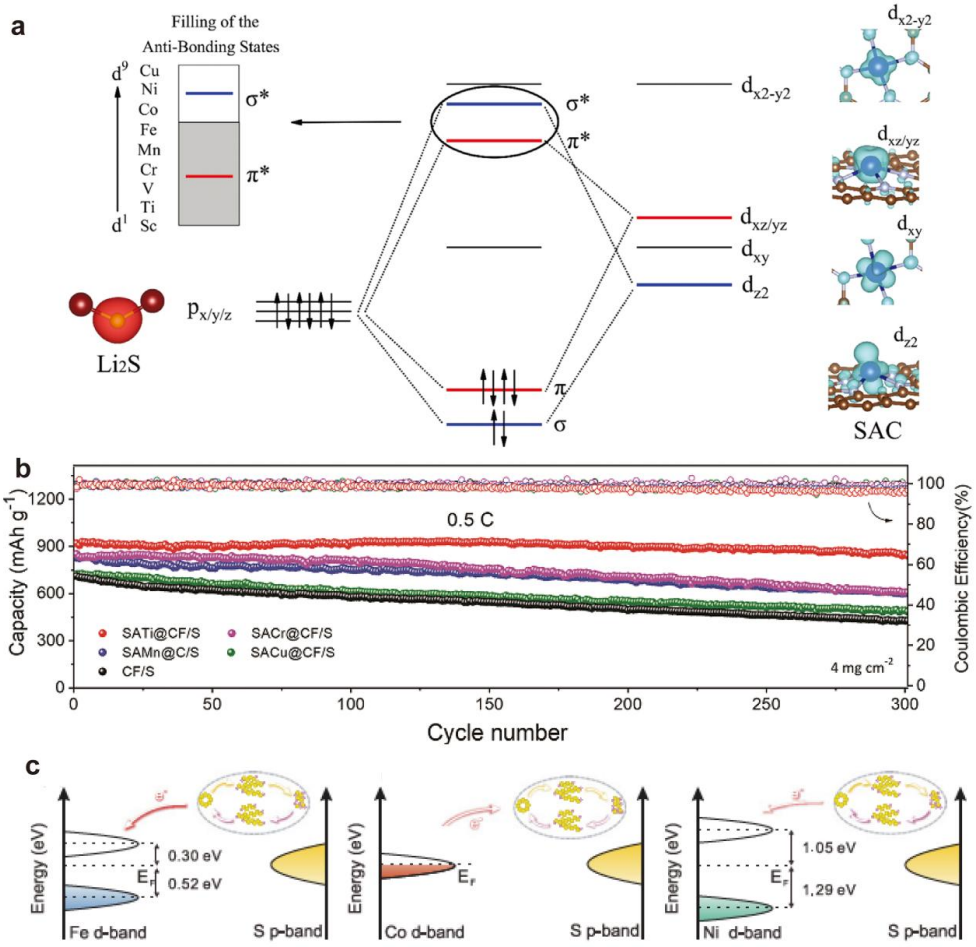

图 2 （a） SAC 与 Li_2S 之间的 d-p 轨道杂化情形[28]。（b） Ti 单原子循环稳定性。（c） 费米能级附近 Fe/Co/Ni 3d 轨道及硫物种 S p 轨道的局域电子结构示意图[29]。

Fig. 2. (a) d–p orbital hybridization between SACs and Li_2S ; (b) Cycling stability of Ti single atoms; (c) Local electronic structures of Fe/Co/Ni 3d orbitals and sulfur-species S p orbitals near the Fermi level.

2.2 配位数调控

通过改变第一配位壳层中的配位原子数，可以调节单原子金属中心的电荷分布、轨道占据及其与硫物种之间的电子耦合[31]。M-N4 是碳基 SACs 中较为常见的配位构型，但其并不一定对应最优的硫氧化还原催化活性。Zhang 等构筑了过配位 Fe-N5 活性位点[32]。与常见 Fe-N4 结构相比，额外 N 配位改变了 Fe 中心的局域电子环境，并同时促进 LiPSs 吸附和硫氧化还原反应。该材料在 1 C 下循环 500 圈后，容量保持率仍达到 73%。与这种“过配位”策略不同，降低配位数可以提高金属中心的不饱和程度。Chen 等人构筑了配位不饱和 Co-N2 位点，并以具有相同共轭微孔聚合物骨架的 Co-N4 作为对照。Co-N2 中 Co 3d 轨道与多硫化物 S 3p 轨道具有更强的杂化作用，从而增强 LiPSs 转化动力学，其电化学性能也明显优于 Co-N4 体系[33]。低配位 Co 位点的优势还得到了其他研究的独立验证。Fang 等通过剥离-蒸发策略调节 Co 单原子周围的 N

https://doi.org/10.68070/qkw1hg49

配位数，系统比较不同 Co-Nx 结构，发现高度不饱和的 Co-N2 具有更不对称的电子分布，与 Co-N4 相比能够更有效地固定和转化 LiPSs，并促进 Li2S 的沉积与分解[34]。该工作进一步将配位数变化与 LiPSs 氧化还原动力学直接联系起来，为“降低 N 配位数能够激活 Co 中心”提供了较强的实验和理论证据。配位数调控对单原子催化活性的影响并非简单取决于配位原子数量，而主要体现在其对金属中心局域电子结构的重构。过配位与低配位两类相反的调控策略均可有效促进硫物种转化，说明“最优配位数”具有明显的金属依赖性。其本质在于通过调节局域电子态，实现活性中心与 LiPSs 之间适度且匹配的相互作用，而非追求某一特定的 M-Nx 构型。因此，调控配位数效应时，应更加关注其引起的电子态变化及其对具体反应步骤的转变，而不能仅依据配位数高低判断催化性能。

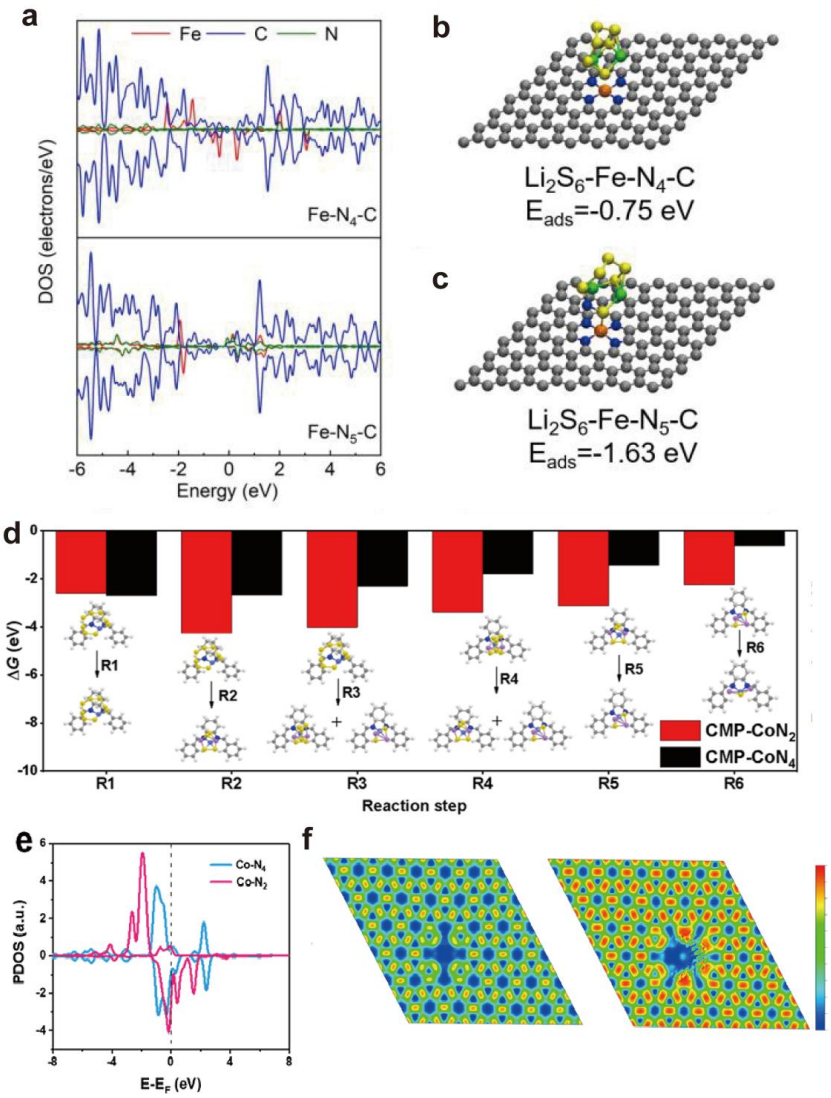

图 3 （a） Fe-N_4-C 和 Fe-N_5-C 的态密度分析。（b,c） Li_2S_6 在 Fe-N_4-C 和 Fe-N_5-C 上的优化结构及吸附能[32]。（d）S 及 LiPS 在 Co-N_4 和 Co-N_2 上的优化结构及吸附能[33]。（e） Co-N_4 和 Co-N_2 中 Co d 轨道的局域态密度（PDOS）。（f） Co-N_4 和 Co-N_2 的电荷密度差，其中红色和蓝色分别表示电子的富集与损耗[34]。

Fig. 3. (a) Density of states (DOS) of Fe–N_4–C and Fe–N_5 –C; (b, c) Optimized Li_2S_6 structures and adsorption energies on Fe–N_4–C and Fe–N_5 –C ; (d) Optimized structures and adsorption energies of S and LiPS on Co–N_4 and Co–N_2; (e) Projected density of states (PDOS) of Co d orbitals in Co–N_4 and Co–N_2; (f) Charge density differences of Co–N_4 and Co–N_2, with red and blue indicating electron accumulation and depletion, respectively .

2.3 不对称配位

打破传统 M-N4 位点的局域对称性，是进一步调控单原子中心电子结构和硫转化行为的重要策略。在对称配位构型中，配位原子形成相对均一的局域配位场；而通过改变配位原子的种类与空间分布，或引入轴向配位，可以打破金属中心周围的电子对称性，进而调节 d 轨道能级、轨道占据及其与硫物种之间的电子耦合。Liu 等设计了不对称 Fe-N3C2 位点[35]。如图 4a、b 所示，不对称配位诱导 Fe 中心

附近电子密度重新分布，并增强 Fe d 轨道与 S p 轨道之间的杂化，从而提高对 LiPSs 的锚定能力，同时降低 Li2S 沉积与分解过程的反应能垒。这表明，通过调控局域配位对称性能够协同改善 LiPSs 吸附与硫转化反应动力学。因此，Fe-N3C2-C 电池在 0.5 C 下经过 100 次循环后仍保持了 979.4 mAh g−1 的高放电容量。在此基础上，以电负性和轨道特征不同的异质原子取代部分 N 配位原子，为调节不对称电子结构提供了更大的自由度。近期研究报道了不对称 Ni-N3P1 位点[36]。如图 4c-e 所示，P 的引入改变了 Ni 中心的局域电子结构并使其 d 带中心上移，从而改变 Li2S4 在活性位点上的吸附方式，由单齿吸附转变为更有利的双齿吸附。S@Ni-NPG 电极表现出优异的高倍率循环稳定性，在 4 C 下循环 500 圈后仍保持 760 mAh g-1 的放电比容量，每圈容量衰减率仅为 0.066%。类似的调控作用也可通过 S 配位实现。近期报道的 Co-N3S1 单原子位点中，以 S 取代传统 Co-N4 位点中的部分 N 配位后，在 Co 中心周围形成明显的不对称电荷分布，并增加未配对电子[37]。由此引起的 Co d 轨道能级调节有利于电荷转移，同时增强了对 LiPSs 的吸附和催化转化能力。除平面内配位原子的替换外，轴向配位同样可以打破传统 M-N4 位点的电子对称性。Liu 等在 Co-N4 位点基础上引入轴向 Co-O 配位，构筑 CoN4-O2 不对称结构[38]。轴向 O 配位改变了 Co 3d 轨道的电子结构，并增强其与硫物种之间的 d-p 轨道杂化，使 LiPSs 的吸附强度和双向转化动力学得到同步改善，同时降低相关硫转化步骤的反应能垒。该材料在 0.1 C 的电流密度下，循环 200 次后分别表现出 811 mAh g-1 的优异容量，容量保持率分为 77%。不对称配位的本质在于通过打破金属中心局域电子对称性，引发电荷分布与轨道结构重构，从而调节金属-硫相互作用、中间体吸附及反应能垒，实现对硫氧化还原过程的协同促进。

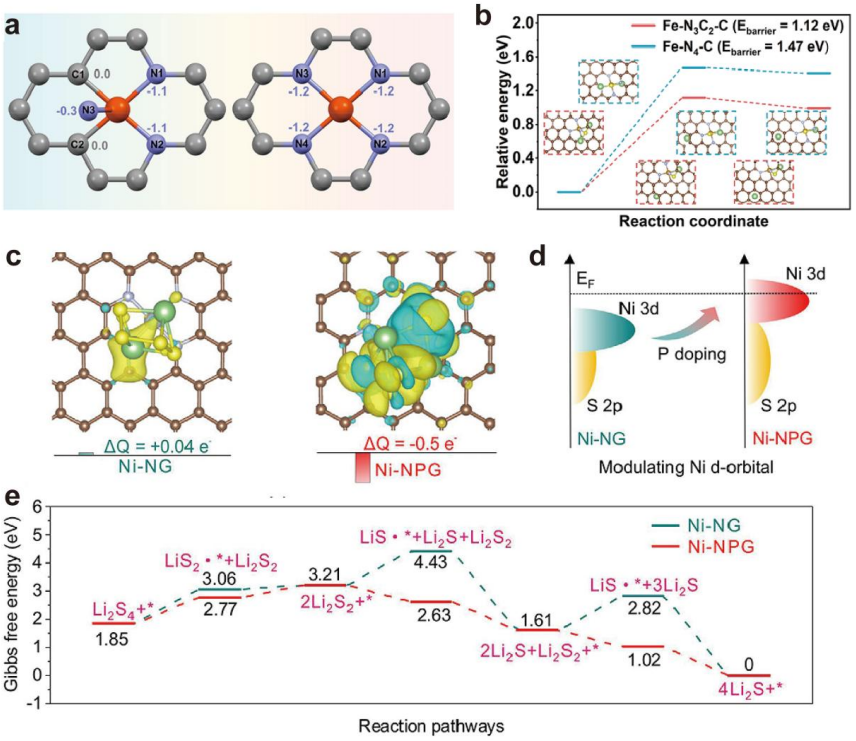

图 4（a）Fe-N_3C_2-C 和 Fe-N_4-C 中配位原子的 Bader 电荷数。（b）Li_2S 在 Fe-N_3C_2-C 和 Fe-N_4-C 上的分解过程与能垒[35]。（c）吸附于 Ni-NPG 和 Ni-NG 催化剂上的 Li_2S_4 的电荷密度差分布。（d）费米能级附近的 Ni d 轨道与硫 p 轨道结构的示意图。（e）Li_2S_4 还原为 Li_2S 在 Ni-NG 和 Ni-NPG 催化剂上的吉布斯自由能变化曲线[36]。

Fig. 4. (a) Bader charges of coordinated atoms in Fe–N_3C_2–C and Fe–N_4–C; (b) Li_2S decomposition pathways and energy barriers ; (c) Charge density differences of Li_2S_4 adsorbed on Ni–NPG and Ni–NG; (d) Schematic of Ni d and S p orbital interactions near the Fermi level; (e) Gibbs free energy profiles for Li_2S_4 reduction to Li_2S on Ni–NG and Ni–NPG .

3 多位点协同与电子结构调控

单原子催化剂具有较高的原子利用率和相对明确的局域结构，为建立活性中心电子结构与硫氧化还原动力学之间的构效关系提供了重要基础。然而，锂硫电池中的硫转化涉及长链 LiPSs 还原、短链硫物种转化、Li2S 成核沉积以及充电过程中的 Li2S 氧化等多个连续步骤，不同中间体在结构、电子状态和反应方式上存在明显差异。因此，具有相对均

https://doi.org/10.68070/qkw1hg49

一结构的孤立单原子位点未必能够同时满足各反应步骤对吸附强度、电子转移和键活化能力的不同要求[39-41]。基于这一认识，近年来单原子催化研究逐渐由单一活性中心的优化转向双原子、单原子-团簇以及单原子-载体等多位点协同，通过构建具有不同电子结构和反应功能的活性中心，实现对多步硫转化过程的协同调控[42]。近期研究也指出，均一单原子位点与多样化硫中间体之间可能存在动力学匹配不足，这为发展多位点协同催化提供了重要依据[43]。

3.1 双原子位点的电子耦合与功能分工

双原子催化剂是在孤立单原子基础上进一步引入相邻原子级活性中心，通过金属间电子耦合拓展单一位点的反应功能[44]。尤其对于异核双原子体系，不同金属具有差异化的电子结构和硫物种亲和能力，可通过相邻位点之间的协同作用调节中间体吸附与反应动力学。如图 5a 所示，Shen 等构筑了 Fe-Co 双原子位点，与相应单原子体系相比，相邻 Fe 和 Co 中心增强了对 LiPSs 的相互作用，并同时加快液-液和液-固硫还原过程，表明相邻双金属位点能够通过电子耦合形成区别于孤立单原子的协同催化行为[45]。在此基础上，后续研究进一步关注不同金属中心在硫转化各阶段中的功能分工。以 Fe-Cu 双原子体系为例，通过对不同单原子和双原子构型进行比较发现，Fe 中心主要促进放电过程中 LiPSs 向 Li2S 的液-固转化，而 Cu 中心则可调节吸附 Li2S 的电子结构，促进电子传输及充电过程中的 Li2S 分解[46]。两个金属中心分别针对放电和充电过程中的动力学瓶颈发挥作用，实现对双向硫转化的互补催化。S/FeCu-NC@rGO 电极的初始放电比容量达到 951 mAh g-1，在 1 C 下循环 500 圈的每圈容量衰减率仅为 0.045%。

与单一金属位点相比，双原子位点的优势主要来源于相邻金属中心之间的电子耦合及由此产生的功能协同。其研究重点已由早期强调“双金属协同效应”，逐步转向针对不同硫转化步骤进行位点功能分工和定向调控。不同金属中心之间的电子结构差异为多步硫反应提供了互补的吸附和活化环境，但其真实近邻结构、电子耦合方式及工作状态下的动态演变仍需进一步明确。

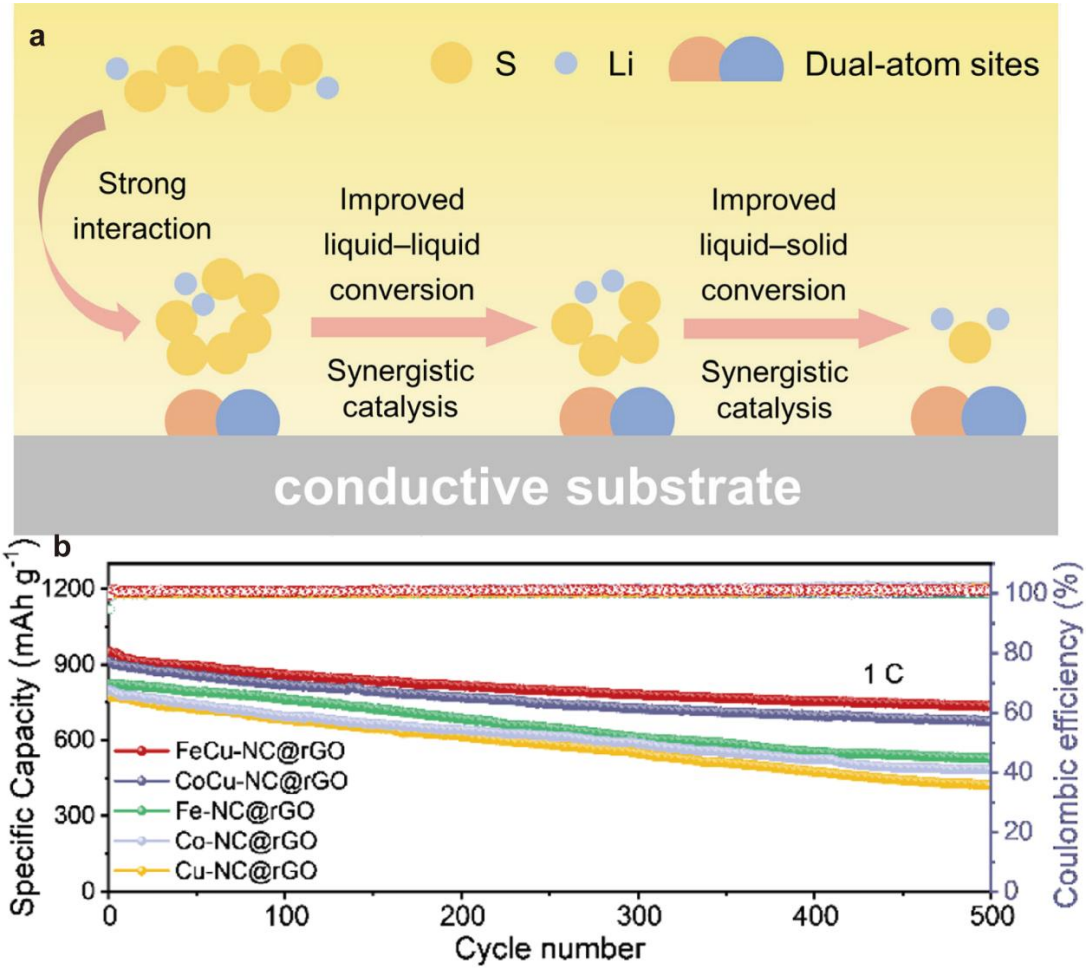

图 5 （a） Fe、Co-NC 双原子位点协同催化机理示意图[45]。（b） Fe-Cu 双原子电极的循环图。

Fig. 5. (a) Synergistic catalytic mechanism of Fe and Co dual-atom sites on NC ; (b) Cycling performance of the Fe–Cu dual-atom electrode.

3.2 单原子-团簇/纳米相的多尺度协同调控

与相邻双原子位点相比，单原子与团簇或纳米相之间的协同进一步将活性中心由原子尺度拓展至多尺度反应界面。孤立单原子具有高度分散和相对明确的局域电子结构，而团簇或纳米相则具有更丰富的表面位点和连续电子态，二者结合后可形成性质互补的吸附和催化中心，从而适配不同硫中间体及反应步骤[47, 48]。Sun 等构筑了 Fe 单原子/Fe 原子团簇协同体系[49]。S@Fe SA/ACs/CNF 正极在 2 C 倍率下初始放电比容量为 886 mAh g-1，循环 500 次后仍保持 726 mAh g-1，容量保持率为 81.9%。相比单一类型的 Fe 位点，这种同元素、不同尺度活性中心的组合能够提供更加多样化的反应环境，从而改善均一单原子位点对多步硫转化过程适应性不足的问题。在此基础上，多尺度协同进一步由“单原子-同元素团簇”拓展至“单原子-异质纳米相”的串联催化。例如，由(N,P)配位 Co 单原子与 Co2P 纳米颗粒组成的复合催化体系中，两类活性中心具有不同的局域电子结构和硫物种相互作用方式，可通过功能互补共同促进 LiPSs 吸附、转化及 Li2S 相关反应[50]。单原子-团簇协同的优势在于通过不同尺度和不同电子结构的活性中心构建互补反应界面，从而提升对多步硫转化过程的适应能力。但随着体系复杂度增加，团簇尺寸、空间距离及循环过程中的结构重构均可能影响催化行为，因此不同位点的真实功能及其协同机制仍需进一步厘清。

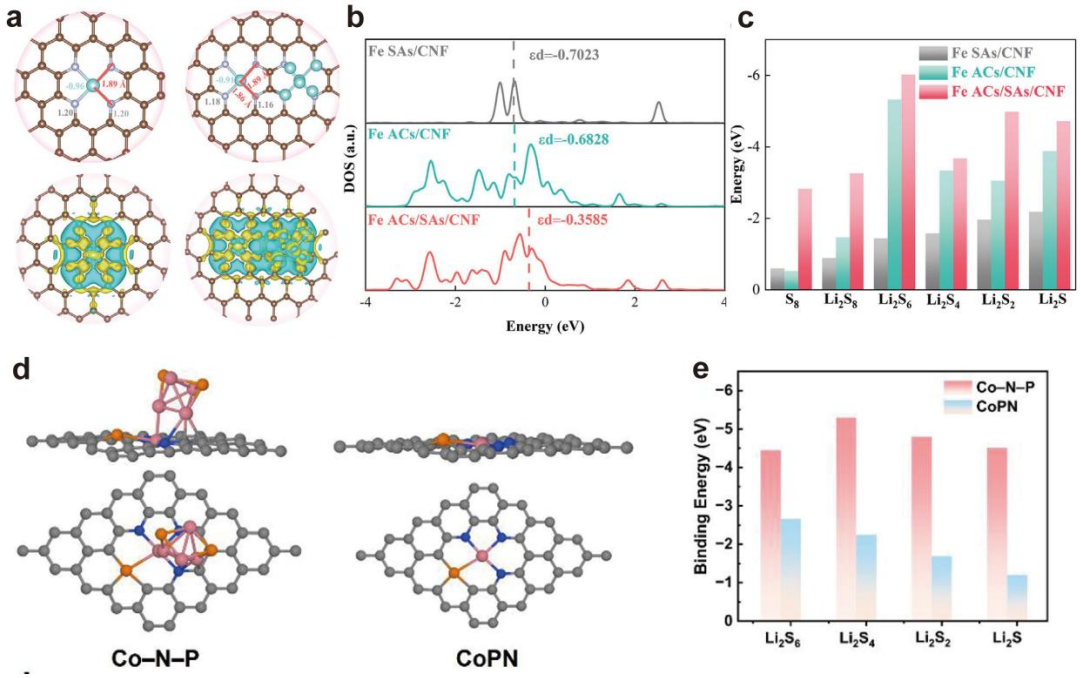

图 6（a）优化后的结构模型与电荷密度差。（b）样品的态密度（DOS）。（c）LiPSs 和 S8 的结合能[50]。（d）Co-N-P 和 CoPN 最佳构型的俯视图与侧视图。（e）硫物种在 Co-N-P 和 CoPN 上的吸附能[50]。

Fig. 6. (a) Optimized structures and charge density differences; (b) Density of states (DOS); (c) Binding energies of LiPSs and S_8 ; (d) Top and side views of optimized Co–N–P and CoPN structures; (e) Adsorption energies of sulfur species on Co–N–P and CoPN .

3.3 单原子-载体的界面耦合与功能协同

单原子催化剂的活性不仅取决于孤立金属中心，载体的极性、缺陷结构及电子性质同样会影响 LiPSs 吸附、界面电荷转移和硫转化动力学[51, 52]。因此，载体的作用已由单纯稳定和分散单原子逐渐拓展至直接参与界面催化过程。You 等以石墨相氮化碳负载 Co 单原子构筑 Co-GCN 体系[53]。该材料在 3.0 C 下的初始放电比容量达到 853.9 mAh g-1，循环 1000 圈后仍保持 405.1 mAh g-1，每圈容量衰减率仅为 0.053%（图 7b）。在此基础上，近期研究进一步将关注点由载体自身的反应功能拓展到金属-载体界面电子耦合。Han 等构筑了部分嵌入 N 掺杂碳骨架的 Cu-N4-C 单原子结构，通过增强 Cu 原子与载体之间的金属-载体相互作用，实现对 Cu 中心稳定性及界面电子结构的同步调控[52]。该界面作用诱导电荷重新分布，不仅增强了 LiPSs 的化学吸附，还促进 S-S 键活化以及 Li2S 的成核和分解。单原子-载体协同主要包括载体直接参与硫物种吸附与转化，以及金属-载体电子耦合调节单原子活性两个层面。相比单纯优化孤立金属中心，这种界面协同能够同时兼顾活性位点稳定、LiPSs 固定和反应动力学调控，但载体结构、缺陷和单原子电子效应往往相互耦合，其各自贡献仍需通过模拟和表征进一步区分[45, 49, 54]。

https://doi.org/10.68070/qkw1hg49

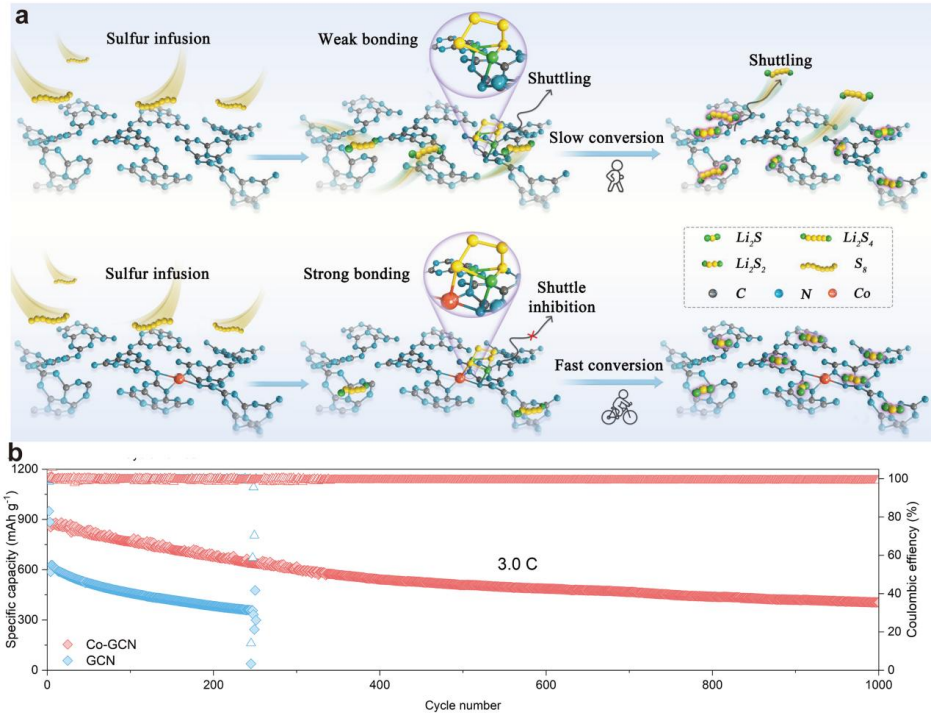

图 7 GCN 和 Co-GCN 上 （a） 转化过程示意图和（b）循环示意图[53]。

Fig. 7. On GCN and Co-GCN (a) Schematic of the conversion process; (b) Schematic of the cycling process.

4 挑战与展望

尽管 SACs 在锂硫电池中的研究取得了快速进展，但仍存在若干关键问题。首先，电池实际工作状态下的真实活性结构仍不明确。循环前表征得到的单原子配位结构，在与 LiPSs 发生作用后可能发生变化。因此，需要更多原位表征技术揭示单原子位点在反应过程中的动态配位和电子结构演变。其次，需要建立更加可靠的催化活性描述符。LiPSs 吸附能被广泛用于评价催化性能，但难以完整描述多步硫转化过程。

实际应用条件同样需要得到更多关注。目前许多 SAC 体系仍在低硫负载和过量电解液条件下进行测试。未来应更加重视高硫负载、贫电解液、高面积容量以及软包电池条件下的性能评价。同时，单原子位点的负载量和长期稳定性也十分重要。提高金属含量可以增加活性位点数量，但同时可能引起原子迁移和团聚。

未来 SAC 设计应由单纯优化孤立原子中心，逐渐转向对完整硫反应路径的调控。配位工程可用于优化单一活性位点，而相邻单原子、活性载体则能够提供互补功能。将原子尺度催化与电极尺度的传质过程相结合，将是推动实用化锂硫电池发展的重要方向。

5 结论

单原子催化剂为调控锂硫电池中的硫氧化还原反应提供了重要平台。其研究已由早期的中心金属筛选，逐步发展到对局域配位结构和电子结构的精准调控。d-p 轨道杂化、电荷重分布、d 带调控等因素，为理解单原子催化行为提供了重要依据。近年来，相邻单原子、单原子-载体协同以及级联催化等策略进一步拓展了硫转化催化剂的设计空间。未来研究需要进一步将原子尺度催化机制与实际电极条件相结合，从而推动高能量密度和长循环寿命锂硫电池的发展。

参考文献

[1] LI G, CHEN Z, LU J. Lithium-Sulfur Batteries for Commercial Applications [J]. Chem, 2018, 4(1): 3-7.

[2] SEH Z W, SUN Y, ZHANG Q, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(20): 5605-5634.

[3] RAZA H, BAI S, CHENG J, et al. Li-S Batteries: Challenges, Achievements and Opportunities [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2023, 6(1): 29.

[4] HE D, ZHANG X, CHEN L, et al. Thermoelectric Field Enhanced Sulfur Evolution Kinetics for High

Performance Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Materials, 2025, 37(30): 2500457.

[5] PENG H-J, HUANG J-Q, ZHANG Q. A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(17): 5237-5288.

[6] BI C-X, ZHU Y-J, LI Z, et al. Evolution of Lithium Metal Anode Along Cycling in Working Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(39): 2402609.

[7] PENG H-J, HUANG J-Q, CHENG X-B, et al. Review on High-Loading and High-Energy Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(24): 1700260.

[8] WANG M, BAI Z, YANG T, et al. Advances in High Sulfur Loading Cathodes for Practical Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(39): 2201585.

[9] LIU Y-T, LIU S, LI G-R, et al. Strategy of Enhancing the Volumetric Energy Density for Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Materials, 2021, 33(8): 2003955.

[10] SUN W, SONG Z, FENG Z, et al. Carbon-Nitride-Based Materials for Advanced Lithium-Sulfur Batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 222.

[11] PENG H-J, ZHANG Z-W, HUANG J-Q, et al. A Cooperative Interface for Highly Efficient Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Materials, 2016, 28(43): 9551-9558.

[12] XIA S, XU X, WU W, et al. Advancements in functionalized high-performance separators for lithium-sulfur batteries [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 163: 100924.

[13] ZHOU L, DANILOV D L, QIAO F, et al. Sulfur Reduction Reaction in Lithium-Sulfur Batteries: Mechanisms, Catalysts, and Characterization [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(44): 2202094.

[14] ZHANG X, ZHANG K, GUAN Y, et al. Amorphous-MOF-derived heterojunctions with continuous interfaces for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Nano Energy, 2026, 156: 112151.

[15] ZHANG H, DAI R, ZHU S, et al. Bimetallic nitride modified separator constructs internal electric field for high-performance lithium-sulfur battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132454.

[16] YUAN H, CHEN X, ZHOU G, et al. Efficient Activation of Li2S by Transition Metal Phosphides Nanoparticles for Highly Stable Lithium-Sulfur Batteries [J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(7): 1711-1719.

[17] SUN T, HUANG F, LIU J, et al. Strengthened d-p Orbital-Hybridization of Single Atoms with Sulfur Species Induced Bidirectional Catalysis for Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51): 2306049.

[18] LI M, CAO G, QI Y, et al. Engineering Spin State of Ni Single-Atoms to Enhance Electrocatalytic Activity of Sulfur Conversion in Lithium-Sulfur Batteries [J]. Carbon Energy, 2026, 8(6): e70201.

[19] XU P, HAN J, CHEN W, et al. An Effective Single-Atom Catalytic Descriptor for Accelerating Sulfur Reduction Reaction in Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Materials, 2026, 38(10): e15380.

[20] 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.

[21] ZHU X, IQBAL S, KUMAR N, et al. The Catalytic Chemistry for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries: A Review and Prospects [J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(49): e11659.

[22] GUO J, CHEN L, WANG L, et al. Te-Modulated Fe Single Atom with Synergistic Bidirectional Catalysis for High-Rate and Long-Cycling Lithium-Sulfur Battery [J]. Nano-Micro Letters, 2025, 18(1): 31.

[23] ZHANG C, WANG D, JIN Q, et al. Enabling Extreme Fast-Charging Lithium-Sulfur Batteries via Interfacial Electric Field Engineering on Single-Atom-Anchored High-Entropy Oxides [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(25): e25702.

[24] BARCHASZ C L, MOLTON F, DUBOC C, et al. Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(9): 3973-3980.

[25] LI Y, CHEN G, MOU J, et al. Cobalt single atoms supported on N-doped carbon as an active and

https://doi.org/10.68070/qkw1hg49

resilient sulfur host for lithium-sulfur batteries [J]. Energy Storage Materials, 2020, 28: 196-204.

[26] WANG Z, LINGHU X, CUI K, et al. Recent progress in data-driven approaches for single-atom catalysts in lithium-sulfur batteries [J]. Nano Materials Science, 2025.

[27] LI X, XIAO Y, ZENG Q, et al. Manipulating orbital hybridization of single-atom catalytic sites in metal-organic framework for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Nano Energy, 2023, 116: 108813.

[28] 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 [J]. Advanced Materials, 2021, 33(44): 2105947.

[29] XIE S, CHEN X, WANG C, et al. Role of the Metal Atom in a Carbon-Based Single-Atom Electrocatalyst for Li S Redox Reactions [J]. Small, 2022, 18(18): 2200395.

[30] ZENG Z, NONG W, LI Y, et al. Universal-Descriptors-Guided Design of Single Atom Catalysts toward Oxidation of Li2S in Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Science, 2021, 8(23): 2102809.

[31] ZHANG F, TANG Z, ZHANG T, et al. Electronic Modulation and Symmetry-Breaking Engineering of Single-Atom Catalysts Driving Long-Cycling Li−S Battery [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(6): e202418749.

[32] 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.

[33] CHEN L, XIA J, LAI Z, et al. Coordinatively Unsaturated Co Single-Atom Catalysts Enhance the Performance of Lithium-Sulfur Batteries by Triggering Strong d-p Orbital Hybridization [J]. ACS Nano, 2024, 18(45): 31123-34.

[34] FANG D, SUN P, HUANG S, et al. An Exfoliation-Evaporation Strategy To Regulate N Coordination Number of Co Single-Atom Catalysts for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries [J]. ACS Materials Letters, 2022, 4(1): 1-10.

[35] LIU G, WANG W, ZENG P, et al. Strengthened d-p Orbital Hybridization through Asymmetric Coordination Engineering of Single-Atom Catalysts for Durable Lithium-Sulfur Batteries [J]. Nano Letters, 2022, 22(15): 6366-6374.

[36] KONG X, LI Y, CAI G, et al. Asymmetric Coordinated Single-Atom Catalysts Offering Zero-Order Sulfur Redox Kinetics for High Performance Li-S Batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(37): e202510212.

[37] LV Q, LI Y, WEI X, et al. Atomic-Level Asymmetric Regulation of Co-N3S1 Catalysts Accelerates Polysulfide Trapping and Conversion in Lithium-Sulfur Batteries [J]. ACS Nano, 2025, 19(27): 25253-25261.

[38] LIU J, LONG Z, CAI J, et al. Breaking Electronic Symmetry Via Axial Asymmetric Coordination at Co Site in Dual-Channel Catalyst Boosts High-Performance Li-S Batteries [J]. Nano Letters, 2025, 25(27): 10733-10741.

[39] XU H, LI Z, FEI Y, et al. Single- and Dual-Atom Configurations in Atomically Dispersed Catalysts for Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(40): e32158.

[40] WANG Z, ZHANG W, XIAO H, et al. Graphdiyne-Based Heteronuclear Dual-Atom Catalysts Enable High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026: e3002971.

[41] YOU T, HUANG Y, DAI S, et al. Tuning Charge Transfer and Li2S Dissociation Barriers on Heteronuclear Diatomic Catalysts for High-Energy Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(63): e77078.

[42] YU T, XIAO R, TANG P, et al. Breaking insulating barriers in solid-phase conversion reactions with dual-atom catalysts for high-energy lithium batteries [J]. Nature Catalysis, 2026, 9(4): 460-470.

[43] ZHOU J, SUN A. Progress in the advancement of atomically dispersed catalysts for enhanced performance lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150719.

[44] ZHANG K, CUI L, LIU L, et al. Orchestrating Site-Specific Redox Catalysis via Dual-Atom Engineering for Enhanced Polysulfide Conversion in High-Performance Li-S Batteries [J]. ACS Nano, 2025, 19(38): 34204-34216.

[45] SHEN L, SONG Y-W, WANG J, et al. Synergistic Catalysis on Dual-Atom Sites for

High-Performance Lithium-Sulfur Batteries [J]. Small Structures, 2023, 4(6): 2200205.

[46] REN L, CHANG C-W, WANG M, et al. Synergizing catalytic activity and electronic structure adjustment by dual-atomic sites for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Energy Storage Materials, 2025, 80: 104335.

[47] XU Q, LIU H, LV S, et al. Dynamic anchoring and catalysis via Co-Nb dual sites in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 111: 719-727.

[48] LIU J, ZHANG X, LI H, et al. Synergistic pincer catalysis by closely adjacent single atoms and nanoclusters for superior lithium-sulfur batteries [J]. InfoMat, 2025, 7(4): e12649.

[49] SUN T, LIU J, YU H, et al. Guiding Sulfur Conversion Toward Favored Speciation via Fe Single Atom/Cluster Synergistic Catalysis in Lithium Sulfur Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(45): e32156.

[50] ZHAO H, YANG Q, ZHU D, et al. Cooperative Co single atoms and Co2P nanoparticles as catalytic tandem for boosting redox kinetics in Li-S batteries [J]. Materials Today Energy, 2024, 40: 101504.

[51] MAO Y, ZHANG Y, SU M, et al. Synergetic insights into Nb single atoms and lithiophilic support for high-efficiency sulfur catalysis in Li-S batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(18): 8631-8644.

[52] HAN Z, NIU X, GUAN X, et al. Coordination-encoded natural strong metal-support interaction for stabilizing Cu single-atom catalysts in lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 535: 175432.

[53] YOU T, SUN H, HUA W, et al. Insights into Co-Catalytic Single-Atom-Support Interactions for Boosting Sulfur Reduction Electrocatalysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(16): e202425144.

[54] LI W, XIN Y, ZHANG Z, et al. Heterogeneous Single/Dual-Atom Electrocatalysts in Lithium-Sulfur Batteries [J]. Energy & Environmental Materials, 2026: e70376.

Single-Atom Catalysts for Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries: Coordination Structure and Electronic Structure Regulation

Ye Dan, Xu Qiang*

School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi Heilongjiang

Abstract: Lithium-sulfur batteries (LSBs) possess high theoretical specific capacity and energy density, and are regarded as a highly promising next-generation high-energy-density energy storage system. However, issues such as lithium polysulfide (LiPSs) shuttling, sluggish sulfur redox kinetics, and the difficulty in the formation and decomposition of Li_2S still severely restrict their practical applications. Single-atom catalysts (SACs), owing to their high atomic utilization efficiency and tunable coordination structure and electronic structure, provide an effective approach for accelerating sulfur species conversion. This article reviews the research progress of SACs in sulfur cathodes of lithium-sulfur batteries, with a focus on the multi-step sulfur redox process and its kinetic bottlenecks, and analyzes the effects of the central metal, coordination number, heteroatom coordination, and local symmetry on catalytic behavior. Rational design of single-atom catalysts is expected to further promote the development of high-energy-density, long-cycle-life lithium-sulfur batteries, and to provide new design ideas for advanced energy storage systems.

Keywords: lithium-sulfur batteries; single-atom catalysts; sulfur redox reaction; coordination structure; electronic structure

https://doi.org/10.68070/qkw1hg49