



金属单原子催化剂用于稳定锂金属负极：原理、进展和前景

罗洋, 崔春雨*, 费慧龙*

湖南大学化学化工学院, 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 长沙 410082

* 联系人, E-mail: cycui@hnu.edu.cn; hlfai@hnu.edu.cn

2024-02-27 收稿, 2024-05-14 修回, 2024-06-13 接受, 2024-06-26 网络版发表

国家自然科学基金(22209046)和湖南省自然科学基金(2022JJ30123)资助

摘要 电子器件和新能源汽车的快速发展促使人们不断追求具有更高能量密度的储能器件. 锂离子电池作为当前最主流的储能器件, 其负极材料以石墨为主, 然而石墨较低的理论比容量已无法满足高能量密度的发展需求. 锂金属负极具有极高的理论比容量和最低的嵌锂电位, 被认为是下一代锂离子电池最理想的负极材料. 但是, 锂金属负极在电镀和剥离过程中极易形成锂枝晶, 所带来的安全性和稳定性问题严重阻碍了其商业化应用. 近年来, 金属单原子(SACs)策略常被用来解决上述难题. SACs因其独特的局部配位环境、极高的表面自由能和接近100%的原子利用率, 能够促进锂离子在基底上的传输并诱导锂的均匀沉积, 在抑制锂枝晶生长方面展现出了极大的潜力. 基于此, 本文综述了近年来SACs应用于锂金属负极的研究进展, 从作用机制着手, 围绕五个维度, 包括SACs调控基底亲锂性、SACs提高碳基底结构稳定性、SACs修饰电池隔膜用于调控电解液中锂离子均匀分布、SACs加快去溶剂化动力学, 以及SACs提高电极表面扩散动力学, 对其在锂金属负极上的具体应用做了全面介绍, 并在此基础上提出了SACs应用于锂金属负极的主要挑战, 期望能为锂金属电池未来的发展提供思路.

关键词 锂金属负极, 金属单原子催化剂, 锂枝晶, 亲锂性, 扩散能垒, 去溶剂化

能源是人类赖以生存和发展的基石^[1,2]. 然而, 目前能源过度依赖传统化石燃料的燃烧, 造成了严重的能源枯竭和环境污染等问题^[3,4]. 因此, 近几十年来, 研究人员将目光转向“取之不尽”的可再生能源, 包括风能、太阳能、潮汐能等. 但是, 此类绿色能源因其在全球地理位置上分布不均匀, 且存在间歇性、不稳定性和不可调度性等问题而无法被高效利用^[5]. 因此, 开发高效的储能技术以解决可再生能源供需不平衡和稳定性的问题, 是实现其高效、可持续性利用的关键.

电池作为一种重要的能源存储和转化装置, 具有灵活方便、性能稳定、高能量转化效率等特点, 目前已被广泛应用于交通运输、电力存储、通信等各个领

域^[6]. 自1800年Volta发明第一个能连续产生电流的化学电池以来, 越来越多的电池体系被发明并加以应用, 包括铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池、锂离子电池等^[7,8]. 其中, 锂离子电池凭借能量密度高、循环寿命长、工作电压高、自放电小、环境友好等特点, 成为目前应用最广泛的电化学储能设备^[9,10]. 能量密度是衡量电池体系储存电能能力最为重要的参数, 代表了电池平均单位体积或质量所释放出的电能, 与电池的电压和比容量成正比. 当前商业化锂离子电池的负极材料主要为传统石墨. 然而, 石墨负极受限于插层化学的工作机制, 理论比容量仅为 372 mAh g^{-1} , 这极大地限制了锂离子电池能量密度的提高^[11,12]. 因此, 探索能够超

引用格式: 罗洋, 崔春雨, 费慧龙. 金属单原子催化剂用于稳定锂金属负极: 原理、进展和前景. 科学通报, 2025, 70: 179–192

Luo Y, Cui C Y, Fei H L. Metal single-atom catalysts for stable Li metal anode: Principles, progress and perspectives (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 179–192, doi: [10.1360/TB-2024-0223](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0223)

越石墨负极理论比容量上限的新一代负极材料是突破当前锂离子电池能量密度瓶颈的关键。

近年来, 锂金属负极因其巨大的应用潜力得到越来越多的关注. 与传统石墨负极插层化学的工作机制不同, 锂金属负极仅涉及锂离子和锂原子的简单转换, 拥有超高的理论比容量(3860 mAh g^{-1})和极负的电化学电势(相对于标准氢电极: -3.04 V), 被誉为锂离子电池负极材料的“圣杯”^[11,13]. 然而, 锂金属负极本身存在一些难以克服的结构缺陷(图1(a)). 首先, 由于锂离子的不均匀传输, 锂金属在电镀过程中会不可避免地形成锂枝晶, 而锂枝晶容易刺穿电池隔膜, 引发短路并伴随着热失控, 甚至具有起火爆炸的风险^[14-17]. 其次, 锂枝晶比表面积大, 其大量无序生长会导致界面固态电解质膜(SEI)不断破裂和重组, 造成电解液和锂离子的持续不可逆消耗^[18]. 再者, 锂枝晶在不均匀脱出过程中会生成大量的无电化学活性的“死锂”, 导致电池中可用锂储量越来越少. 最终, 以上一系列问题导致锂金属电池存在安全性差、库伦效率低、循环寿命短等难题^[19,20]. 因此, 抑制锂枝晶的形成是实现高能量密度锂金属电池商业化的关键。

锂的电镀过程包括锂的成核过程和紧随其后的晶核生长过程^[1,21,22]. 成核过程是锂晶核孕育的初始阶段,

该阶段锂离子得到电子, 克服一定的吉布斯自由能垒, 以锂原子的形式在集流体上成核^[23]. 目前对于锂成核过程最被认可的是非均相成核模型(图1(b)), 该模型基于成核基底的材质和粗糙程度等对锂晶核形貌和尺寸的影响, 认为成核过程与基底界面能密切相关^[24,25]. 因为锂金属与基底具有明显的界面差异, 所以需要较高的过电位驱动锂原子克服成核能垒^[23]. 然而, 较高的过电位同时会加速锂原子的沉积, 不可避免地导致锂枝晶在该成核过程中迅速生长^[26]. 锂成核之后, 锂金属沿锂晶核表面生长, 并与金属晶格结合. 研究锂的晶核生长过程对于调节后续沉积形貌进而抑制锂枝晶极为重要. 目前对于锂晶核生长的模型可大概分为四类(图1(b)): (1) 晶体学模型: 晶体取向极大地影响着锂的沉积形态. 对于锂金属而言, 球形的锂核主要沿(110)取向生长, 而一维的锂枝晶优先沿(111)和(200)方向生长; (2) 扩散模型: 锂金属具有较低的表面自由能和较高的扩散能垒, 锂原子在锂金属表面易于聚集而难以均匀分散, 最终尖端效应导致锂原子在锂核尖端迅速生长为一维锂枝晶^[27]; (3) 空间电荷模型: 大电流密度下负极表面锂离子浓度急剧下降, 而负极附近的阴离子会向另一侧迁移, 从而产生一个远大于原始电场的空间电荷场. 锂离子的迁移强烈依赖于电场强度. 在此空间电荷场作用

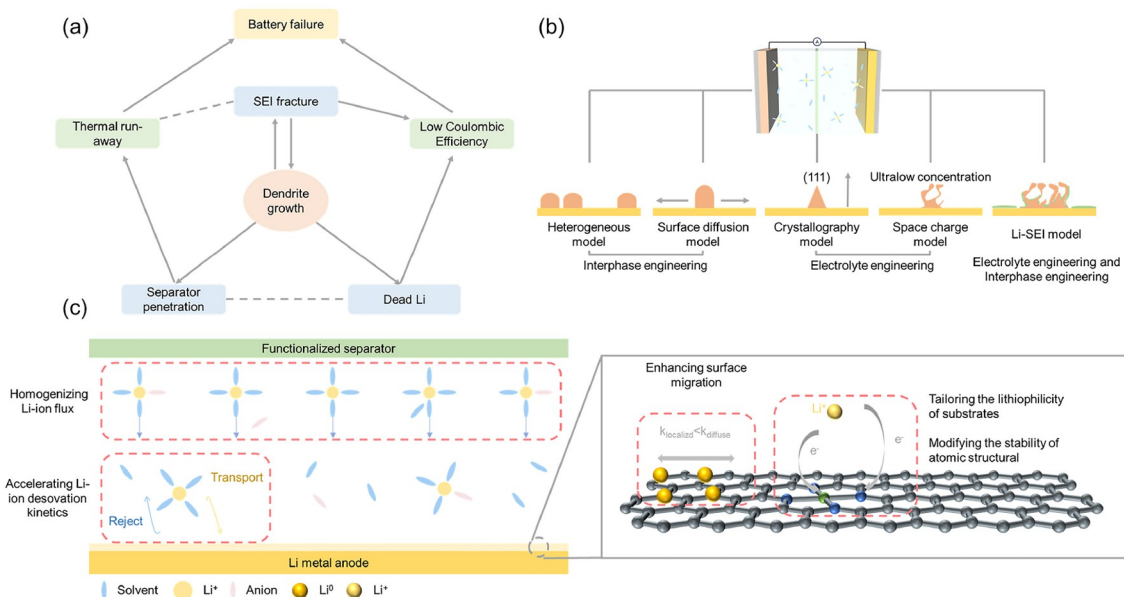


图1 (网络版彩色) 锂金属电池面临的挑战及解决策略. (a) 锂金属负极面临的挑战. (b) 锂成核和锂晶核生长模型及相应的解决策略. (c) SACs抑制锂枝晶生长的机理示意图

Figure 1 (Color online) Challenges and strategies for Li metal anode. (a) The challenges of Li metal anode. (b) Schematic illustration of diverse models to describe Li nucleation and Li growth process, together with the corresponding solving strategies. (c) The mechanism of SACs in suppressing Li dendrites

下, 锂离子倾向于无序迁移, 导致锂金属随意生长, 生成锂枝晶^[28]; (4) Li-SEI模型: 电解液在锂金属表面分解生成SEI。一方面, SEI的不同组分具有不同的锂离子扩散能垒, 组分分布不均匀的SEI会扰乱锂离子通量分布的均匀性^[29]; 另一方面, 自然形成的SEI通常机械性能较差, 锂金属在电镀过程中发生剧烈的体积膨胀, 导致SEI破裂从而暴露出新的锂沉积“热点”, 诱发锂枝晶的生长^[30]。

基于上述锂成核和锂晶核生长模型, 人们针对性地提出了多种优化策略, 概括如下: (1) 构建亲锂位点以诱导均匀成核。例如, 钱江锋、杨汉西团队^[31]基于Ag/Au易与锂金属合金化, 利用纳米级的Ag(Au)为锂成核提供了丰富的活性位点, 从而降低成核势垒, 诱导锂金属在Ag(Au)修饰层上均匀沉积, 抑制了锂枝晶的生长; (2) 提高SEI中的锂离子浓度以调节锂晶体生长取向。例如, 丁书江团队^[32]在锂箔表面构筑了坚实且高结晶化的SEI, 消除了锂离子传质动力学限制, 诱导大半径锂球核沿(110)晶体取向生长, 形成平面锂沉积; (3) 促进锂的表面迁移扩散。例如, 麦立强团队^[33]在Cu基底上修饰了具有低锂离子迁移能垒的Cu₃N纳米颗粒, 使电极表面的锂离子得以重新分布并均匀扩散, 进而抑制了锂枝晶的生长; (4) 调节锂离子浓度以保证其均匀分布。例如, Zhang Jiguang团队^[34]利用稀释剂将5.5 mol L⁻¹高浓盐稀释至1.2 mol L⁻¹, 在保证电解液低黏度的同时, 通过局部高浓盐设计增加了负极表面的锂离子浓度, 缓解了高电流下锂离子的不均匀分布, 进而抑制了锂枝晶的形成; (5) SEI改性以提高机械强度。例如, Cui Yi团队^[35]通过在锂金属界面构筑亲盐、疏溶剂的聚合物涂层, 诱导生成了富含无机物组分且机械强度高的SEI, 抑制了锂金属的体积膨胀以及SEI破裂所导致的锂枝晶生长。

近年来, SACs因为具有量子尺寸效应、独特的局部配位环境和几乎100%的原子利用率, 在能量存储和转换领域得到了广泛应用^[36~38]。其中, 针对当金属缩小到原子水平时表面自由能会急剧增加这一现象, 锂金属负极行业专家们已对其进行了积极的关注和探索。研究表明, SACs较高的表面自由能能够驱动锂金属以三维和二维状的结构沉积, 而抑制一维的锂枝晶生长^[27,39,40]。SACs作为一个新兴领域, 其在锂金属负极领域的应用虽然已有文献报道, 但仍处于探索阶段, 目前尚未有综述对SACs在锂金属负极方向的研究进行总结。基于此, 本文首先简要介绍了SACs结构和性质。随

后, 聚焦SACs在锂金属负极领域的应用(图1(c)), 本文从五个维度对其作用机制进行了详细介绍和深入剖析(图2), 包括SACs提高基底亲锂性, SACs提高碳基底稳定性, SACs修饰电池隔膜用于调控电解液中锂离子均匀分布, SACs加快去溶剂化动力学, 以及SACs提高电极表面扩散动力学。最后, 本综述对SACs应用于锂金属负极所面临的挑战以及未来的研究方向进行了展望。

1 金属单原子催化剂

2011年, 张涛团队^[41]制备了铂单原子锚定的氧化铁晶体(FeO_x), 并将所得催化剂应用于CO氧化, 首次提出了“单原子催化”这一概念。SACs是指催化剂中活性金属以单个原子的形式分散于固体载体, 并且每个金属原子之间没有任何形式的相互作用, 具有最高的原子利用率^[41~43]。此外, SACs还具有独特的电子效应和高稳定性结构, 为其催化效果提供了更多优势。由于SACs具有高表面能, 其在制备和催化循环过程中易于驱动自团聚而形成纳米团簇, 因此需要引入含有丰富孤电子对的杂原子, 利用单个金属原子与孤电子对的强烈配位作用将金属原子锚定在载体上^[44,45]。一方面, 此作用不仅可以增加金属的分散性和稳定性, 还能调节SACs与周围杂原子的电子结构, 影响电荷分布, 进而改变活性位点的固有性质^[46,47]。另一方面, 由于SACs被缺陷位点或杂原子位点牢固捕获, 即使经过高

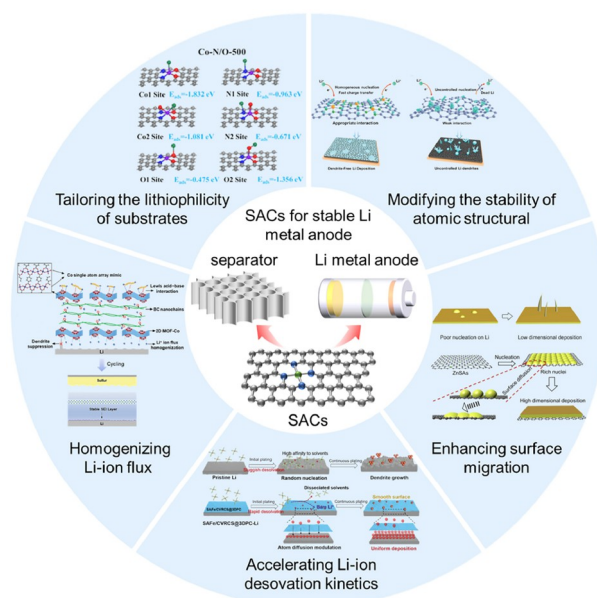


图2 (网络版彩色)SACs应用于锂金属负极的总结性示意图
Figure 2 (Color online) The applications of SACs in Li metal anode

温或高压等极端条件处理,仍能表现出优异的结构稳定性^[48,49].基于上述优势,将SACs引入锂金属负极,利用其独特的配位环境和电子效应以及活性位点的高分散性和高稳定性,可以在调控锂沉积形貌的同时保障SACs持续稳定地发挥作用.接下来,本文以SACs调控锂金属沉积行为的作用机制作为区分条件,对SACs在锂金属负极领域的研究现状进行汇总和讨论.

2 金属单原子催化剂应用于锂金属负极

2.1 金属单原子催化剂提高基底亲锂性

由上文提到的非均相成核模型可知,锂原子与基底之间明显的界面差异导致锂在成核过程中不可避免地生成锂枝晶.因此,提高基底材料的亲锂性对于抑制锂枝晶的形成十分重要.近年来,各种亲锂性金属纳米粒子已得到广泛研究,如ZnO量子点^[50]、Au团簇^[51]、Ag纳米颗粒^[52]等.其中,由于金属团簇或金属氧化物分子量较大,将其引入至基底后会牺牲电极整体能量密度^[53].相对比而言,得益于SACs 100%的原子利用率,将亲锂性的SACs引入基底后,可以在几乎不损失能量密度的前提下实现锂的均匀成核.

2018年,张强团队^[59]首次将金属钴单原子引入到

杂原子氮掺杂的碳基底中(CoNC),诱导电子云在杂原子氮周围富集以提高杂原子的亲锂性,实现了对锂枝晶的抑制.具体来说,杂原子氮与钴单原子配位形成Co-N_x-C结构,其强相互作用可以有效调节局部电子结构,促进电荷从金属钴单原子转移至碳基底,导致邻近的碳、氮富电子环境,大大提高了其亲锂性.电化学测试结果显示,以CoNC为锂沉积基底,锂金属为对电极,所得半电池在电流密度为2 mA cm⁻²,容量为2 mAh cm⁻²时,循环400圈后库伦效率高达99.2%.与LiFePO₄正极匹配后,在倍率为1 C时,所得全电池在循环340圈后容量保持率高达98.4%.2019年,晏成林团队^[54]报道了一种铁单原子负载的氮掺杂碳基底(Fe_{SA}-N-C),该基底上均匀分布的铁单原子可以影响周围的电子云分布,从而提高基底亲锂性以诱导锂金属均匀成核(图3(a)).通过分子动力学模拟沉积行为可知,对于无任何掺杂的空白碳基底,其电解液中的锂离子呈随机分布状态.相对比而言,引入铁单原子之后,锂离子倾向于在Fe_{SA}-N-C周围聚集,证明铁单原子能有效提高碳基底对锂离子的亲和力.径向分布函数显示锂离子与Fe_{SA}-N-C在0.2 nm附近有明显高峰,而锂离子与空白碳基底只在0.6~0.7 nm之间出现弱峰,进一步证实了铁单原子对基底亲锂性的提升作用.组成半电池后,锂金属在

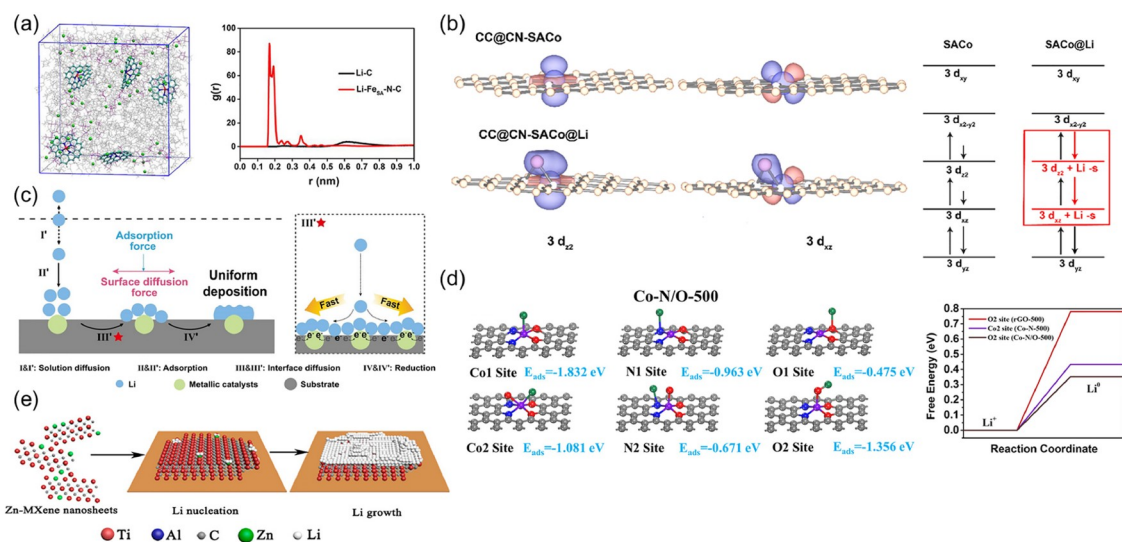


图3 (网络版彩色)SACs提高基底亲锂性. (a) Fe_{SA}-N-C在电解液中的分子动力学模拟及其径向分布函数^[54]. (b) CC@CN-SACo的态密度函数^[55]. (c) 锂在Co-CNF上的沉积行为^[56]. (d) Co-N/O不同位点与锂的结合能以及Co-N/O不同位点上锂离子与锂原子转化能垒^[57]. (e) Zn-MXene上锂成核和生长示意图^[58]

Figure 3 (Color online) Tailoring the lithiophilicity of substrates by SACs. (a) The radial distribution function of Li-C and Li-Fe_{SA}-N-C in the electrolytes^[54]. (b) The project density of states for CC@CN-SACo system^[55]. (c) Schematic illustration of Li plating behaviors on Co-CNF^[56]. (d) Adsorption structures and the corresponding adsorption energies of Li⁺ on different active sites of Co-N/O, together with the corresponding free energies of the conversion reaction from Li⁺ to Li⁰^[57]. (e) Schematic illustration of Li nucleation and growth on MXene layers^[58]

Fe_{SA}-N-C基底上的成核过电位仅为0.8 mV, 远低于空白碳基底(18.6 mV). 与LiCoO₂正极匹配后, 所得全电池在循环200圈后容量保持率高达89.3%.

相较于二维碳基底, 三维碳基底能够降低局部电流密度, 抑制锂金属负极在电镀和剥离过程中的体积膨胀. 在三维碳基底引入亲锂位点可以更好地调节锂金属的沉积行为. 2021年, 孙靖宇团队^[60]将SACs引入到了多孔三维碳纤维骨架(CNF). CNF可以较好地容纳锂金属沉积过程中的体积膨胀, 其缺点是亲锂性较差. 基于此, 该团队通过静电纺丝法制备了钴单原子负载的CNF(Co-PCNF). 钴单原子的引入使碳骨架由疏锂转变为亲锂, 有效降低了成核势垒. 此外, CNF能够提高SACs的分散性, 暴露更多的活性位点. 由密度泛函理论(DFT)计算可得, Li与Co-PCNF, CNF, Li的结合能分别为-2.06、-1.34、-1.78 eV, 表明钴单原子的引入能够有效提高CNF的亲锂性, 进而诱导锂在基底上均匀成核. 组成半电池后, 在电流密度为1 mA cm⁻², 容量为1 mAh cm⁻²时, Co-PCNF成核过电位仅为10 mV, 循环200圈后库伦效率接近99%. 类似地, 吴忠帅团队先后报道了锌单原子修饰的空心碳球双功能纳米反应器^[61]和钴单原子修饰的氧配位的石墨烯^[62], SACs的引入提高了周围杂原子对锂原子的吸附, 有效降低了锂金属负极的成核过电位. 此外, 2023年, 麦立强团队^[63]制备了镍单原子负载的氮掺杂三维有序介孔碳. 相较于裸铜(98 mV)和氮掺杂三维有序介孔碳(102 mV)较高的成核过电位, 将镍单原子引入该基底(31 mV)能够显著降低成核势垒, 进而诱导锂的均匀沉积. 与锂金属负极匹配后, 所得半电池在电流密度为0.5 mA cm⁻², 容量为1 mAh cm⁻²时, 循环200圈后库伦效率稳定在99.8%. 与LiFePO₄正极匹配后, 在倍率为1 C时, 所得全电池循环350圈后容量为108 mAh g⁻¹, 库伦效率高达99.8%.

为了更详细地阐明SACs提高基底亲锂性的作用机理, 2022年, 刘军团队^[55]从电子结构和杂化轨道的角度进行了系统研究(图3(b)). 该团队首先制备了钴单原子负载的三维分层氮碳纳米片-碳纤维布结构(CC@CN-SACo), 随后对钴单原子的3d轨道电子结构在与锂结合前后的变化进行了追踪. 在吸附锂之前, 钴单原子的3d轨道表现为自旋向上和自旋向下的不对称分布. 吸附锂之后, 该轨道被成对电子填充, 锂的球形s轨道与钴的哑铃状3d_z²和花瓣状3d_{xz}轨道重叠, 轨道杂化使局域态钴3d_z²和3d_{xz}强度显著增加, 在费米能级附近形成新的杂化态, 降低了费米能级, 从而实现了亲锂性. 此外,

2023年, 曹菲菲团队联合Guo团队^[56]从功函数的角度对SACs诱导碳基底界面电子传输, 调控锂沉积的作用原理进行了深入探究(图3(c)). 功函数可定义为把一个电子从固体内部移到此物体界面所需的最少的能量, 可用以衡量界面的电子传递能力. 他们设计了一种钴单原子锚定的自支撑碳纤维膜(Co-CNF), 并通过紫外光电子能谱计算了Co-CNF的功函数. 结果显示, Co-CNF基底的功函数(4.56 eV)明显高于无掺杂的碳纤维膜(4.43 eV), 表明钴单原子的引入能够驱动电子从碳传输至钴单原子位点, 营造钴单原子位点的富电子环境, 进而增强Co-CNF对锂的吸附, 并提供电子加速锂离子还原反应.

除了SACs本身对基底亲锂作用具有提升能力之外, 在SACs周围引入不同非金属配位原子来修饰金属中心的d轨道, 可以进一步促进金属活性中心与基底之间的电子转移, 从而更好地提高金属位点的电荷密度, 加强其对锂的吸附能力. 例如, Yang团队^[57]利用不对称N, O配位结构来修饰钴单原子负载的碳基底结构, 通过改变SACs周围的配位环境来优化其亲锂性(图3(d)). 结果表明, 不同于只有孤立的N位点修饰的钴单原子, 具有不对称N, O配位的钴单原子展现出更强的吸附锂的能力. 作者通过DFT计算来研究不同配位结构对钴单原子吸附锂的影响, 在所有可能存在的稳定结构中, 具有不对称N, O配位结构修饰的钴单原子与锂具有最高的结合能($E_{\text{ads}} = -1.832$ eV), 显著高于只有孤立的N位点修饰时的值($E_{\text{ads}} = -1.751$ eV). 此外, 作者进一步计算了不同活性位点上锂离子到锂原子转化反应的自由能, 对比发现, 与只有孤立的N位点修饰以及无修饰的材料相比, 具有不对称N, O配位结构修饰的钴单原子具有最低的锂离子还原能垒, 展现出最优异的电化学反应动力学. 与锂金属匹配后, 当电流密度为1 mA cm⁻², 容量为2 mAh cm⁻²时, 所得半电池循环110圈后库伦效率达到98.6%. 与LiFePO₄正极匹配后, 所得全电池在倍率为0.1 C时容量为167.9 mAh g⁻¹, 在倍率为1 C时容量仍能保持115.4 mAh g⁻¹.

除上述碳基底外, 其他非碳基载体的亲锂性也可通过引入SACs进行提升. Mxene是一类过渡金属氮化物或碳化物材料, 因其具有类石墨烯的二维片层结构、高导电性和良好的机械性能而被广泛关注^[64,65]. 但是, Mxene中亲锂官能团数量十分有限, 难以实现均匀的锂沉积. 因此, 在Mxene基底上负载单原子并进一步提高Mxene基底的亲锂性是十分必要的. 2020年, 杨

树斌团队^[58]在MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$)基底上修饰了锌单原子催化剂(Zn-MXene), 并利用锌单原子作为亲锂位点降低锂的成核过电位, 诱导锂金属在Zn-MXene上均匀成核进而实现对锂枝晶的抑制(图3(e)). 他们采用氮标记法对Zn-MXene上锌单原子诱导锂均匀成核的行为进行了研究, 结果证明, 锌单原子作为成核位点在锂沉积过程中优先与锂进行合金化, 从而有利于锂金属的均匀成核和生长. 电化学测试结果显示, Zn-MXene基底上锂的成核过电位仅为 11.3 ± 0.1 mV, 远低于铜箔的 26.3 ± 0.1 mV. 与 LiFePO_4 正极匹配后, 在倍率为10 C时, 所得全电池容量高达 110 mAh g^{-1} , 且循环500圈后容量仍能保持 100 mAh g^{-1} . 类似地, 2021年, 蔺洪振团队^[53]提出利用缺陷基化合物作为基底负载SACs. 该团队利用水热法将钴单原子锚定在分级多孔纳米碳负载的缺陷基硫化亚铁纳米粒子, 所得材料作为锂沉积基底时过电位仅为15 mV, 远低于锂金属基底. 电化学测试结果显示, 所得锂金属半电池在电流密度为0.5和 1 mA cm^{-2} 时, 库伦效率均保持在98%以上. 与硫正极匹配后, 在 5.4 mg cm^{-2} 的高载硫量下, 所得软包电池展现了 3.78 mAh cm^{-2} 的高容量, 且所得能量密度高达 1505 Wh kg^{-1} , 具有良好的实际应用前景.

2.2 金属单原子催化剂提高碳基底结构稳定性

作为一种传统的无机材料, 碳基底具有优异的化学和物理稳定性, 以及电子和离子导电性, 被广泛应用于能源领域^[66-69]. 各种碳基底, 包括碳纸^[70]、碳纳米管^[71]、石墨以及石墨化碳^[72]等, 已被用作锂金属负极

的载体材料以抑制体积膨胀和降低局部电流密度等, 从而抑制锂枝晶的形成. 然而, 常规碳材料的亲锂性较差, 须对其进行改性以提高亲锂性. 杂原子掺杂策略是目前提高碳基底亲锂性最有效的策略之一, 可以从电负性、局部偶极子、电荷转移三个关键因素优化锂与碳基底的局部相互作用. 但是, 在锂的电镀和剥离的过程中, 杂原子容易与锂发生化学反应而导致碳基底的稳定性被破坏. 将SACs引入杂原子掺杂的碳基底中, 利用SACs独特的配位环境和电子效应, 可以在进一步优化碳基底亲锂性的同时, 提高整体碳基底材料的稳定性.

近年来, 人们发现氮掺杂石墨烯中的杂原子氮与锂原子之间极强的相互作用会导致碳氮键长度发生变化, 并且在长期循环过程中氮掺杂的石墨烯会与锂发生反应生成 Li_3N , 从而破坏碳基底结构的稳定性. 为了解决此难题, 2019年, 宫勇吉团队^[73]提出向杂原子氮掺杂的石墨烯中引入SACs(Ni, Pt, Cu)(图4(a)). 一方面, 引入SACs可以提高金属原子周围局部区域与锂的结合能; 另一方面, 通过构建 $\text{M-N}_x\text{-C}$ 配位模式可以明显提高材料的整体稳定性. 具体来说, 对于氮掺杂的石墨烯而言, 由于氮(3.04)与锂(0.98)之间电负性差异较大, 氮锂键的强相互作用会导致氮掺杂的石墨烯中碳氮键长急剧增加($0.021 \text{ \AA}$). 引入SACs后, 能够在保持碳基底较高锂结合能的同时, 有效抑制碳氮键长的变化. 在此基础上, 2022年宫勇吉团队^[74]进一步研究了不同SACs对于锂沉积形貌以及结构稳定性的调控. 他们在三维石墨烯基底上负载了不同的SACs(SAM@NG , $\text{M} = \text{Mn, Ni}$,

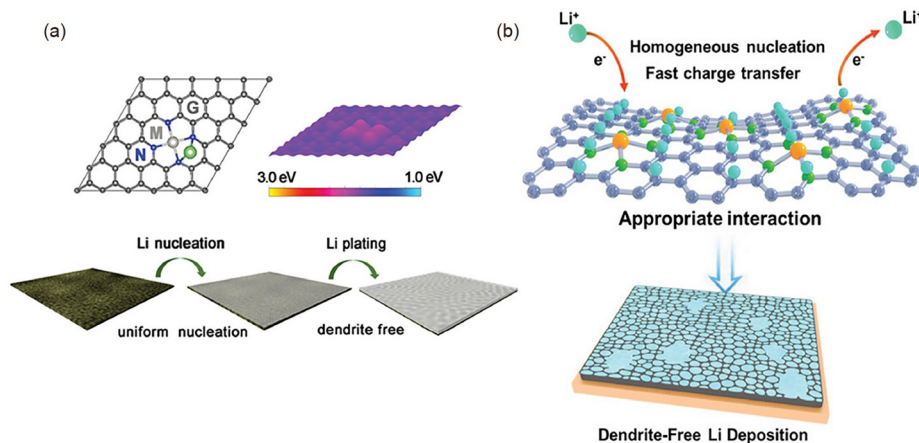


图4 (网络版彩色)SACs提高基底结构稳定性. (a) SAM-NG与锂的结合能分布图及相应的锂成核和生长过程示意图^[73]. (b) SAM@NG上锂的沉积示意图^[74]

Figure 4 (Color online) Modifying the stability of atomic structural by SACs. (a) The energy-distribution mapping of Li adsorption on SAM-NG, and the corresponding schematic illustrations of Li nucleation and deposition process^[73]. (b) The schematic illustration of Li deposition on SAM@NG^[74]

Co, Zn, Cu, Zr), 通过构建稳定的M-N_x-C结构来适当调整金属原子周围的局部化学环境(图4(b)). 作者通过对比不同SACs负载环境下与锂结合能力的强弱关系以及相对应的电化学性能, 发现具有中等结合能强度的SAMn@NG表现出最优的电化学性能, 而具有最强结合能的SAZr@NG(-3.24 eV)以及较低结合能的纯石墨烯都表现出相对较差的电化学性能. 进一步研究发现, SAMn@NG中电荷能够从SACs向石墨烯基底转移, 使得碳原子和氮原子具有富电子环境, 进而表现出亲锂行为. 然而, 对SAZr@NG而言, 由于其与锂原子之间的配合作用太强, 平面内的锆原子被明显地推出平面, 并伴随着明显的键长(0.103 Å)和键角(9.05°)变化, 导致该结构在镀锂后极不稳定, 进而造成结构坍塌, 失去对锂的保护. 而对纯石墨烯而言, 其碳原子所具有的吸电子效应使其更倾向于表现为疏锂行为, 造成锂的吸附和传输受阻, 从而更容易形成锂枝晶. 因此, 他们认为利用SACs对石墨烯进行调控时须同时权衡基底对锂的吸附强度以及基底的整体结构稳定性.

2.3 金属单原子催化剂修饰电池隔膜

锂离子电池中正、负电极之间存在锂离子浓度梯度, 驱动锂离子向负极移动并在负极界面处形成一定的正空间电荷, 即空间电荷层. Chazalviel^[28]建立了空间电荷模型来描述浓度变化, 并建立了浓度梯度公式. 该模型提出锂枝晶是由低浓度电解液中的空间电荷层引起的, 当金属负极表面的锂离子浓度随电流密度的增加而降低至零时, 在金属负极表面出现枝晶. 这个过程被称为Sand行为, 锂离子浓度降低到零时的时间被称为Sand时间(τ)^[75]:

$$\tau = \pi D \frac{e^2 C_0^2 (\mu_a + \mu_{Li}^+)^2}{(2J\mu_a)^2}, \quad (1)$$

其中, μ_a , μ_{Li}^+ , C_0 , J , D 分别代表阴离子迁移率、锂离子迁移率、锂离子初始浓度、电流密度和双极性扩散系数. 由该模型可知, 锂枝晶的形成与电极表面的锂离子通量密切相关, 而电解液中的锂离子传质速率是影响电极表面的锂离子浓度的关键. 因此, 促进电解液中锂离子传质速率以及均匀化锂离子通量对于抑制锂枝晶十分重要. 隔膜作为电池的重要组成部分, 在物理上分隔正、负极, 阻碍电子传输以防止短路并保证离子传质^[76,77]. 对隔膜进行微结构修饰及功能化设计有利于促进电解液中锂离子的均匀分布, 加快锂离子传质速

率以实现均匀锂沉积.

2020年, 郭少军团^[78]首次将SACs用于对隔膜进行功能化修饰, 制备了超薄金属有机框架纳米片负载的钴单原子阵列隔膜(B/2D MOF-Co). 其中, 周期性排列的钴单原子阵列能够极大地促进氧原子对锂离子的吸附, 进而使锂离子通量均匀化(图5). 此外, 电解液较高的锂离子迁移率($t_+ = 0.51$)证明该隔膜能够有效加快锂离子传质速率. 将该隔膜引入硫正极体系, 在倍率为1 C时, 所得锂金属电池循环600圈后容量衰减率仅为0.07%, 库伦效率为99.7%. 即使在载流量高达7.8 mg cm⁻²时, 电池循环200圈后仍能保持5 mAh cm⁻²的高可逆面积容量. 类似地, 2022年, 郭守武团队^[79]结合理论和实验研究发现, 在In₂S₃中锚定铂单原子可以有效克服纳米片异质结构中In₂S₃与Ti₃C₂之间的界面电子转移势垒, 实现界面电子结构的有效调控. 基于此发现, 该团队利用铂单原子对该异质结构进行了表面修饰, 并用作锂金属电池隔膜. 电化学测试结果显示所制备隔膜有助于提高电解液中锂离子迁移率($t_+ = 0.64$), 实现锂离子通量的均匀化, 促进在负极表面的均匀成核, 从而抑制锂枝晶的生成. 将该隔膜引入硫正极体系, 在载流量为6.4 mg cm⁻²时, 初始面容量高达5.54 mAh cm⁻², 电池循环200圈后容量保持率高达89.3%.

2.4 金属单原子催化剂加快去溶剂化动力学

根据Pitzer提出的离子-溶剂配位模型, 在液态电解液中溶剂以及阴离子会和锂离子发生相互作用形成锂离子的溶剂化结构^[80]. 通常情况下, 锂离子与溶剂的相互作用往往强于锂离子与阴离子的相互作用, 因此该溶剂化结构也可看作是锂离子-溶剂配合物. 锂离子溶剂化结构作为一个整体的锂离子溶剂化鞘, 在电场驱动下从本体电解液移动到双电层的外亥姆霍兹平面, 并于内亥姆霍兹平面脱去溶剂分子, 即去溶剂化. 去溶剂化过程一方面对于SEI的组成、形态和离子电导率有重要影响, 另一方面, 作为基底界面锂离子扩散过程中的决速步骤, 缓慢的去溶剂化动力学会加剧电极极化并诱发锂枝晶生长^[81,82]. 因此, 提高去溶剂化动力学以及降低电极极化影响对于抑制锂枝晶生长也极其重要. 其中, 将SACs均匀分散在电极表面中, 作为锂离子去溶剂化过程的促进剂, 可以有效提高锂离子转化反应的动力学.

2023年, 蒯洪振团队^[83]以Co_{1-x}S锚定的三维多孔碳为基底, 在其上修饰了铁单原子, 首次提出将SACs

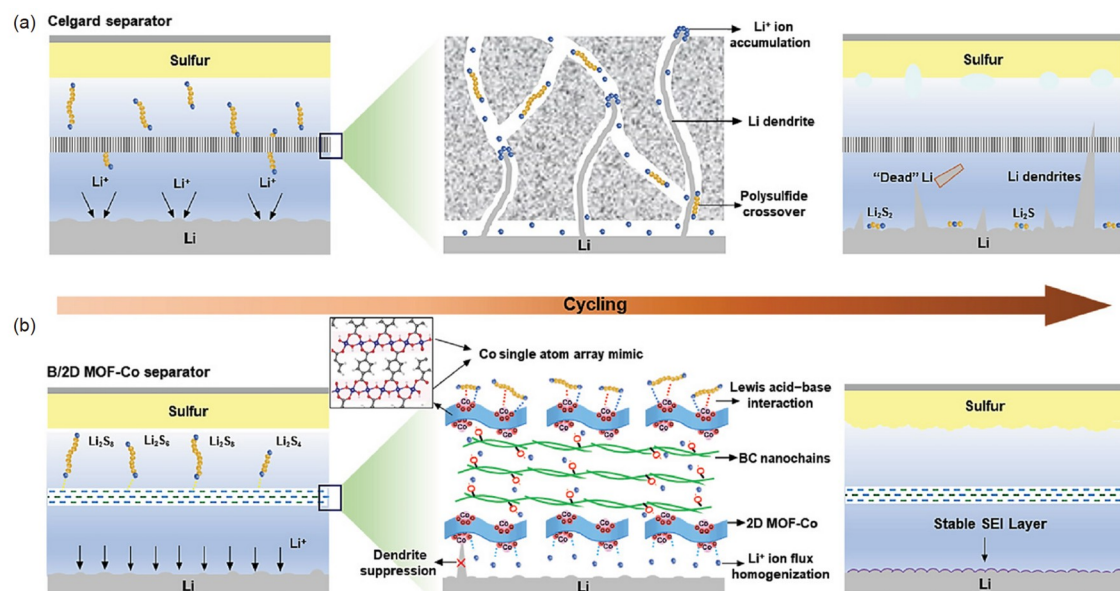


图5 (网络版彩色)SACs使锂离子通量均匀化. Celgard隔膜和B/2D MOF-Co修饰的隔膜应用于锂金属电池示意图^[78]. (a) Celgard 隔膜: 持续的锂枝晶形成. (b) B/2D MOF-Co修饰的隔膜: SACs阵列使锂离子通量均匀化并抑制形成锂枝晶

Figure 5 (Color online) Homogenizing Li-ion flux by SACs. The applications of Celgard separator and B/2D MOF-Co separator for Li metal batteries^[78]. (a) With a Celgard separator: Continuous Li dendrites growth. (b) With a B/2D MOF-Co separator: Metal single-atom array mimic contributes to homogenizing Li-ion flux and suppressing Li dendrites

用作促进锂离子脱溶剂化动力学的促进剂(图6). 他们对不同基底上锂离子溶剂化鞘的还原电位和解离能进行了计算,发现在无催化剂情况下,电极/电解液界面上溶剂分子脱离锂离子溶剂化鞘层需要克服 $36.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的解离能垒. 相对比而言,在该SACs材料的催化下,溶剂分子可自动脱离锂离子溶剂化鞘层 ($\Delta G < 0$). 作者利用原位和频振动光谱对电极/电解液界面的脱溶剂化过程进行了监测,结果表明在有铁单原子修饰的电极/电解液界面处 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 震动的强度大幅度降低. 此外,拉曼结果显示电解液在与催化层接触后聚集离子对和接触离子对显著增加,表现出与高浓度电解液相似的脱溶剂化行为,证明了所设计的SACs能够有效促进电极/电解液界面的锂离子脱溶剂化动力学. 同年,郭洪团队^[84]制备了钴单原子负载的富联吡啶共价有机框架($\text{sp}^2\text{c-COF-Co}$),通过对比锂离子与溶剂、阴离子以及碳基底的结合能的大小对SACs调控锂离子去溶剂化的机制进行了阐述. 计算结果表明,锂离子与 $\text{sp}^2\text{c-COF-Co}$ 的结合能要明显高于锂离子与溶剂的结合能,即锂离子更容易从溶剂化鞘中脱出并与 $\text{sp}^2\text{c-COF-Co}$ 结合. 此外,阴离子与 $\text{sp}^2\text{c-COF-Co}$ 的结合能要明显低于纯碳基底的结合能,说明钴单原子修饰后的碳基底对阴离子具有排斥作用. 因此,在 $\text{sp}^2\text{c-}$

COF-Co对锂离子的吸引以及对阴离子的排斥相协同作用下,所设计的钴单原子催化剂有效促进了锂离子的脱溶剂化动力学.

2.5 金属单原子催化剂提高电极表面扩散动力学

锂的电镀是一个电化学驱动新相形成的过程^[23]. 当锂离子溶剂化鞘在内亥姆霍兹平面发生去溶剂化过程之后,锂离子穿过SEI层并在电极表面得到电子发生还原反应形成锂原子. 锂原子克服迁移能垒在电极表面迁移,进入热力学有利的亲锂位点. 一方面,增强基底对锂原子的亲和性,降低成核过电位,可为锂沉积创造有利的热力学条件. 另一方面,增强锂原子的扩散速率,特别是沿电极表面的扩散速率,降低表明扩散能垒,可以在动力学上保证锂通量的快速均匀分布. 然而通常情况下,锂原子的横向扩散速率往往远低于垂直方向的沉积速率,导致锂金属极易在电极表面形成锂枝晶^[13]. 并且由于尖端效应,锂枝晶处容易发生电子聚集而增强局部电场,进一步恶化锂沉积的不均匀性. 因此,降低锂原子在锂沉积基底的迁移能垒,促进锂原子的横向迁移速率对于抑制锂枝晶十分重要.

2019年,钱逸泰和朱永春团队^[85]首次提出通过引入锌单原子来降低锂原子在碳基底上的迁移能垒,用

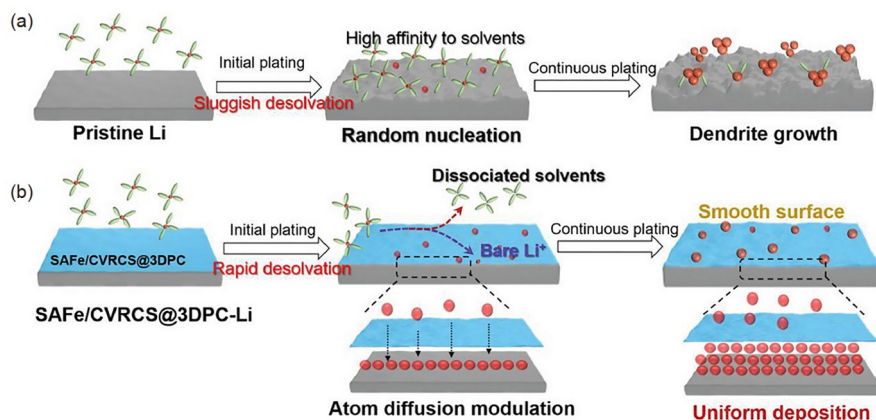


图6 (网络版彩色)无修饰锂箔和SAFe/CVRCS@3DPC上锂沉积示意图^[83]. (a) 无修饰锂箔: 缓慢的去溶剂化动力学和持续的锂枝晶形成; (b) SAFe/CVRCS@3DPC: 较快的去溶剂化动力学和均匀沉积

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of Li plating behaviors on pristine Li and catalytic SAFe/CVRCS@3DPC layer^[83]. (a) Pristine Li: Sluggish desolvation and continuous Li dendrites growth; (b) catalytic SAFe/CVRCS@3DPC layer: Rapid desolvation and uniform Li deposition

以促进高维锂沉积(图7). 他们通过DFT计算证明了锂原子在锌单原子修饰的掺氮石墨烯上的迁移能垒要明显低于无锌单原子修饰的掺氮石墨烯以及纯石墨烯, 表明锌单原子可促进锂原子横向迁移而非局部聚集, 进而抑制锂枝晶的形成. 作者进一步采用计时电流法研究了碳基底上不同锌单原子含量对沉积动力学的影响, 结果表明随着锌单原子密度的提高, 锂金属成核弛豫时间逐渐缩短, 法拉第电流逐渐增加, 表明提高锌单原子位点密度有利于在更短的时间形成更多的锂核,

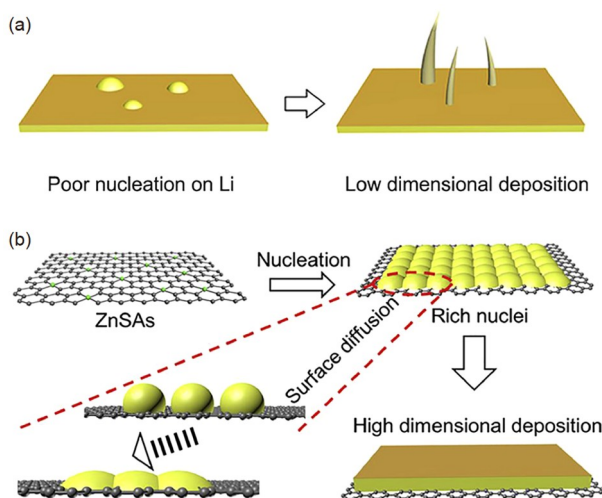


图7 (网络版彩色)无修饰锂箔和锌金属单原子位点的锂沉积示意图^[85]. (a) 无修饰锂箔: 低维沉积; (b) 锌金属单原子位点: 高维沉积

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of Li plating behaviors on pristine Li and single-atom Zn sites^[85]. (a) Pristine Li: Low dimensional deposition; (b) single-atom Zn sites: High dimensional deposition

从而极大地提高锂沉积动力学. 此外, 2022年, 蔺洪振团队^[86]也报道了利用单原子铁/镍作为动力活化剂推动锂原子的表面扩散和横向再分布. 他们首先通过DFT模拟论证了SACs调节锂原子扩散动力学的可行性, 结果发现相较于金属锂表面较低的锂结合能垒(0.02 eV)和高的锂断裂迁移能垒(0.18 eV), SACs修饰的碳基底材料具有相对较高的结合能垒(0.42和0.44 eV)和较低的锂断裂迁移能垒(0.09和0.12 eV), 表明SACs能够调节表面锂原子扩散和横向沉积, 促使其倾向于沿平面均匀扩散而非聚集成一维枝晶. 同时, 他们还通过非原位扫描电子显微镜对SACs调节锂原子的沉积行为进行了观测, 结果发现在SACs的催化下, 即使沉积容量高达 10 mAh cm^{-2} , 镀锂层形貌依然均匀光滑无任何枝晶. 相对比而言, 若无SACs修饰, 在沉积容量仅为3或 6 mAh cm^{-2} 时即出现严重的锂枝晶聚集结构, 说明SACs可以有效地通过调节锂原子的横向扩散动力学来抑制锂枝晶. 类似地, 2022年, 李奇团队^[87]利用铁单原子对沸石咪唑骨架基底进行了修饰, 将锂原子的扩散势垒从3.621 eV降低至0.486 eV, 再次验证了SACs对于锂原子扩散的调控作用.

3 总结与展望

SACs兼具多相催化剂和均相催化剂的优点, 在电化学能量转换和能源存储领域发挥着重要作用. 近年来SACs被广泛应用于锂金属负极领域并展现出极大的应用前景. 基于此, 本文从SACs调控锂金属沉积行为的作用机制入手, 对SACs在锂金属负极的应用进行了

表 1 SACs用于稳定性锂金属负极时全电池电化学性能

Table 1 Summary of full-cell performance of Li metal anode with the help of SACs

材料	电解液	电池装配	倍率	稳定性	库伦效率(%)	参考文献
CoNC	1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC(1/1)	CoNC/Li(10 mAh cm ⁻²) LiFePO ₄ (8.5 mg cm ⁻²)	1 C	循环340圈后容量 保持率98.4%	99.9	[59]
Fe _{SA} -N-C	1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC (1/1)	Fe _{SA} -N-C/Li(5 mAh cm ⁻²) LiCoO ₂ (3 mg cm ⁻²)	1 C	循环200圈后容量 保持率89.3%		[54]
Zn-MXene	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)	Zn-MXene/Li(5 mAh cm ⁻²) LiFePO ₄ (1 mg cm ⁻²)	10 C	循环500圈后容量 保持100 mAh g ⁻¹		[58]
B/2D MOF-Co	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)+1 wt% LiNO ₃	Li S(1.5 mg cm ⁻²)	1 C	循环600圈容量 衰减率0.07%	99.7	[78]
Co-N-G SA	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)+1 wt% LiNO ₃	Co-O-G SA/Li(10 mAh cm ⁻²) S(1 mg cm ⁻²)	0.5 C	循环1000圈容量 衰减率0.036%		[62]
Zn ₁ -HNC	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)+1 wt% LiNO ₃	Zn ₁ -HNC/Li(15 mAh cm ⁻²) Zn ₁ -HNC/S(1.5 mg cm ⁻²)	5 C	循环700圈容量 衰减率0.015%	接近 100	[61]
Co-PCNF	0.5 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/ DME(1/1)+0.5 mol L ⁻¹ LiNO ₃	Co-PCNF/Li(0.3 mm) Co-PCNF/S(3.5 mg cm ⁻²)	0.2 C	循环600圈后容量 衰减率0.082%		[60]
Fe@NC	1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC (1/1)	Fe@NC(3.5 mg cm ⁻²) LiFePO ₄ (3 mg cm ⁻²)	0.5 C	循环100圈后容量 保持率98%	99.72	[87]
SAMn@NG	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)+ 2 wt% LiNO ₃	SAMn@NG/Li(0.6 mAh cm ⁻²) LiFePO ₄ (mg cm ⁻²)	1 C	循环210圈后容量 保持率90%		[74]
Co-CNF	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)+1 wt% LiNO ₃	Co-CNF/Li(6 mAh cm ⁻²) LiFePO ₄ (23 mg cm ⁻²)	0.2 C	循环110圈后容量 保持率97.2%		[56]
NOMC-Ni	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)	NOMC-Ni/Li LiFePO ₄	1 C	循环350圈后容量为 108 mAh g ⁻¹	99.8	[63]
CC@CN-SACo	1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC(1/2)	CC@CN-SACo/Li(10 mAh cm ⁻²) LiFePO ₄ (15 mg cm ⁻²)	1 C	循环150圈后容量 保持率81%	98.99	[55]
SAFe/CVRCs@ 3DPC	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)	Li LiFePO ₄ (10.7 mg cm ⁻²)	0.5 C	循环300圈后容量 保持率90.3%		[83]
sp ² c-COF-Co	1 mol L ⁻¹ LiTFSI DOL/DME (1/1)	sp ² c-COF-Co/Li LiCoO ₂ (4 mg cm ⁻²)	1 C	循环200圈后容量 保持率92%		[84]

全面的总结和讨论, 主要分为以下五个方面: (1) SACs提高基底亲锂性. 载体材料的亲锂性是实现无枝晶锂沉积的先决条件. 针对碳基底的疏锂特性, 将SACs引入载体材料, 基于SACs与锂的相互作用, 增强基底材料与锂的亲性和, 降低锂成核势垒, 诱导锂均匀成核并抑制锂枝晶生长. (2) SACs提高碳基底结构稳定性. 针对杂原子掺杂的碳基底在电镀和剥离过程中的结构不稳定现象, 将SACs引入杂原子掺杂的碳基底, 利用SACs独特的配位环境和电子效应, 抑制杂原子的不可逆锂化, 保障载体材料在电池循环过程中持续稳定地发挥作用. (3) SACs修饰电池隔膜用于调控电解液中锂离子均匀分布. 针对锂金属电池中由锂离子浓度梯度所形成的空间电荷场以及当界面锂离子浓度降低至零时随之产生的锂枝晶问题, 将SACs引入电池隔膜, 基于SACs与锂离子之间的相互作用, 均匀化锂通量并促

进锂离子传质动力学, 通过延长Sand时间进而抑制锂枝晶. (4) SACs加快去溶剂化动力学. 针对电极/电解液界面缓慢的去溶剂化动力学问题, 将SACs引入电极界面, 基于SACs与溶剂或阴离子的相互作用, 降低去溶剂化能垒并抑制锂枝晶的形成. (5) SACs提高电极表面扩散动力学. 针对锂原子在电极表面迁移能垒高导致易于聚集而形成锂枝晶的问题, 将SACs引入电极材料, 降低锂原子迁移能垒, 提高锂原子沿电极表面的横向扩散速率, 从而抑制锂枝晶的形成.

虽然SACs在锂金属负极领域已经取得了诸多进展, 但是其未来发展仍然面临着许多挑战. 具体如下: (1) 当前阶段, SACs对锂金属负极的作用机制仅能通过所取得的实验数据和理论模拟进行部分揭示, 而更深层的界面反应过程以及原子层面的相互作用需要更精确且原位的表征手段进行进一步解密. 因此, 需要

发展更先进的原位表征方法, 从而更加深入地探究SACs对锂金属负极的作用机制。(2) 目前, 对SACs的修饰方式比较单一, 大多数情况仅是基于杂原子氮掺杂的碳基底来调控SACs的催化活性, 所得SACs作用效果也十分局限。因此, 需要灵活调控SACs配位环境或是调节作用载体, 使锂金属电池向着更高安全性、更长循环寿命和更高能量密度的商业化路程发展。(3) 目

前, 虽然SACs已被用于调节基底亲锂性或是调节表面迁移能垒等来实现对锂枝晶生长的抑制, 但是将SACs引入到电极表面时, 基于SACs对电子效应的调控, 势必会对SEI的形成有所影响。然而, 尚未有文献对SACs与SEI形成的作用机制进行探究。因此, 需要更全面地考虑SACs对于锂金属负极的作用机制, 进而基于多重协同的作用方式共同致力于对锂枝晶生长的抑制。

参考文献

- Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473
- Zhang X, Yang Y, Zhou Z. Towards practical lithium-metal anodes. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3040–3071
- Vo D H, Vo A T, Ho C M, et al. The role of renewable energy, alternative and nuclear energy in mitigating carbon emissions in the CPTPP countries. *Renew Energy*, 2020, 161: 278–292
- Yang Y, Hoang M T, Bhardwaj A, et al. Perovskite solar cells based self-charging power packs: Fundamentals, applications and challenges. *Nano Energy*, 2022, 94: 106910
- Shahjalal M, Roy P K, Shams T, et al. A review on second-life of Li-ion batteries: Prospects, challenges, and issues. *Energy*, 2022, 241: 122881
- Evarts E C. Lithium batteries: To the limits of lithium. *Nature*, 2015, 526: S93–S95
- Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334: 928–935
- Qi S H, Wang Z S, Guo K L, et al. Progress on wide-ranging temperature electrolytes for lithium batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2937–2949 [戚世翰, 王中升, 郭康隆, 等. 宽温域锂电池电解液研究进展. *科学通报*, 2022, 67: 2937–2949]
- Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- Salah M, Hall C, Francis C, et al. Binary silicon-based thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *J Power Sources*, 2022, 520: 230871
- Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- Wang J, Li L, Hu H, et al. Toward dendrite-free metallic lithium anodes: From structural design to optimal electrochemical diffusion kinetics. *ACS Nano*, 2022, 16: 17729–17760
- Marom R, Amalraj S F, Leifer N, et al. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9938–9954
- Ma J, Meng F, Yu Y, et al. Prevention of dendrite growth and volume expansion to give high-performance aprotic bimetallic Li-Na alloy–O₂ batteries. *Nat Chem*, 2019, 11: 64–70
- Zhang H, Zeng Z, Ma F, et al. Cyclopentylmethyl ether, a non-fluorinated, weakly solvating and wide temperature solvent for high-performance lithium metal battery. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202300771
- Sun F, Liu H J, Ni L, et al. Growth mechanisms of Li dendrite and the suppression strategies (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 66: 1046–1056 [孙富, 刘海君, 倪玲, 等. 锂枝晶的生长理论模型及其抑制方法. *科学通报*, 2021, 66: 1046–1056]
- Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 194–206
- Fang C, Li J, Zhang M, et al. Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries. *Nature*, 2019, 572: 511–515
- Tan S, Yue J, Hu X, et al. Nitriding-interface-regulated lithium plating enables flame-retardant electrolytes for high-voltage lithium metal batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 7802–7807
- Barai P, Higa K, Srinivasan V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 20493–20505
- Jana A, García R E. Lithium dendrite growth mechanisms in liquid electrolytes. *Nano Energy*, 2017, 41: 552–565
- Ely D R, García R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A662–A668
- Pei A, Zheng G, Shi F, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal. *Nano Lett*, 2017, 17: 1132–1139
- Yan K, Lu Z, Lee H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat Energy*, 2016, 1: 16010
- Hou Z, Yu Y, Wang W, et al. Lithiophilic Ag nanoparticle layer on Cu current collector toward stable Li metal anode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 8148–8154
- Ling C, Banerjee D, Matsui M. Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: Why it prefers the non-dendritic morphology.

- [Electrochim Acta](#), 2012, 76: 270–274
- 28 Chazalviel J N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. [Phys Rev A](#), 1990, 42: 7355–7367
- 29 Cheng X B, Zhao C Z, Yao Y X, et al. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes. [Chem](#), 2019, 5: 74–96
- 30 Bai P, Guo J, Wang M, et al. Interactions between lithium growths and nanoporous ceramic separators. [Joule](#), 2018, 2: 2434–2449
- 31 Guo F, Wu C, Chen H, et al. Dendrite-free lithium deposition by coating a lithiophilic heterogeneous metal layer on lithium metal anode. [Energy Storage Mater](#), 2020, 24: 635–643
- 32 Sun Z, Wang Y, Shen S, et al. Directing (110) oriented lithium deposition through high-flux solid electrolyte interphase for dendrite-free lithium metal batteries. [Angew Chem Int Ed](#), 2023, 62: e202309622
- 33 Li Z, He Q, Zhou C, et al. Rationally design lithiophilic surfaces toward high-energy Lithium metal battery. [Energy Storage Mater](#), 2021, 37: 40–46
- 34 Chen S, Zheng J, Mei D, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1706102
- 35 Huang Z, Lai J C, Liao S L, et al. A salt-philic, solvent-phobic interfacial coating design for lithium metal electrodes. [Nat Energy](#), 2023, 8: 577–585
- 36 Noma K, Jin Y. Optogenetic mutagenesis in *Caenorhabditis elegans*. [Nat Commun](#), 2015, 6: 8868
- 37 Yan M, Wei Z, Gong Z, et al. Sb₂S₃-templated synthesis of sulfur-doped Sb-N-C with hierarchical architecture and high metal loading for H₂O₂ electrosynthesis. [Nat Commun](#), 2023, 14: 368
- 38 Liang Z, Shen J, Xu X, et al. Advances in the development of single-atom catalysts for high-energy-density lithium–sulfur batteries. [Adv Mater](#), 2022, 34: 2200102
- 39 Matsui M. Study on electrochemically deposited Mg metal. [J Power Sources](#), 2011, 196: 7048–7055
- 40 Kim H, Jeong G, Kim Y U, et al. Metallic anodes for next generation secondary batteries. [Chem Soc Rev](#), 2013, 42: 9011–9034
- 41 Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. [Nat Chem](#), 2011, 3: 634–641
- 42 Fei H, Dong J, Chen D, et al. Single atom electrocatalysts supported on graphene or graphene-like carbons. [Chem Soc Rev](#), 2019, 48: 5207–5241
- 43 Yang X F, Wang A, Qiao B, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. [Acc Chem Res](#), 2013, 46: 1740–1748
- 44 Qin R, Liu P, Fu G, et al. Strategies for stabilizing atomically dispersed metal catalysts. [Small Methods](#), 2017, 2: 1700286
- 45 Hu M, Zhang J, Zhu W, et al. 50 ppm of Pd dispersed on Ni(OH)₂ nanosheets catalyzing semi-hydrogenation of acetylene with high activity and selectivity. [Nano Res](#), 2018, 11: 905–912
- 46 Liu J, Gong Z, Allen C, et al. Edge-hosted Fe-N₃ sites on a multiscale porous carbon framework combining high intrinsic activity with efficient mass transport for oxygen reduction. [Chem Catal](#), 2021, 1: 1291–1307
- 47 Wang S, Wang L, Wang D, et al. Recent advances of single-atom catalysts in CO₂ conversion. [Energy Environ Sci](#), 2023, 16: 2759–2803
- 48 Gong H, Wei Z, Gong Z, et al. Low-coordinated CoNC on oxygenated graphene for efficient electrocatalytic H₂O₂ production. [Adv Funct Mater](#), 2021, 32: 2106886
- 49 Liu J, Liao J, Huang K, et al. A general strategy to remove metal aggregates toward metal–nitrogen–carbon catalysts with exclusive atomic dispersion. [Adv Mater](#), 2023, 35: 2211398
- 50 Liu Y, Lin D, Liang Z, et al. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. [Nat Commun](#), 2016, 7: 10992
- 51 Yang T, Qian T, Shen X, et al. Single-cluster Au as an usher for deeply cyclable Li metal anodes. [J Mater Chem A](#), 2019, 7: 14496–14503
- 52 Wang H, Hu P, Liu X, et al. Sowing silver seeds within patterned ditches for dendrite-free lithium metal batteries. [Adv Sci](#), 2021, 8: 2100684
- 53 Wang J, Zhang J, Cheng S, et al. Long-life dendrite-free lithium metal electrode achieved by constructing a single metal atom anchored in a diffusion modulator layer. [Nano Lett](#), 2021, 21: 3245–3253
- 54 Sun Y, Zhou J, Ji H, et al. Single-atom iron as lithiophilic site to minimize lithium nucleation overpotential for stable lithium metal full battery. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2019, 11: 32008–32014
- 55 Liang Z, Peng C, Shen J, et al. Lithiophilic single-atom Co on carbon nanosheets synergistically modulates Li deposition enable dendrite-free lithium metal batteries. [J Power Sources](#), 2023, 556: 232474
- 56 Feng Y, Li Y, Wang P, et al. Work-function-induced interfacial electron/ion transport in carbon hosts toward dendrite-free lithium metal anodes. [Angew Chem Int Ed](#), 2023, 62: e202310132
- 57 Li Y, Fang D, Li X L, et al. Asymmetric N, O-coordinated single atomic Co sites for stable lithium metal anodes. [Energy Environ Mater](#), 2023, 6: e12449
- 58 Gu J, Zhu Q, Shi Y, et al. Single zinc atoms immobilized on MXene (Ti₃C₂Cl_x) layers toward dendrite-free lithium metal anodes. [ACS Nano](#), 2020, 14: 891–898
- 59 Liu H, Chen X, Cheng X, et al. Uniform lithium nucleation guided by atomically dispersed lithiophilic CoN_x sites for safe lithium metal batteries. [Small Methods](#), 2018, 3: 1800354

- 60 Huang T, Sun Y, Wu J, et al. A dual-functional fibrous skeleton implanted with single-atomic Co-N_x dispersions for longevous Li-S full batteries. *ACS Nano*, 2021, 15: 14105–14115
- 61 Shi H, Ren X, Lu J, et al. Dual-functional atomic zinc decorated hollow carbon nanoreactors for kinetically accelerated polysulfides conversion and dendrite free lithium sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002271
- 62 Shi H, Li Y, Lu P, et al. Single-atom cobalt coordinated to oxygen sites on graphene for stable lithium metal anodes. *Acta Physico Chim Sin*, 2020, 0: 2008033–0
- 63 Huang W, Liu S, Yu R, et al. Single-atom lithiophilic sites confined within ordered porous carbon for ultrastable lithium metal anodes. *Energy Environ Mater*, 2023, 6: e12466
- 64 Wang X, Wang C, Ci S, et al. Accelerating 2D MXene catalyst discovery for the hydrogen evolution reaction by computer-driven workflow and an ensemble learning strategy. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23488–23497
- 65 Shang M, Shovon O G, Wong F E Y, et al. A BF₃-doped MXene dual-layer interphase for a reliable lithium-metal anode. *Adv Mater*, 2022, 35: 2210111
- 66 Li Z, Li X, Zhou L, et al. A synergistic strategy for stable lithium metal anodes using 3D fluorine-doped graphene shuttle-implanted porous carbon networks. *Nano Energy*, 2018, 49: 179–185
- 67 Jin S, Sun Z, Guo Y, et al. High areal capacity and lithium utilization in anodes made of covalently connected graphite microtubes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700783
- 68 Wang Y, Zhan Y, Zhang X, et al. Advances in carbon-based composite anodes with gradients of lithiophilicity and conductivity used for stable lithium metal batteries. *New Carbon Mater*, 2023, 38: 623–637
- 69 Pan D, Zhao C, Qi X, et al. Defect-abundant commercializable 3D carbon papers for fabricating composite Li anode with high loading and long life. *Energy Storage Mater*, 2022, 50: 407–416
- 70 Dong L, Zhong S, Yuan B, et al. Reconstruction of solid electrolyte interphase with SrI₂ reactivates dead Li for durable anode-free Li-metal batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301073
- 71 Wei P, Cheng Y, Yan X, et al. Mechanistic probing of encapsulation and confined growth of lithium crystals in carbonaceous nanotubes. *Adv Mater*, 2021, 33: 2105228
- 72 Du Z, Guan W, He C, et al. Advances in graphene-based hosts for lithium metal anodes. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103191–103211
- 73 Zhai P, Wang T, Yang W, et al. Uniform lithium deposition assisted by single-atom doping toward high-performance lithium metal anodes. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1804019
- 74 Yang Z, Dang Y, Zhai P, et al. Single-atom reversible lithiophilic sites toward stable lithium anodes. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2103368
- 75 Sand H J S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid. *London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci*, 1901, 1: 45–79
- 76 Yuan B, Wen K, Chen D, et al. Composite separators for robust high rate lithium ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101420
- 77 Lagadec M F, Zahn R, Wood V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. *Nat Energy*, 2018, 4: 16–25
- 78 Li Y, Lin S, Wang D, et al. Single atom array mimic on ultrathin MOF nanosheets boosts the safety and life of lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906722
- 79 Zhou C, Li M, Hu N, et al. Single-atom-regulated heterostructure of binary nanosheets to enable dendrite-free and kinetics-enhanced Li-S batteries. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2204635
- 80 Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J Phys Chem*, 1973, 77: 268–277
- 81 Sun S, Wang K, Hong Z, et al. Electrolyte design for low-temperature Li-metal batteries: Challenges and prospects. *Nano-Micro Lett*, 2023, 16: 35
- 82 Yan C, Li H R, Chen X, et al. Regulating the inner Helmholtz plane for stable solid electrolyte interphase on lithium metal anodes. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9422–9429
- 83 Wang J, Zhang J, Wu J, et al. Interfacial “single-atom-in-defects” catalysts accelerating Li⁺ desolvation kinetics for long-lifespan lithium-metal batteries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2302828
- 84 Zhang C, Xie J, Zhao C, et al. Regulating the lithium ions’ local coordination environment through designing a COF with single atomic Co site to achieve dendrite-free lithium-metal batteries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304511
- 85 Xu K, Zhu M, Wu X, et al. Dendrite-tamed deposition kinetics using single-atom Zn sites for Li metal anode. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 587–593
- 86 Wang J, Zhang J, Duan S, et al. Lithium atom surface diffusion and delocalized deposition propelled by atomic metal catalyst toward ultrahigh-capacity dendrite-free lithium anode. *Nano Lett*, 2022, 22: 8008–8017
- 87 Guan Z, Ullah Z, Zheng S, et al. Single iron atom anchored on ZIF-8 derived carbon framework to directionally regulate lithium deposition with minimum nucleation overpotential. *Adv Mater Inter*, 2022, 9: 2201278

Summary for “金属单原子催化剂用于稳定锂金属负极: 原理、进展和前景”

Metal single-atom catalysts for stable Li metal anode: Principles, progress and perspectives

Yang Luo, Chunyu Cui* & Huilong Fei*

College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, China

* Corresponding authors, E-mail: cycui@hnu.edu.cn; hlfai@hnu.edu.cn

The ever-increasing penetration scenarios of electronic devices as well as electric vehicles have spurred the development of rechargeable batteries with high energy density, long cycle life, and high security. Compared with several other types of rechargeable batteries, Li-ion batteries have emerged as the most widely employed electrochemical energy storage system, attributed to their long cycle life, high operating voltage, small self-discharge, and environmental friendliness. Currently, most mature and commercial Li-ion batteries rely on graphite anode. However, the theoretical specific capacity of graphite anode is approaching the critical limit after many years of research, falling short of the high-energy-density demands required for cutting-edge electronic devices. Consequently, developing new-generation Li-ion batteries with high theoretical specific capacity and high energy density has become an irresistible trend.

In this context, Li metal anode has been considered as one of the most promising candidates for next-generation Li-ion batteries, due to the ultrahigh theoretical capacity (3860 mAh g^{-1}) and lowest redox potential (-3.04 V vs the standard hydrogen electrode). Unfortunately, the practical application of Li metal anode is primarily hindered by severe dendritic Li deposition, which stems from uneven Li-ion flux during battery operation. On one hand, uncontrollable dendritic Li growth can easily penetrate the separator, leading to short circuits, thermal runaway, cell combustion, and even explosions. On the other hand, massive needle-like Li dendrites with high specific surface area constantly cause rupture and rebirth of the structurally inhomogeneous and mechanically fragile solid-electrolyte interphase (SEI), leading to sustained consumption of electrolyte and Li ions during cycling. The above issues result in low Coulombic efficiency, poor cycle performance and even serious safety risks, precluding the practical use of Li metal anode.

Various strategies have been proposed to address the aforementioned issues and improve the performance of Li metal anode, such as constructing three-dimensional (3D) porous scaffold/host for decreasing the local deposition current density and promoting uniform deposition, introducing functional additives or using new solvents for forming an anion-aggregated solvation shell and enhancing the interfacial stability and desolvation kinetics, building artificial SEI layers for modulating the transport of Li ions at the interface and alleviating volume changes. Metal single-atom catalysts (SACs), with atomically dispersed metal on a solid support, have advantages of maximum atom utilization efficiency, unique local atomic environment and high surface free energy and they demonstrate promising applications in the field of energy storage and conversion. Recently, SACs have been applied in Li metal batteries to tailor the lithiophilicity of substrates, regulate Li metal nucleation, modulate Li kinetic behavior, and avoid uneven Li deposition, so as to meet the harsh requirements in practical operating conditions. Although SACs have attracted significant attention and progress over the past decades, a comprehensive summary of their uses in Li metal batteries is currently lacking.

In this review, we begin with a brief introduction of SACs and then comprehensively summarize the applications of SACs in Li metal anode from the following five aspects: (1) tailoring the lithiophilicity of substrates, (2) modifying the stability of atomic structure, (3) homogenizing Li-ion flux, (4) accelerating Li-ion desolvation kinetics, (5) enhancing the surface migration. Finally, challenges and opportunities for SACs in achieving future high-stability and long-cycling Li metal anode are discussed.

Li metal anode, metal single-atom catalysts, Li dendrites, lithiophilic sites, diffusion energy barriers, desolvation

doi: [10.1360/TB-2024-0223](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0223)