

N掺杂石墨烯负载Ni作为锂硫电池潜在的高效催化剂：第一性原理研究

杨小龙*, 杨书红, 付博娜, 张 勇#

大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2025年11月30日; 录用日期: 2025年12月15日; 发布日期: 2026年1月28日

摘 要

锂硫(Li-S)电池具有高理论能量密度, 但受到硫的不导电、硫化物的穿梭效应、硫的利用率低和 Li_2S 氧化动力学缓慢等限制。在此, 通过第一性原理计算, 系统地研究了N掺杂石墨烯负载Ni非贵金属催化剂(SAC)作为Li-S电池阴极的潜在宿主材料。通过计算之间的结构稳定性、锚定硫能力、电化学反应性和 Li_2S 氧化分解动力学的比较, Ni@NC被确定为潜在的候选材料。Ni@NC的 Li_2S 分解能垒为0.36 eV以及对硫化物较高的锚定性能, 同时, 这项工作还确定了Ni@NC的放热反应以及较低的限速能垒, 理论计算表明Ni@NC有潜力通过加速反应动力学和抑制穿梭效应来提高锂硫电池的电化学性能。这项研究提出了石墨烯的通用表面调控策略, 以提高其作为锂硫电池宿主材料的锚定性能。

关键词

锂硫电池, 催化剂, 第一性原理, 石墨烯掺杂, 阴极锚定材料

N-Cient Catalyst for Lithium-Sulfur Batteridoped Graphene Supported Ni as a Potential Catalyst: A First-Principles Study

Xiaolong Yang*, Shuhong Yang, Bona Fu, Yong Zhang#

School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Received: November 30, 2025; accepted: December 15, 2025; published: January 28, 2026

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 杨小龙, 杨书红, 付博娜, 张勇. N 掺杂石墨烯负载 Ni 作为锂硫电池潜在的高效催化剂: 第一性原理研究[J]. 电力与能源进展, 2026, 14(1): 1-10. DOI: 10.12677/aepe.2026.141001

Abstract

Lithium-sulfur (Li-S) batteries have a high theoretical energy density, but they are limited by the poor conductivity of sulfur, the shuttle effect of sulfides, low sulfur utilization, and the slow oxidation kinetics of Li_2S . Here, through first-principles calculations, we systematically studied nitrogen-doped graphene loaded with Ni non-precious metal catalysts (SACs) as a potential host material for Li-S battery cathodes. By comparing structural stability, sulfur anchoring capability, electrochemical reactivity, and Li_2S oxidation decomposition kinetics, Ni@NC was identified as a potential candidate material. Ni@NC exhibits a Li_2S decomposition barrier of 0.36 eV and strong anchoring performance for sulfides. At the same time, this work identifies the exothermic reactions and low rate-limiting barriers of Ni@NC. Theoretical calculations indicate that Ni@NC has the potential to enhance the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries by accelerating reaction kinetics and suppressing the shuttle effect. This study proposes a general surface regulation strategy for graphene to improve its anchoring performance as a host material for lithium-sulfur batteries.

Keywords

Lithium-Sulfur Battery, Catalyst, First-Principles, Graphene Doping, Cathode Anchoring Material

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着新能源汽车等领域的快速发展,对电池能量密度的需求不断增长,传统的锂离子电池无法满足高速发展的需求。因此,研究者们现在集中于开发新的储能体系。在各种电池系统中, Li-S 电池因其来源广泛、成本低、储量丰富、环保等优点而被认为是一种最具有潜力的储能候选者[1]-[3]。尤其是高的理论比能量密度($2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)和体积能量密度($2800 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$) [4]-[6]。然而,由于以下原因, Li-S 电池的大规模商业应用仍然面临巨大的挑战: (i) 硫(S_8)正极材料不导电和 Li_2S_2 和 Li_2S 等短链多硫化锂(LiPSs)的不溶性放电产物导致硫利用率低; (ii) 由于可溶性的长链多硫化锂 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$)在充放电过程中产生的“穿梭效应”导致活性物质的不断损耗,其中电解质中的可溶性长链 LiPSs 物质到达锂阳极并与锂金属负极反应形成不溶性 Li_2S_n ($1 \leq n < 4$)并附着在表面,这导致 LiPSs 的动力学缓慢,容量迅速降低,以及周期稳定性问题; (iii) 锂化过程中大体积膨胀引起的硫阴极粉碎[7] [8]。在 2D 材料中,与不使用催化材料相比,使用催化材料的 100 次循环容量保持率可以提高约 20%;例如,添加催化材料后, MnO 的容量保持率从 76.1%增加到 94.4% [9]。

近年来,人们提出了一些策略来解决 Li-S 电池的上述问题。特别是,通过在 Li-S 电池的正极中添加添加剂形成的复合材料有望解决低电导率问题[9]-[11]。一些具有物理约束功能的框架材料有望解决充放电过程中硫阴极体积变化过大的问题。同时,人们投入了大量精力来开发合适的材料来减轻“穿梭效应”。所谓的合适材料应结合 LiPSs 以抑制其迁移并加速其氧化还原动力学过程,即合适的材料应为具有锚定功能的材料[12]。锚定材料被视为电催化剂,在 LiPSs 的转化中起着至关重要的作用,降低了反应势垒,引起了人们的广泛关注。例如,一些二维材料[13] [14],包括石墨烯[15] [16]、MXenes [17] [18]、过渡金属碳化物[19] [20]和金属硫化物[21],由于比表面积大和独特的物理化学性质,已被阐明为 Li-S 电池的有

前途的锚定材料。更多的研究表明,石墨烯因具有良好的导电性被证实为锂硫电池正极的候选者。然而,由于石墨烯的非极性导致其不能有效地锚定硫化物,大量的研究者们通过提出使用氧化石墨烯[22]-[24]、石墨烯气凝胶[25]、多孔石墨炔[26]、石墨烯异质结构[27]和杂原子掺杂石墨烯[28]等来增强锚定 LiPSs 的方法。掺杂到石墨烯中的杂原子,如铁(Fe) [29]、氮(N) [30]、硼(B) [30]、硫(S) [31]等可以增强石墨烯的极性,从而增强对 LiPSs 的吸附作用。目前, Ni 和 N 是最有前途的金属与非金属掺杂原子。据报道, N 掺杂石墨烯可以更快地促进锂离子和电子的转移,而 Ni 作为单原子催化剂掺杂石墨烯,在潮湿的空气中也很稳定,同时与硫化物离子之间具有很强的协同结合效应,对 LiPSs 的锚定能力增强。基于此优点,通过第一性原理计算,我们提出 N 掺杂石墨烯负载 Ni 是一种优良的宿主材料,由于其对 LiPSs 的强烈吸附,可以有效抑制“穿梭效应”。我们研究了掺杂负载后石墨烯的电导性,并计算了对 LiPSs 的吸附能、解离能。

2. 计算方法

所有的 DFT 计算方法均基于使用 Vienna ab initio 模拟软件包(VASP) [32]-[34]进行。采用平面投影增强波(PAW)势和具有广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Bruke-Ernzerhof (PBE)函数来研究电子-离子相互作用和电子-电子交换相关性[4] [35] [36]。平面波基计算选择动能截止值为 500 eV,能量收敛设置为 10^{-5} eV/Å,优化的力收敛标准设置为 0.02 eV/Å。为了避免相连层之间因周期性边界条件的相互作用,设置一个 20 Å 的真空层。使用 DFT-D3 方法计算范德华相互作用[37] [38],以便为具有 Ni@NC 对多硫化物的吸附强度提供更好的准确性。构建了 N 掺杂石墨烯负载 Ni 单层的 $5 \times 5 \times 1$ 超胞,并在第一个布里渊区设置了一个 $3 \times 3 \times 1$ 的 K 点用于结构优化、能带和态密度(DOS)的计算。对于声子谱和分子动力学(AIMD)模拟计算分别设置了 $5 \times 5 \times 1$ 和 $1 \times 1 \times 1$ 的 K 点进行采点计算,同时,为了确认掺杂后的稳定性,将超胞置于 400 K 下进行 5 ps 的稳定性模拟测试。为了评估 S 的还原动力学,使用攀爬图像轻推松紧带(CI-NEB)方法测定 Li₂S 的分解性能。为了评估单层 Ni@NC 与硫化物之间的作用强度,根据以下公式计算吸附能:

$$E_{ads} = E_{Total} - E_{MoS_2} - E_{Li_2S_n} \quad (1)$$

其中 E_{Total} 、 E_{MoS_2} 、 $E_{Li_2S_n}$ 分别表示 Ni@NC 吸附硫化物后的总能量、Ni@NC 底物及多硫化物的能量。为了可视化硫化物的结合强度,根据以下公式计算了差分电荷:

$$\Delta\rho = \rho_{Total} - \rho_{MoS_2} - \rho_{Li_2S_n} \quad (2)$$

其中 ρ_{Total} 、 ρ_{MoS_2} 、 $\rho_{Li_2S_n}$ 分别表示 Ni@NC 吸附硫化物后的总电荷密度、Ni@NC 底物及 LiPSs 的电荷密度。

近年来,很多研究者致力于通过计算吉布斯自由能来探索材料对硫还原反应(SRR)过程的催化作用,这被认为是一种有效的方法。充放电过程中硫的反应是复杂的,为了了解每一步的反应过程采用如下公式对其进行了吉布斯自由能计算:

$$\Delta G = \Delta G_{DFT} + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (3)$$

3. 结果与讨论

如图 1(a)和图 1(b)分别为为 $5 \times 5 \times 1$ 的 Ni@NC 完全结构优化后俯视与侧视图。优化后其 Ni-N 键长为 1.876 Å、C-N 键长为 1.386 Å、C-C 键长为 1.428 Å,晶格常数为 2.46 Å 与纯石墨烯的晶格常数几乎一致。证明 Ni@NC 保留原始石墨烯的性质。图 1(c)-(h)多硫化锂结构优化图,都展现出了三维构型,优化后 S₈ 环的键长为 2.062 Å,而硫化物从 Li₂S₈ 到 Li₂S 的 S-S 键长由 2.055 Å 伸长到 2.186 Å,而 Li-S 键长

由 2.379 Å 缩短到 2.093 Å, 在锂化的过程中随着吸附 Li 浓度的增加, 多硫化物中表现出较长的 S-S 键和较短的 Li-S 键。这意味着更强的 Li-S 相互作用, 可以很好地帮助锂离子在充放电过程中的插入并加速反应, 这与以前的报道一致[39]。

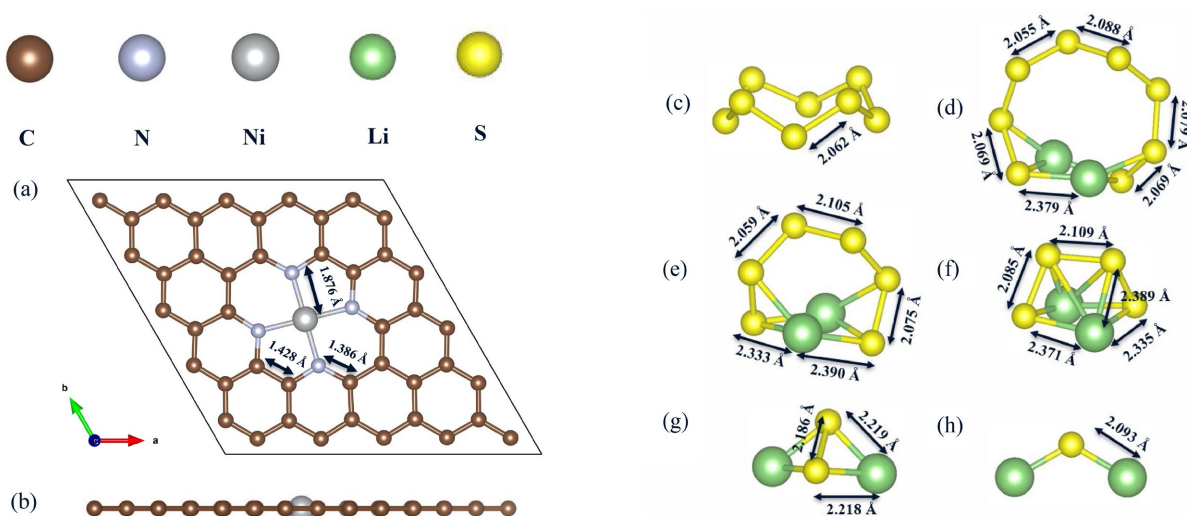


Figure 1. (a) and (b) are top and side views of the fully optimized Ni@NC structure, respectively; (c)~(h) are optimized structures of various lithium polysulfides

图 1. (a)和(b)分别为 Ni@NC 完全结构优化后俯视与侧视图; (c)~(h)多硫化锂结构优化图

电池正极的导电性也是至关重要的参数, 为了进一步认证掺杂后对导电性的影响, 对掺杂后进行了能带计算, 如图 2(a)所示为 Ni@NC 的能带图, 掺杂后的带隙约为 0.25 eV, 带隙小说明导电性越好, 因此, 通过掺杂后仍然能保持良好的导电性, 这表明可以克服 S 的不导电缺点。图 2(b)为计算了掺杂后的态密度, 显然, 态密度主要由 C 的 p 轨道贡献, 其次是 N 的 p 轨道。图 2(c)显示了电荷密度, 由图可知, 电荷密度在 X 与 Y 方向都是均匀分布, 进一步证明了具有各向同性, 这有利于电子的传输。图 2(d)计算了电子局域分布函数参数, 因此, 为了评估掺杂后的稳定性对其进行了声子谱计算, 如图 2(e)为掺杂后的声子谱, 从图中可以看出整个过程没有出现虚频, 表明我们的材料是稳定的。为了进一步证明其稳定性又进行了分子动力学(AIMD)模拟, 如图 2(f)所示为 400 K 下进行 5 ps 的动力学模拟, 从图中可以看出, 在整个过程中都是在一定范围内稳定波动, 表明此结构具有热稳定性, 其中电子在 C-C 键之间均与分布, 而在 Ni-N 键之间呈现出向 N 移动的趋势, 这归因于 Ni 和 N 原子之间电负性和半径的差异。一般情况下, 掺杂后单层石墨烯的导电性越好就越有利于电子的传输, 这是 Li-S 电池的必要条件。

另外, 材料的稳定性也影响电池性能的重要讨论完结构与稳定性后, 接下来讨论对多硫化物的吸附情况, 吸附一般情况分为顶位、穴位、桥位三种, 通过优化对比后得出稳定的吸附构型如图 3 所示, 掺杂后的吸附能在 -0.46 到 -2.12 eV, 大于原始石墨烯对硫化物的吸附能。从图 3 中可知, S₈ 环倾向于平行的吸附在衬底表面, 吸附能最小只有 -0.46 eV, 这主要是因为 S₈ 与衬底之间的距离较大为 3.42 Å, 主要表现为物理吸附。而对于长链 Li₂S_n (n = 4、6、8)团簇, 两个 Li 原子倾向于垂直吸附在衬底表面, 短链 Li₂S_n (n = 1、2)的两个 Li 原子与 S₈ 环类似, 吸附能较大的原因是锂与衬底之间产生化学键的强相互作用, 且短链成键的数量变多, 致使其吸附能大于 S₈ 环; 另外, 从图中可以看出, 吸附能大小呈现出短链大于长链的递增趋势, 而吸附距离呈现出递减趋势, 分别为 2.45、2.38、2.37、2.28 和 2.21 Å, 与吸附能的变化趋势一致, 前人的研究也出现类似的结果。此外, 前人研究的电解液中主要成分 DOL (1,3-dioxolane)和

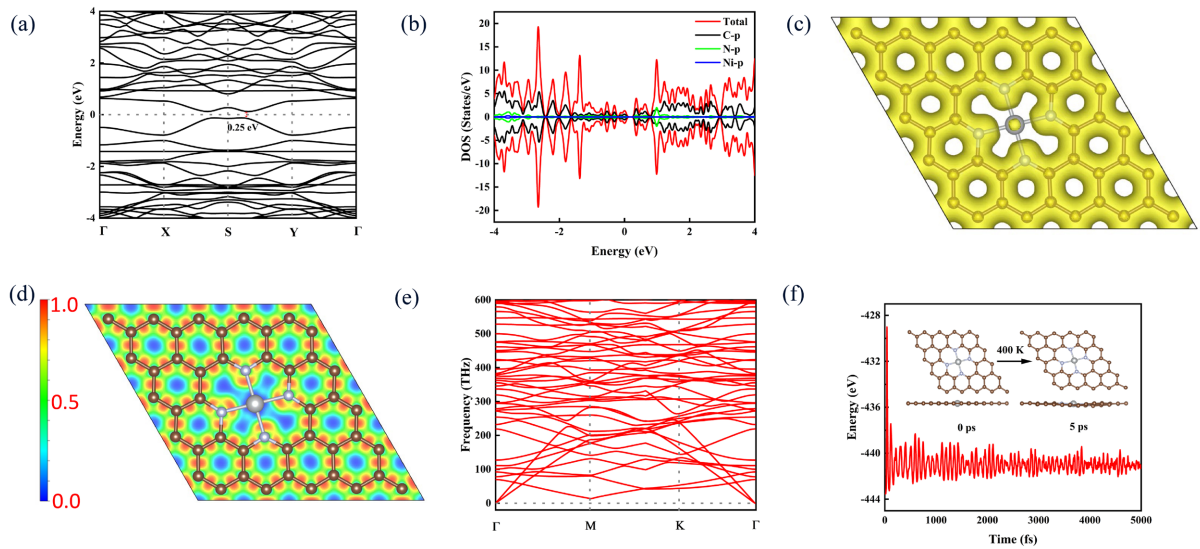


Figure 2. (a) and (b) are the band structure and density of states of the $5 \times 5 \times 1$ Ni@NC supercell; (c) is the charge density; (d) is the electron localization function; (e) and (f) are the phonon spectrum and molecular dynamics simulation at 400K, respectively

图 2. (a)和(b)为 $5 \times 5 \times 1$ 的 Ni@NC 超胞能带与态密度图; (c) 为电荷密度; (d) 电子局域函数; (e)和(f)分别为声子谱和 400 K 时的分子动力学模拟

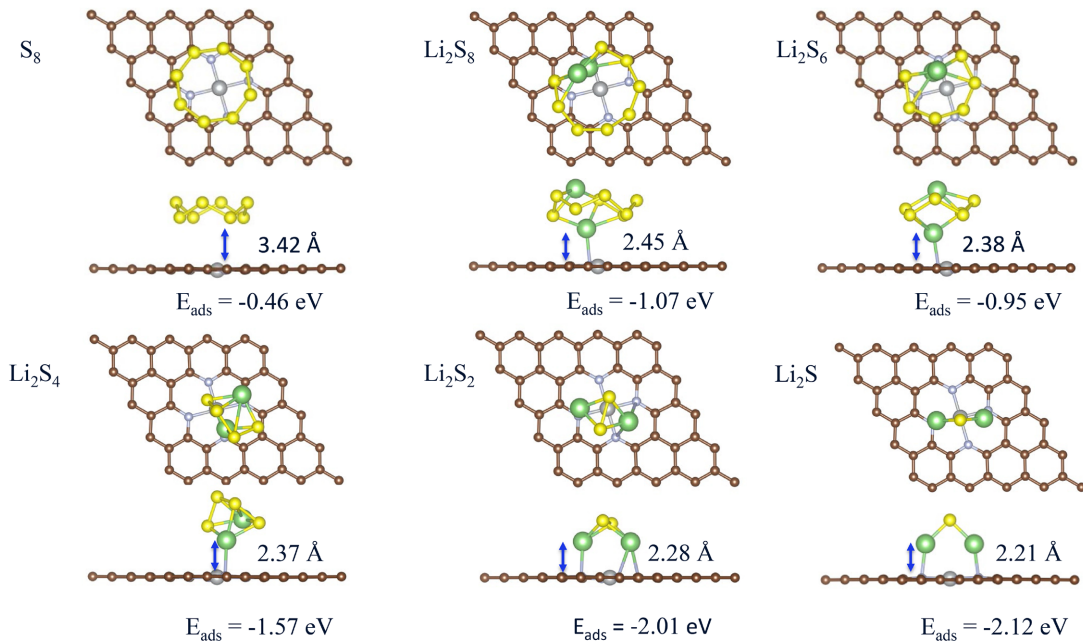


Figure 3. Fully optimized structures of Ni@NC supercells adsorbing Li_2S_n ($n = 1, 2, 4, 6, 8$) clusters

图 3. Ni@NC 超胞吸附 Li_2S_n ($n = 1, 2, 4, 6, 8$)团簇后的完全结构优化

DME (dimethoxy ethane)对长链硫化物 Li_2S_n (8、6、4)的吸附能为-0.74 到-0.92 eV 范围[40]。穿梭效应的产生主要是由长链硫化物导致，因此对多硫化锂(Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4)的吸附能大于 DOL 和 DME 的吸附能时才能发生“有效吸附”。而掺杂 N 负载 Ni 之后对长链多硫化物的吸附能为-0.95 到-1.57 eV 之间，大于 DOL 和 DME 对多硫化物的吸附能，因此可以有效地锚定长链硫化物。同时，不同类型的锂硫团簇

被吸附在衬底上时, 在这整个过程中结构会发生一定形状的畸变。在充电过程中, 锂负极参与反应形成 Li^+ 扩散到 S 正极。首先生成 Li_2S_8 的长链团簇, 当 Li_2S_8 中的 Li-S 键被破坏之后继续与 Li^+ 反应生成 Li_2S_6 硫化物, 照此规律, S 最终被还原成 Li_2S 团簇。在整个放电过程中, Li^+ 从最终产物 Li_2S 团簇中脱嵌出来, 回到锂负极, 释放电子。因此, 在此过程中都涉及到 Li-S 键的断裂和形成。Li-S 键越长, 就越容易发生断裂。这说明吸附后团簇中 Li-S 键长的增长可以提高电池的速率性, 因此, $\text{Ni}@\text{NC}$ 可作为潜在的锂硫电池潜在的锚定宿主材料。

为了解释掺杂后对多硫化物的锚定机理, 如图 4 为对其进行了 Bader 电荷与差分电荷计算。在图中能够明显地看到多硫化锂与衬底之间发生了电荷转移, 吸附在衬底上的锂硫团簇失去电子转移到基底上, 而衬底中 N 原子得到电子之后与团簇中的 Li 之间产生电荷积累, 而图中的电荷损失在团簇中的 S 原子附近; 在衬底中负载的 Ni 原子失去电子、C 得到电子后又有一部分被 S 原子夺走, 从而可以看到衬底中的 C 原子附近存在少量的电荷损失。在图中从长链到短链电荷之间的转移逐渐增多, 在 Li_2S_2 及 Li_2S 之间达到最多表现出最高的吸附能, 这不仅是因为 Ni 与硫化物之间存在电荷转移, 同时硫化物中的两个 Li 与基底之间都存在电荷转移表现出更强的化学作用。为了定量的描述电荷之间的转移, 对吸附后进行了 Bader 计算, 图中的 Bader 电荷显示, 随着锂化过程的进行, 硫化物由长链变短链的过程中电荷的转移量也逐渐增大, 最终到 Li_2S 时达到最大 0.31 个电子, 这与差分电荷一致。

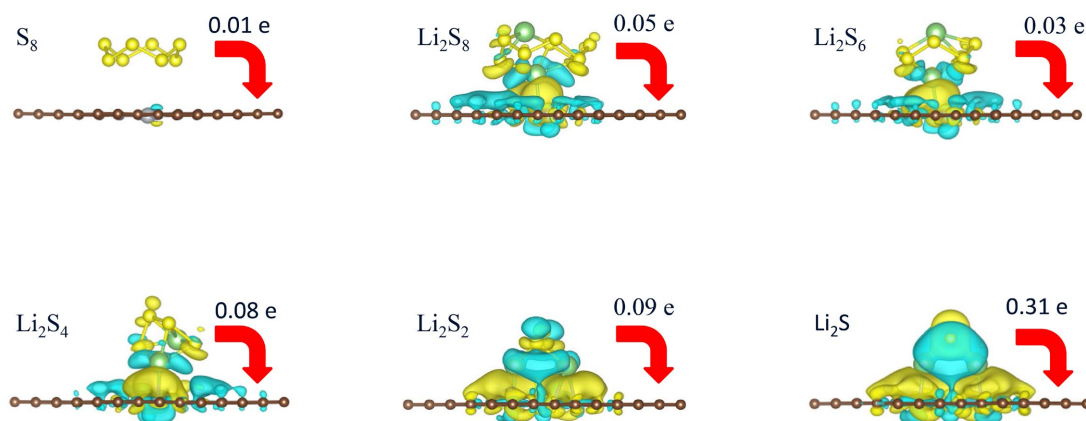


Figure 4. Differential charge and Bader charge transfer between lithium-sulfur clusters and $\text{Ni}@\text{NC}$ substrate
图 4. 锂硫团簇与 $\text{Ni}@\text{NC}$ 衬底之间的差分电荷与 Bader 电荷转移量

作为锂硫电池正极锚定材料, 电导率是一个重要的参数, 通过计算吸附后体系的总态密度(TDOS)和偏态密度(PDOS)的锂化过程来评估。图 5 为 $\text{Ni}@\text{NC}$ 单层吸附 S_8 、 Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 和 Li_2S 后的总态密度与偏态密度, 与掺杂后的石墨烯类似, 都表现出半导体属性。另外, 在费米能级出充满着电子状态, 这意味着吸附硫化物后电子能够快速的移动并表现出良好的导电性。另一方面, S_8 在初始时的贡献较大, 但随着锂化过程的进行, 在 Li_2S_n ($n = 1, 2, 4, 6, 8$) 中 S 的 p 轨道贡献呈现出递减的趋势, 而 C 的 p 轨道贡献在整个过程中占据较多、意味着在锂化过程中体系的导电性有所增加。总之, 掺杂后的石墨烯作为正极锚定材料, 克服了硫的不导电性, 是一种友好的正极宿主材料。

锂硫电池的反应过程是复杂的, 为了了解每一步的反应过程, 计算了每个反应的吉布斯自由能 ΔG 。图 6(a)显示了由 S_8 到 Li_2S 的吉布斯自由能台阶图, 从图中可以看出由 S_8 到 Li_2S_8 为自发进行的放热反应, $\Delta G = 6.61 \text{ eV}$, 而由 $\text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 过程均为限速步骤的吸热反应, 其 ΔG 值分别为 0.09 eV 、 0.71 eV 、 0.93 eV 、 1.02 eV , 这归因于难溶的液固相反应导致可溶性的中

间体积累, 其中由 Li_2S_2 到 Li_2S 是整个锂化过程中能量最大的限速步骤, 限速能垒为 1.02 eV, 低于原始石墨烯(1.16 eV) [41]及缺陷石墨烯的异质结(1.36 eV) [4], 这些较低的限速能垒意味着单层 Ni@NC 分子吸附硫化物后可以促进 S 的还原反应, 提高 S 的利用率, 促进了 SRR 反应动力学。

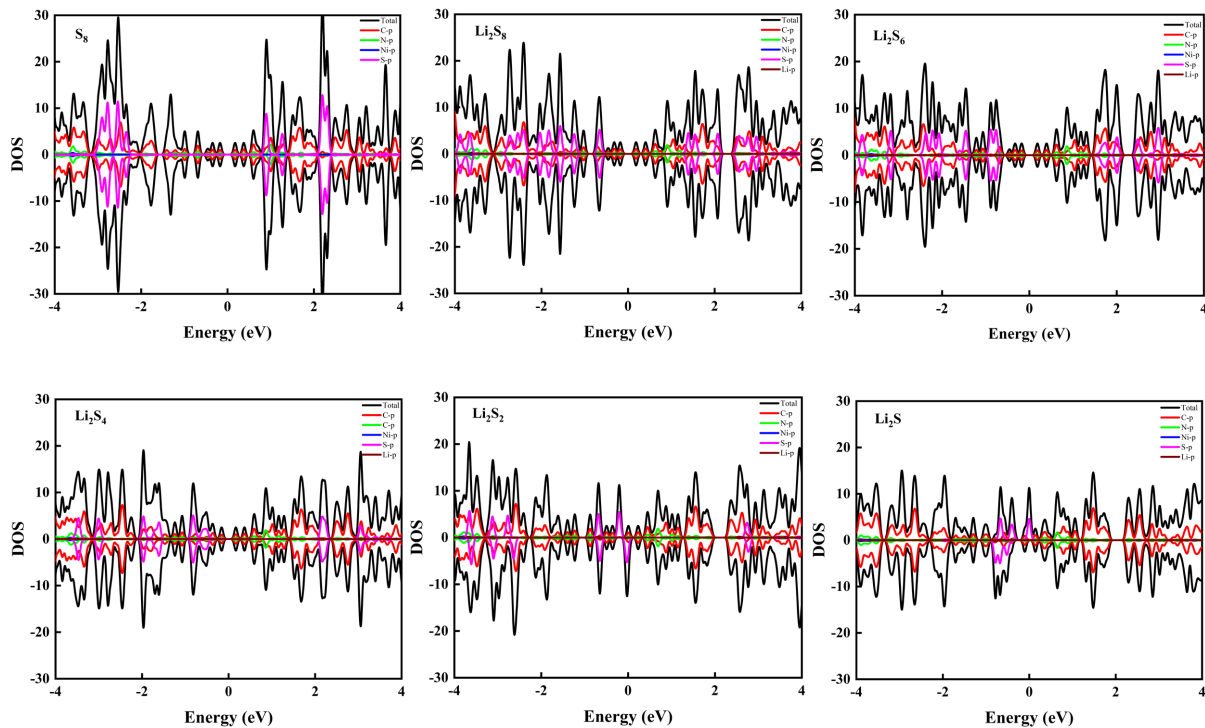


Figure 5. Total density of states (TDOS) and projected density of states (PDOS) of S_8 clusters, Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 , Li_2S_2 , and Li_2S adsorbed on a monolayer Ni@NC

图 5. 吸附在单层 Ni@NC 上的 S_8 团簇, Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 和 Li_2S 的总态密度(TDOS)和偏态密度(PDOS)

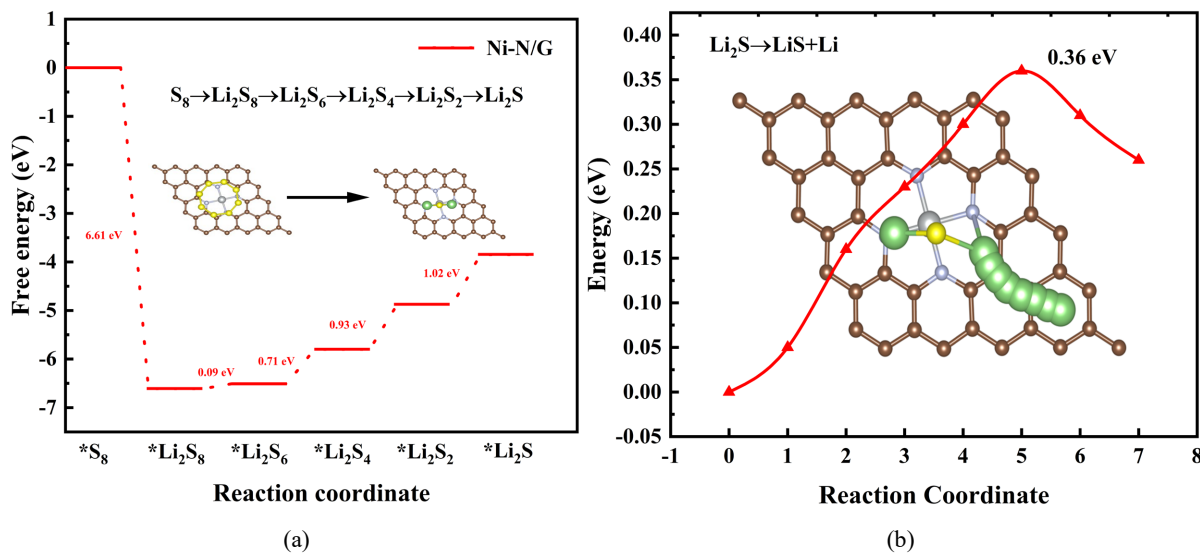


Figure 6. (a) Gibbs free energy of the lithiation process of S_8 clusters on a Ni@NC monolayer (b) Distribution of decomposition and diffusion energy barriers of Li_2S on Ni@NC

图 6. (a) Ni@NC 单层上 S_8 团簇锂化过程的吉布斯自由能(b) Li_2S 在 Ni@NC 上的分解和扩散能垒分布

在充放电过程中多硫化物团簇最终被还原为 Li_2S ，随后在充电过程中又快速被氧化为 S_8 ，在氧化过程中 Li_2S 的分解反应为 $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{LiS} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ，其中 Li_2S 的分解能垒是评估锂硫电池循环性能的重要因素，因此，降低分解势垒是延长锂硫电池长循环的关键。通过 CI-NEB 爬坡法计算了 Li_2S 团簇吸附在衬底上的分解能垒以评估 Li_2S 的脱锂动力学。由于 Li_2S 的对称性只考虑了打破一个键的分解能，如图 6(b) 展示了断裂后的能量分布以及分解为 LiS 和 Li^+ 的初末态及过渡态的分解路径， Li_2S 团簇在 Ni@NC 衬底上的分解能垒为 0.36 eV，低于原始石墨烯 (2.12 eV) [41]、低于 $\text{Li}_2\text{S@graphene}$ (2.27 eV) [37]、低于过渡金属 ($x = \text{Ti}, \text{V}, \text{Gr}, \text{Mn}$) 掺杂 C_6N_2 上的分解能垒；较低的分解能垒意味着 Li^+ 更容易在 MoS_2 上进行扩散，促进 Li 的快速循环，这源于 Li_2S 与 Ni@NC 衬底的强相互作用。

4. 结论

综上，本文系统地研究了 Ni@NC 作为一种锂硫电池潜在的高效催化剂。通过第一性原理计算 Ni@NC 的电子结构和对多硫化物的锚定性能。计算结果表明，硫化物的有效吸附不仅可以保持多硫化锂的整体性，而且还能使它们在 Ni@NC 衬底上稳定结合而不溶解，因此可以有效抑制穿梭效应。通过 Bader 电荷、差分电荷计算表明，吸附硫化物后通过形成新的 Li-N 化学键，进一步对硫化物产生强吸附；其次电子局域函数与电荷密度可知， Ni@NC 中的电子能够均匀分布在衬底上，这对吸附后的导电性有着显著的提升。最后计算锂化过程中 S 的还原吉布斯自由能与 Li 离子的扩散能垒，结果显示出在限速步骤中具有较小的能垒和扩散能垒。理论计算表明 Ni@NC 有潜力通过加速反应动力学和抑制穿梭效应来提高锂硫电池的电化学性能。总之， Ni@NC 不仅可以有效地对硫化物的吸附，而且还能提高 S 的催化活性和反应动力学。因此， Ni@NC 可以作为锂硫电池潜在的阴极锚定材料。另外，本文虽对 Ni@NC 做了系统的理论计算但缺乏一定的实验验证，因此具有一定的局限性。在未来希望通过更多的理论计算与实验相结合的形式开发更多潜在的高效催化剂。

参考文献

- [1] Wang, J., Li, F., Liu, Z., Dai, Z., Gao, S. and Zhao, M. (2021) Two-Dimensional Conductive Metal-Organic Frameworks as Highly Efficient Electrocatalysts for Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 61205-61214. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19381>
- [2] Wang, H., Wei, D., Zheng, J., Zhang, B., Ling, M., Hou, Y., *et al.* (2020) Electrospinning MoS_2 -Decorated Porous Carbon Nanofibers for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 11893-11899. <https://doi.org/10.1021/acsaeem.0c02015>
- [3] 李刚. 基于锂硫电池正负极多级三维复合导电网络结构设计及性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2021.
- [4] Li, Y., Pan, Y., Cong, Y., Zhu, Y., Liu, H., Wan, Y., *et al.* (2022) Decoration of Defective Graphene with MoS_2 Enabling Enhanced Anchoring and Catalytic Conversion of Polysulfides for Lithium-Sulfur Batteries: A First-Principles Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24**, 29214-29222. <https://doi.org/10.1039/d2cp03582k>
- [5] Zhou, G., Tian, H., Jin, Y., Tao, X., Liu, B., Zhang, R., *et al.* (2017) Catalytic Oxidation of Li_2S on the Surface of Metal Sulfides for Li-S Batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **114**, 840-845. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615837114>
- [6] 陈飞彪. 锂硫电池正极材料的制备及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [7] Tang, H., Li, W., Pan, L., Tu, K., Du, F., Qiu, T., *et al.* (2019) A Robust, Freestanding Mxene-Sulfur Conductive Paper for Long-Lifetime Li-S Batteries. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1901907. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901907>
- [8] Wang, H., Zhang, W., Xu, J. and Guo, Z. (2018) Advances in Polar Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1707520. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707520>
- [9] Qian, X., Jin, L., Zhao, D., Yang, X., Wang, S., Shen, X., *et al.* (2016) Ketjen Black-MnO Composite Coated Separator for High Performance Rechargeable Lithium-Sulfur Battery. *Electrochimica Acta*, **192**, 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.225>

- [10] Ji, X., Lee, K.T. and Nazar, L. (2009) A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium-Sulphur Batteries. *Nature Materials*, **8**, 500-506.
- [11] Xiao, L., Cao, Y., Xiao, J., Schwenzer, B., Engelhard, M.H., Saraf, L.V., *et al.* (2012) A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Advanced Materials*, **24**, 1176-1181. <https://doi.org/10.1002/adma.201103392>
- [12] Wang, L., Hua, W., Wan, X., Feng, Z., Hu, Z., Li, H., *et al.* (2022) Design Rules of a Sulfur Redox Electrocatalyst for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, **34**, e2110279. <https://doi.org/10.1002/adma.202110279>
- [13] Yang, Y., Liu, X., Zhu, Z., Zhong, Y., Bando, Y., Golberg, D., *et al.* (2018) The Role of Geometric Sites in 2D Materials for Energy Storage. *Joule*, **2**, 1075-1094. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.027>
- [14] Chang, C., Chen, W., Chen, Y., *et al.* (2021) Recent Progress on Two-Dimensional Materials. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **37**, Article ID: 2108017.
- [15] Andritsos, E.I., Lekakou, C. and Cai, Q. (2021) Single-Atom Catalysts as Promising Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 18108-18118. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04491>
- [16] Su, Y.S. and Manthiram, A. (2012) Lithium-Sulphur Batteries with a Microporous Carbon Paper as a Bifunctional Interlayer. *Nature Communications*, **3**, Article No. 1166.
- [17] Liang, X., Rangom, Y., Kwok, C.Y., Pang, Q. and Nazar, L.F. (2016) Interwoven MXene Nanosheet/Carbon-Nanotube Composites as Li-S Cathode Hosts. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1603040. <https://doi.org/10.1002/adma.201603040>
- [18] 李耀营. MXene 基复合正极材料的制备及锂硫电池性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2024.
- [19] Sim, E.S., Yi, G.S., Je, M., Lee, Y. and Chung, Y. (2017) Understanding the Anchoring Behavior of Titanium Carbide-Based Mxenes Depending on the Functional Group in Li S Batteries: A Density Functional Theory Study. *Journal of Power Sources*, **342**, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.042>
- [20] Li, H., Ma, S., Cai, H., Zhou, H., Huang, Z., Hou, Z., *et al.* (2019) Ultra-Thin Fe₃C Nanosheets Promote the Adsorption and Conversion of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Storage Materials*, **18**, 338-348. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.08.016>
- [21] Ghazi, Z.A., He, X., Khattak, A.M., Khan, N.A., Liang, B., Iqbal, A., *et al.* (2017) MoS₂/Celgard Separator as Efficient Polysulfide Barrier for Long-Life Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606817. <https://doi.org/10.1002/adma.201606817>
- [22] , Du, Z.Z., *et al.* (2019) Cobalt in Nitrogen-Doped Graphene as Single-Atom Catalyst for High-Sulfur Content Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 3977-3985.
- [23] Zhang, Q., Wang, Y., Seh, Z.W., Fu, Z., Zhang, R. and Cui, Y. (2015) Understanding the Anchoring Effect of Two-Dimensional Layered Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Letters*, **15**, 3780-3786. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00367>
- [24] He, J., Hartmann, G., Lee, M., Hwang, G.S., Chen, Y. and Manthiram, A. (2019) Freestanding 1T MoS₂/Graphene Heterostructures as a Highly Efficient Electrocatalyst for Lithium Polysulfides in Li-S Batteries. *Energy & Environmental Science*, **12**, 344-350. <https://doi.org/10.1039/c8ee03252a>
- [25] Ren, Y., Wang, B., Liu, H., Wu, H., Bian, H., Ma, Y., *et al.* (2022) Cop Nanocages Intercalated Mxene Nanosheets as a Bifunctional Mediator for Suppressing Polysulfide Shuttling and Dendritic Growth in Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **450**, Article ID: 138046. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138046>
- [26] Park, J., Yu, B., Park, J.S., Choi, J.W., Kim, C., Sung, Y., *et al.* (2017) Tungsten Disulfide Catalysts Supported on a Carbon Cloth Interlayer for High Performance Li-S Battery. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1602567. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602567>
- [27] Lin, H., Zhang, S., Zhang, T., Cao, S., Ye, H., Yao, Q., *et al.* (2019) A Cathode-Integrated Sulfur-Deficient Co₉S₈ Catalytic Interlayer for the Reutilization of “Lost” Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **13**, 7073-7082. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b02374>
- [28] Xu, J., Zhang, W., Fan, H., Cheng, F., Su, D. and Wang, G. (2018) Promoting Lithium Polysulfide/Sulfide Redox Kinetics by the Catalyzing of Zinc Sulfide for High Performance Lithium-Sulfur Battery. *Nano Energy*, **51**, 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.046>
- [29] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. *Physical Review B*, **48**, 13115-13118. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.13115>
- [30] Liu, J., Duan, S., Xu, J., Qiao, B. and Lou, Y. (2016) Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *Microscopy and Microanalysis*, **22**, 860-861. <https://doi.org/10.1017/s1431927616005146>
- [31] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient Iterative Schemes for *ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>

-
- [32] Ghosh, A., Pal, S. and Sarkar, P. (2022) Rational Design of Two-Dimensional Porous Boron Phosphide as Efficient Cathode Material for Li and Na Ion Batteries: A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 5092-5100. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09966>
- [33] 于佳慧. 锂硫电池正极材料的理论设计与研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海大学, 2022.
- [34] 徐宇虹, 尹鸽平, 左朋建. 锂离子电池正极材料的第一性原理[J]. 化学进展, 2008, 20(11): 7.
- [35] Liang, H., Tian, F., Zeng, Z., Li, Y. and Wang, C. (2022) Two-Dimensional Metal-Free Compounds of BC₄N and BC₆N₂ with Boron Atoms as Highly Efficient Catalytic Centers toward Sulfur Redox in Lithium-Sulfur Batteries. *Applied Surface Science*, **606**, Article ID: 154773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154773>
- [36] 吴宇, 王自立, 邓超. 基于第一性原理对于锂硫电池正极材料 NiS 掺杂改性的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2022, 38(6): 75-78.
- [37] Zhao, B., Ren, Z., Tan, G., Li, Z. and Xie, J. (2022) Defects on Li₂S@Graphene Cathode Improves the Performance of Lithium-Sulfur Battery, a Theoretical Study. *Acta Materialia*, **226**, Article ID: 117632. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117632>
- [38] 罗改霞, 文黎巍. 铜掺杂锂硫电池正极材料 Li₂S 性能研究[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2015, 24(3): 112-113.
- [39] Cao, Z., Wu, H. and An, Y. (2025) Anchoring Ability and Catalytic Activity of B₂C₂ Monolayer as the Lithium-Sulfur Batteries Cathode Materials: A First Principle Calculation. *Chemical Physics*, **588**, Article ID: 112484. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112484>
- [40] Gao, D., Li, Y., Guo, Z., Liu, Z., Guo, K., Fang, Y., *et al.* (2021) Sc₂CO-MXene/h-BN Heterostructure with Synergetic Effect as an Anchoring and Catalytic Material for Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **887**, Article ID: 161273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161273>
- [41] Zhang, X., Zhou, X., Wang, Y. and Li, Y. (2023) A Theoretical Study of the NbS₂ Monolayer as a Promising Anchoring Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 10097-10102. <https://doi.org/10.1039/d3cp00042g>