

锂-硫电池中聚合物粘结剂的研究进展

孙 超^{1,4*}, 于鸿翔^{2,4}, 刘思勤^{2,4}, 朱子然^{3,4}, 孙健哲^{3,4}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000;

3. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂-硫电池由于其高比容量($1675\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和高能量密度($2600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)吸引了许多科学家的关注。同时, 硫具有无毒, 储量多且环境友好等优点。然而, 硫的绝缘性、多硫化物引起的穿梭效应以及充放电过程中的体积膨胀阻碍了锂-硫电池的实际应用。为解决上述问题, 针对电极活性材料所面临的难题, 大量工作围绕着对导电碳基材、金属化合物、导电聚合物进行化学修饰而展开。另外, 也有一些工作研究了新型聚合物粘结剂。本文总结了近期关于锂-硫电池新型粘结剂的研究进展, 主要分为非水溶性粘结剂和水溶性粘结剂, 并展望了未来新型粘结剂的发展。

关键词: 锂-硫电池; 聚合物; 非水溶性粘结剂; 水溶性粘结剂

引言

近年来, 随着社会的快速发展, 能源消耗日益增加, 化石燃料燃烧所带来的环境污染问题已经严重危害了人类的生命健康, 因此, 寻找新能源以及新型储能设备成为了当下研究热点。锂离子电池因具有环境友好, 能量密度较高^[1]等优点已被广泛应用于各种便携式电子设备以及电动汽车中^[2~5]。然而, 锂离子电池高昂的成本, 较差的热稳定性和有限的容量严重限制了它的广泛应用。而锂-硫电池因具有高于锂离子电池近 3~5 倍的比容量($1675\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和高理论能量密度($2600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)逐渐受到研究者的广泛追捧^[6, 7]。截至目前, 锂-硫电池的研究工作主要集中在解决硫的导电性差($5\times 10^{-30}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 多硫化物穿梭效应和正极材料在充放电过程中的体积膨胀这三个问题来开展^[8~10]。

为解决上述难题, 在活性材料中掺杂具有良好导电性的碳材料, 如多孔碳^[11]、碳纳米管^[12]、石墨烯^[13]等来提高活性物质的导电性是一个较为理想的方法, 硫导电性提高可使电池电化学性能得到显著提升。在碳材料中掺杂氮, 氧等元素在一定程度上可以吸附多硫化物, 减弱穿梭效应^[14, 15]。另外, 在碳材料中引入 SiO_2 、 TiO_2 等极性氧化物也可以有效地抑制多硫化物的扩散^[16, 17]。针对正极材料在循环过程中体积膨胀的问题, 较多研究集中在设计和合成多孔碳材料^[18], 以此来提升活性材料在循环过程中的结构稳定性。

虽然粘结剂在正极材料中的组成很少, 一般为 10% 左右, 但粘结剂在缓解正极材料的体积膨胀、吸附多硫化物、增强导电性的方面扮演着非常重要的作用。因此, 合理的设计粘结剂的粘接性能、机械性能以及赋予粘结剂对多硫化物的吸附性能将会成为未来研究的重要方向。粘结剂大致可以分为两类: 一类为非水溶性粘结剂, 它具有稳定的化学结构、宽的电化学窗口以及良好的黏附性能。但此类粘结剂在使用时常伴随有机溶剂的使用, 会对人体造成一定的伤害; 另一类为水溶性粘结剂, 该类粘结剂的使用可以在一定程度上避免有机溶剂的使用。本文综述了近年来非水溶性粘结剂和水溶性粘结剂的结构组成以及缓解体积膨胀和吸附多硫化物的机理, 并展望了未来新型粘结剂的发展。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.12.005

收稿: 2019-09-23; 修回: 2020-10-26;

* 通讯联系人, 孙超 (1995-), 研究生, 硕士, 研究方向为锂-硫电池正极材料。E-mail: sunchao18@mails.ucas.ac.cn; Tel: 18813127574.

1 非水溶性粘结剂

非水溶性粘结剂如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)等是一类具有宽的电化学窗口和良好黏附性的粘结剂,近年来被广泛应用于电池中。但由于 PVDF 粘结剂构成的网络结构是通过链之间的范德华力作用而形成,因此正极材料在循环过程中的稳定性无法保证。为使正极材料结构不会破裂,并且增强粘结剂对多硫化物的吸引力,Wang 等^[19] 利用偏二氟乙烯和三氟乙烯共聚,合成了新颖的粘结剂(P(VDF-TRFE))(见图 1),由于其低孔隙率、导电性以及单体 P(VDF-TRFE)中存在的五个多位点氟原子对多硫化物强烈的吸附作用,其作为正极粘结剂组装的锂-硫电池表现出优异的电化学性能。基于密度泛函理论计算,硫化锂与 P(VDF-TRFE)之间最大的键能可达到 1.5eV。同时也计算了多硫化物与 P(VDF-TRFE)之间的键能(见图 1),进一步说明了多硫化物与 P(VDF-TRFE)之间有较强的相互作用。另外,三氟乙烯中的氢原子被氯原子取代后再与偏二氟乙烯共聚,合成了另一种粘结剂(P(VDF-co-CTFE)),该粘结剂较 PVDF 也展示了优良的循环性能。在 0.2C 倍率下,循环 100 次后,以 P(VDF-co-CTFE)和 P(VDF-TRFE)为正极粘结剂组成的电池放电容量依然有 650mA·h·g⁻¹ 和 801mA·h·g⁻¹,远高于以普通 PVDF 为粘结剂的电池。

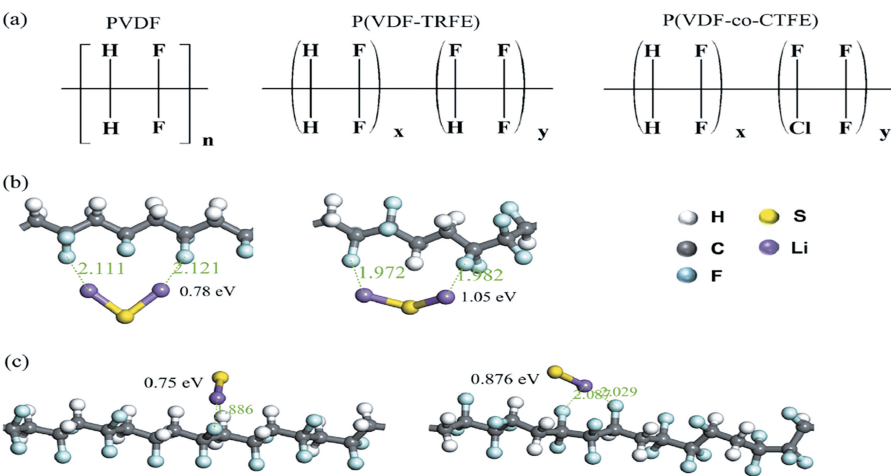


图 1 (a) PVDF,P(VDF-TRFE)和 P(VDF-co-CTFE)粘结剂的化学结构;(b) 计算模拟展示粘结剂与 Li₂S 最稳定的键合结构;(c) PVDF(左)和 P(VDF-TRFE)(右)与多硫化物之间相互作用的键能^[19]

Figure 1 (a) Chemical structures of PVDF, P(VDF-TRFE), and P(VDF-co-CTFE) binders; ab initio simulations showing the most stable binding configurations of (b) Li₂S and (c) Li-S species with PVDF (left) and P(VDF-TRFE)(right) binders^[19]

Liao 等^[20] 探讨了具有不同反阴离子(分别是 TFSI⁻、BF₄⁻、PF₆⁻ 和 Cl⁻)的季铵盐阳离子聚合物聚二烯丙基二甲基铵(PDADMA-X;X=T,B,P,Cl)作为双功能粘合剂的应用潜力,同时还揭示了负离子对阳离子聚合物粘合剂性能的影响。结果表明,含有前三种弱缔合阴离子的 PDADMA-X 具有较好的多硫化物吸附能力,特别是具有 TFSI⁻ 阴离子的 PDADMA-T 表现出了最佳的多硫化物吸附能力。与商用聚偏氟乙烯(PVDF)和其它反阴离子的 PDADMA-X 相比,它使硫正极具有低极化率、更高放电容量,并显著提高了电池的循环稳定性。

Hu^[21] 及 Krishnaveni 等^[22] 分别制备了以聚丙烯腈(PAN)为粘结剂的硫与碳纳米球复合正极材料(PAN-Assisted S/C Nanosphere)和硫与乙炔黑复合正极材料(Sulfur/PAN/acetylene black),并分别研究了其与 PVDF 粘结剂不同的电化学性能。Yan 等^[23] 通过原位交联二环氧甘油醚(ER)和具有高分支结构的聚乙烯亚胺(PEI),得到了交联环氧树脂(PEI-ER)粘结剂,在交联过程中涉及了环氧官能团与伯

胺($-\text{NH}_2$)、仲胺($-\text{NH}-$)以及中间产物羟基($-\text{OH}$)的反应,并最终制备了开环的环氧官能团。由于产物中含有大量的 NH_2 、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{OH}$,因此可以通过配位键或氢键与多硫化物产生作用,从而降低穿梭效应。另外,PEI 交联形成的三维网络结构可以有效抑制体积的变化,使得电池性能得以提升。

Li 等^[24]将 Li^+ -Nafion、聚乙烯吡咯烷酮和纳米二氧化硅组合为一种新型粘结剂,它在电池充放电过程中可调节四硫化物的运动,得到的 Li-S 电池在放电容量和循环性方面均表现出优异的性能。Frischmann 等^[25]报道了一种新型超分子粘合剂,利用 π - π 堆积的二萘嵌苯二酰亚胺(PBI)分子作为硫正极粘合剂。经研究表明,相对于无氧化还原活性的常规聚合物粘合剂,这种具有氧化还原活性的 PBI 粘合剂展示了长久的耐用性,这是充分挖掘电动汽车和航空锂离子电池潜力的关键一步。

2 水溶性粘结剂

水溶性粘结剂是指能够溶于水的粘结剂,主要包括纤维素基、SPS 固体聚合物溶液和 PEG 基水溶液等。它在一定程度上避免了有机溶剂的使用,减少了使用过程中对人体的伤害。Liu 等^[26]通过海藻酸钠(SA)和 Cu^{2+} 的交联作用设计了交联网络状粘合剂(称为 SA-Cu 粘合剂),其中 Cu^{2+} 离子不仅作为一种稳定网络结构的离子交联剂,还可作为多硫化物阴离子的化学结合剂(见图 2 和 3)。坚固的交联网络粘合剂可以缓冲循环过程中活性材料的体积变化,同时 Cu^{2+} 通过强化学结合可以固定聚硫阴离子。

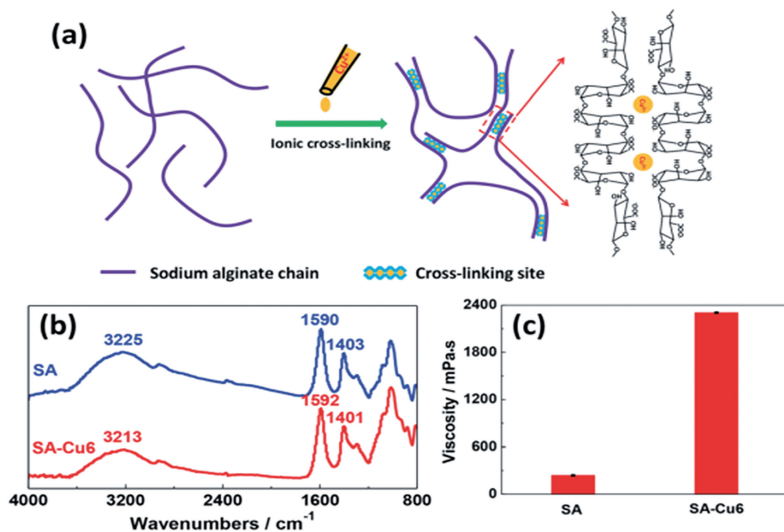


图 2 (a) SA- Cu^{2+} 网络粘合剂形成示意图; (b) SA 和 SA- Cu^{2+} 粘合剂的 FTIR 光谱; 以及 (c) SA 和 SA- Cu^{2+} 粘合剂的粘度^[26]

Figure 2 (a) Schematic diagram of SA- Cu^{2+} network binder formation; (b) FTIR spectra of SA and SA- Cu^{2+} binders; and (c) viscosities of SA and SA- Cu^{2+} binders^[26]

Yi 等^[27]利用邻苯二酚和磺化后的壳聚糖共聚合制备了一种含有大量硫酸基团的聚合物(CCS),在硫酸基团吸附多硫化物的同时,邻苯二酚也能够保证结构的机械强度,因此以该粘结剂制备的正极材料组装的锂硫电池电化学性能得到了明显提升。由于壳聚糖在酸性条件下具有很高的粘性,因此制备的第一步便是将壳聚糖磺化,用硫酸基团取代壳聚糖中的羟基。在保证的酸性条件下,邻苯二酚能够轻易地与磺化后的壳聚糖结合形成共聚物。硫酸基团的引入增加了该聚合物的离子化程度,因此聚合物展示了良好的水溶性。

Li 等^[28]使用阿拉伯胶(GA)作为粘结剂。研究表明,GA 优异的力学性能使正极具有较高的结合强度和优良的延展性,可以缓冲充放电过程中活性材料的体积变化,抑制硫聚物的穿梭效应。Li 等^[29]使用天然瓜尔豆胶(Guar gum)作为 Li-S 电池正极粘结剂时,显著改善了电池电化学性能,特别是循环和倍率性能。

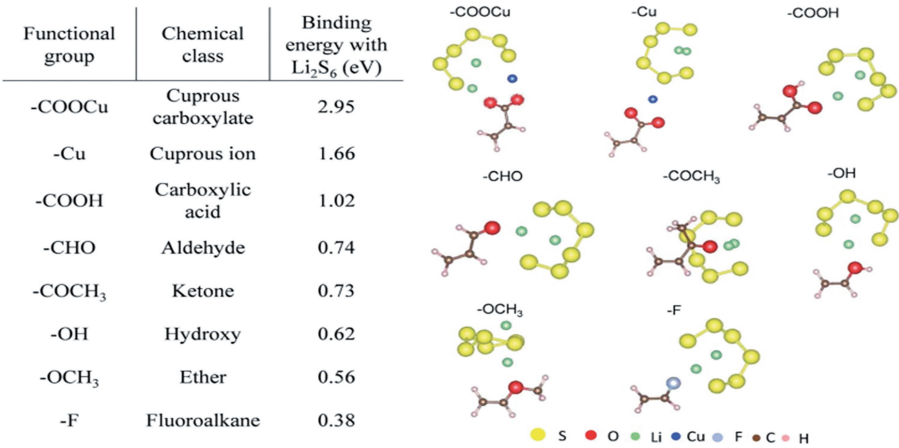


图 3 Li_2S_6 与不同官能团的结合能^[26]

Figure 3 Binding energies of Li_2S_6 with various functional groups^[26]

Liu 等^[30]在两种聚合物中通过官能团间的相互作用合成了双生物聚合物(即瓜尔胶 GG 和黄原胶 XG),以此来构建机械性能稳固的聚合物网络粘合剂。该粘合剂能够有效防止电极内的多硫化物穿梭,改善电化学性能。使用这种粘合剂,可实现较高的硫负载($19.8\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)和的超高面积容量($26.4\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

Sun 等^[31]用明胶代替 PEO 作为新型粘合剂,并在 1M LiClO_4 DME/DOL($V/V=1/1$)电解质中,分别比较了含有凝胶(SGA)和 PEO(SPA)作为粘合剂的硫正极结构及电化学性能。结果表明,明胶粘合剂除具有高粘附作用之外,还可有效分散正极材料。以明胶为粘合剂的硫正极初始容量为 $1132\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,50 次循环后可逆容量为 $408\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,均优于相同条件下以 PEO 为粘结剂的硫正极。

Zeng 等^[32]使用聚 β -环糊精阳离子($\beta\text{-CDP-N}^+$)作为锂-硫电池正极粘结剂也获得了良好的电池性能。研究人员通过向聚 β -环糊精中引入季铵盐阳离子,得到了一种新型多功能水聚阳离子粘合剂硫正极(见图 4)。其独特的超支化网络结构、多维共价相互作用以及引入的阳离子可以使硫电极变得更加稳定,使聚硫化物变得不易移动,从而具有更好的适应体积变化能力。Hwa 等^[33]制备了一种基于常见 n 型半导体聚酰亚胺的锂化氧化还原介导超分子粘合剂,这种半导体经水处理后可形成高保真硫电极。与传统粘结剂相比,该粘合剂在 3C 下使硫利用率提高了 1.4 倍,在 1.5C 下经过 250 个循环后,容量保持率可达 58%。这是由于在水相中,锂化亚乙烯-双酰亚胺粘合剂能发生自组装,并产生纳米线网络结构,从而增加了电极组件之间的界面面积进而提高了与集流体的粘附力。Pan 等^[34]将聚乙烯亚胺(PEI)作为极性粘合剂并应用于锂-硫电池中硫正极,采用超薄 PEI 涂层(约 6.9nm)的高硫负载密度($8.6\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)的硫正极显示出高达 $9.7\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的初始面积容量。经过 50 次循环后,电池容量仍保持在 $6.4\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$,与商用锂离子电池相当。

Lacey 等^[35]报道了一类基于聚醚和含酰胺共聚物的锂-硫电池水溶性粘合剂体系,这类聚合物材料具有高达 $4\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的容量和 $97\%\sim 98\%$ 的库仑效率,电极包含 65% 硫含量。另外,硫的高可燃性也是另一个亟待解决的安全问题。Zhou 等^[36]开发了一种水溶性无机聚合物聚磷酸铵(APP)。APP 主链与多硫化物的强亲和力限制了多硫化物阴离子的扩散,抑制了穿梭效应。同时,APP 与锂离子的耦合可提高离子电导率,加速阴极反应动力学过程。此外,APP 还可以作为阻燃剂,显著降低硫阴极的可燃性能。

Kim 等^[37]利用聚丙烯酸(PAA)为粘结剂,其含有的羧基可以与集流体表面和碳化后的聚丙烯腈中的羟基之间形成氢键的作用,避免了正极在循环过程中出现破裂现象。Wang 等^[38]利用聚(3,4 乙烯二氧噻吩)(PEDOT)作为水溶性导电聚合物粘结剂。Pan 等^[39]则在上述基础上将聚丙烯酸(PAA)引入通过聚-(3,4 乙烯二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)形成的导电聚合物(PEDOT:PSS)中合成了新型粘结

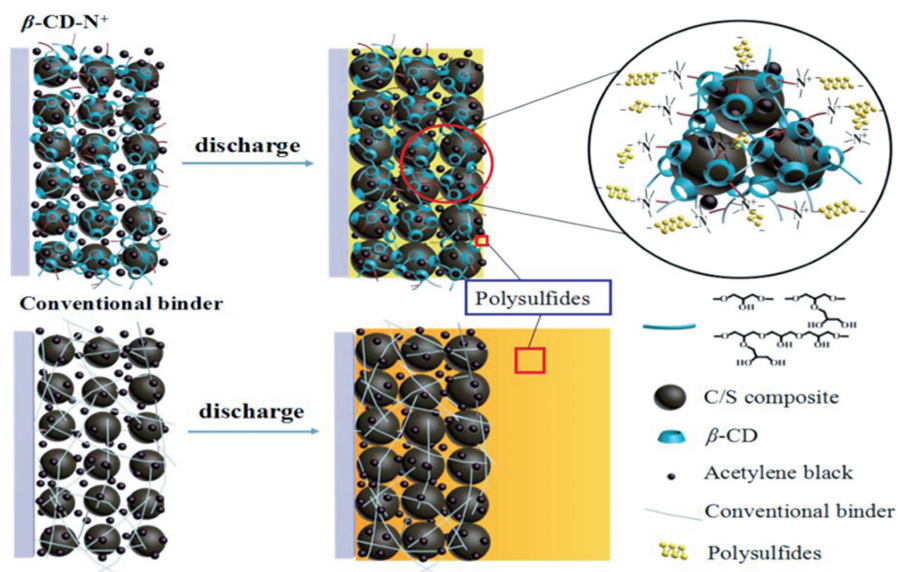


图 4 新粘合剂 $\beta\text{-CDp-N}^+$ 和传统的粘结剂的电极图示^[32]

Figure 4 Schematic representations of cathode configurations with the new binder $\beta\text{-CDp-N}^+$ and the conventional binder^[32]

剂(PAA/PEDOT:PSS),并显示出优良的性能。

Yan 等^[40]利用交联后的聚(3,4 乙烯二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)与交联剂 Mg^{2+} 结合构筑了全新的粘结剂(PEDOT:PSS- Mg^{2+})。该粘结剂较好的导电性提升了正极复合材料的导电性。同时,PEDOT:PSS- Mg^{2+} 具有坚实的三维骨架结构,能有效缓冲充放电过程中活性材料的体积变化。此外,结构中大量的氧原子还能够有效缓解穿梭效应,从而使得电池各方面性能均有所提升。

Trofimov 等^[41]报道了一种以二乙烯基-羟基多硫化物(BVPS)为活性粘合剂的锂-硫电池。使用循环伏安法和计时电位测试以 BVPS 作为锂-硫电源粘合剂的电化学性能时,发现将含量为 5%~15% 的 BVPS 引入硫-碳组合物中制备正极材料时,对铝电极具有良好的附着力。为了提高 Li-S 电池的电化学性能,Zhong 等^[42]制备了一种高锂离子电导的凝胶粘结剂(见图 5),与传统的 PVDF、CMC 等粘结剂相比,PS(DCP-PEG)/ Li^+ 可以显著提高 Li-S 电池的倍率性能和循环稳定性。以 PS(DCP-PEG)/ Li^+ 作为

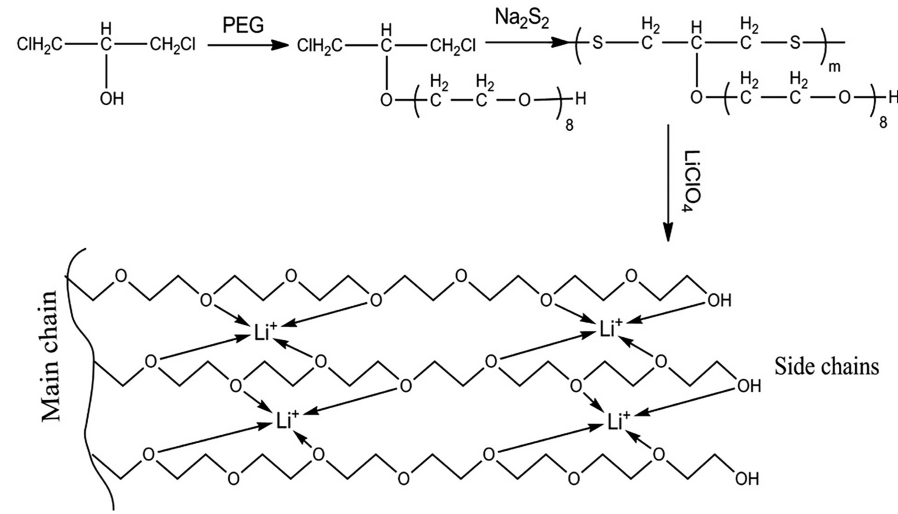


图 5 PS(DCP-PEG)/ Li^+ 粘结剂的合成过程及其配位键结构^[42]

Figure 5 The process of forming PS (DCP-PEG)/ Li^+ binder and a schematic of the coordination bond^[42]

正极的电池,多次循环使用后,在较高倍率下表现出可逆的电容为 $690\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而在低倍率条件下电容量显著提高至 $1020\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

为了提高正极中 S 的含量,Qiu 等^[43]将聚乙醇酸(PGA)作为 Li-S 电池的功能粘结剂,并在 PGA 分子链中引入大量富电子基团(如氨基、羧基)以形成导电网络,抑制穿梭效应。该电池具备优秀的电化学性能(见图 6)。在 PGA 链上,每个链单元上都有富电子基团(酰胺、羧基),从而使得 PGA 上的富电子团密度很高。使用 PGA 有以下几个优点:(1)PGA 的大量亲水官能团(酰胺、羧基)有助于电解质在正极中的渗透;(2)这些基团与多硫化物 Li_2S_n ($4\leq n\leq 8$)中的 Li^+ 相互作用较强,有利于抑制可溶性多硫化物进入电解质;(3)正极粒子(硫和碳)与粘结剂之间可以通过非共价相互作用(如氢键和范德华力)实现密切的多维接触,从而获得优异的离子导电性和电导率。

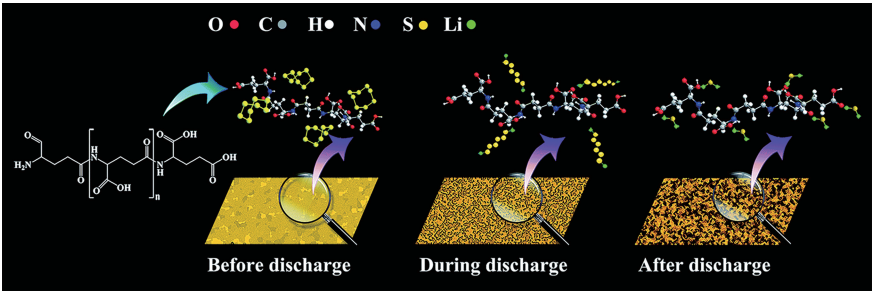


图 6 PGA 作为粘结剂的正极作用示意图^[43]

Figure 6 A sketch of the sulfur cathode using the PGA as binder^[43]

Cheng 等^[44]通过均相反应制备出了具有较强电负性和一定黏附能力的磺化聚醚醚酮(SPEEK),相比传统的 PVDF 粘结剂,以 SPEEK 为粘结剂组装的锂正极在经过多次循环后仍能保持较高的比容量,其衰减速度也更慢。同时,电化学实验表明,与 PVDF 相比,SPEEK 硫正极具有更小的电荷转移电阻和更好的动力学特性。此外,Bhattacharya 等^[45]使用高表面官能度和高内部孔隙率的极性树枝状 PAMAM 作为 Li-S 电池的功能化粘结剂(见图 7),较为容易地实现高 S 负载($>4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

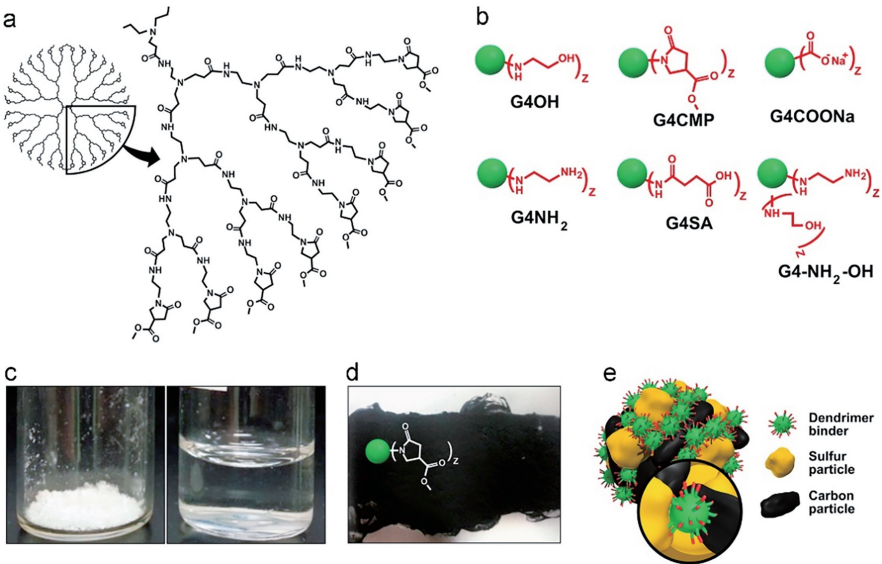


图 7 (a) 第 3 代 PAMAM 4-碳氧基吡咯烷酮树突分子(G3CMP)的示意图及其分支的示意图;(b) 表面基团种类;(c) 干燥的 G4CMP 及其溶液;(d) 以 G4CMP 作为粘结剂的活性材料浆料的图像;(e) 树枝状的粘结剂与碳和硫的相互作用^[45]
Figure 7 (a) Schematic of a generation 3 PAMAM 4-carbomethoxy pyrrolidone dendrimer (G3CMP) and a zoomed-in image of its branch; (b) matrix of surface groups analyzed; (c) image showing dry G4CMP dendrimer and the dendrimer dissolved forming an aqueous solution; (d) image of electrode coated with a slurry having the G4CMP binder, and (e) proposed cartoon of dendrimer-C/S/MWCNT interactions^[45]

3 总结与展望

综上所述,锂-硫电池因具有高理论能量密度、高比容量、廉价以及环境友好等特性受到广泛关注。但由于硫的绝缘性、正极材料体积膨胀、以及穿梭效应等问题限制了锂-硫电池的进一步商业化。粘结剂虽在正极中占比较少,但其所用不可小视。非水溶性粘结剂虽然具有稳定的化学结构、宽的电化学窗口和良好的黏附性能。但此类粘结剂在使用时常伴随有机溶剂的使用会对人体造成一定的伤害。而水溶性粘结剂在拥有低毒性这一优点的同时也兼具非水溶性粘结剂的一系列优点,故可以为有效解决上述三个主要技术难题提供出路。未来,如何开发出具有廉价、安全、可降解特性的粘结剂或许是粘结剂领域亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, 2001, 414(6861): 359~367.
- [2] Jeong Y K, Kwon T, Lee I, Kim T S, Coskun A, Choi J W. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 864~870.
- [3] Zhu G N, Wang Y G, Xia Y Y. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(5): 6652~6667.
- [4] Balakrishnan P G, Ramesh R, Kumar T P. *J Power Sources*, 2006, 155(2): 401~414.
- [5] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451(7179): 652~657.
- [6] Pang Q, Liang X, Kwok C Y, Nazar L F. *Nat Energy*, 2016, 1: 16132.
- [7] Seh Z W, Sun Y, Zhang Q, Cui Y. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(20): 5605~5634.
- [8] Xu R, Lu J, Amine K. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(16): 1500408.
- [9] Mikhaylik V Y, Akridge J R. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): A1969~A1976.
- [10] Manthiram A, Chung S H, Zu C. *Adv Mater*, 2015, 27(12): 1980~2006.
- [11] Meng Z, Li S J, Ying H J, Xu X, Zhu X L, Han W Q. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4(11): 1601195.
- [12] Guo Z Q, Nie H G, Yang Z, Hua W X, Rang C P, Chan D, Ge M Z, Chen X, Huang S M. *Adv Sci*, 2018, 5(7): 1800026.
- [13] Zhao M Q, Zhang Q, Huang J Q, Tian G L, Nie J Q, Peng H J, Wei F. *Nat Commun*, 2014, 5: 3410.
- [14] Mi K, Chen S W, Xi B J, Kai S S, Jiang Y, Feng J K, Qian Y T, Xiong S L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(1): 1604265.
- [15] Song J X, Xu T, Gordin M L, Zhu P Y, Lv D P, Jiang Y B, Chen Y S, Duan Y H, Wang D H. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(9): 1243~1250.
- [16] Ji X L, Evers S, Black R, Nazar L F. *Nat Commun*, 2011, 2: 325.
- [17] Evers S, Yim T, Nazar L F. *J Phys Chem C*, 2012, 116(37): 19653~19658.
- [18] Zhang H, Gao Q M, Qian W W, Xiao H, Li Z Y, Ma L, Tian X H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(22): 18726~18733.
- [19] Wang H Q, Sencadas V, Gao G P, Gao H, Du A J, Liu H K, Guo Z P. *Nano Energy*, 2016, 26: 722~728.
- [20] Liao J, Ye Z. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 626~636.
- [21] Hu H, Cheng H Y, Liu Z F, Li G J, Zhu Q C, Yu Y. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 5116~5123.
- [22] Krishnaveni K, Subadevi R, Raja M, PremKumar T, Sivakumar M. *J Appl Polym Sci*, 2018, 10: 46598.
- [23] Yan L L, Gao X G, Wahid-Pedro F, Quinn J E T, Meng Y Z, Li Y N. *J Mater Chem A*, 2018, 6(29): 14315~14323.
- [24] Li G R, Cai W L, Liu B H, Li Z P. *J Power Sources*, 2015, 294: 187~192.
- [25] Frischmann P D, Hwa Y, Cairns E J, Helms B A. *Chem Mater*, 2016, 28: 7414~7421.
- [26] Liu J, Sun M, Zhang Q, Dong F, Kaghazchi P, Fang Y, Zhang S, Lin Z. *J Mater Chem A*, 2018, 6(17): 7382~7388.
- [27] Yi H, Lan T, Yang Y, Lei Z W, Zeng H B, Tang T, Wang C Y, Deng Y H. *J Mater Chem A*, 2018, 6(38): 18660~18668.
- [28] Li G, Ling M, Ye Y, Li Z, Guo J, Yao Y, Zhu J, Lin Z, Zhang S. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500878.
- [29] Li Q, Yang H, Xie L, Yang J, Nuli Y, Wang J. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52: 13479~13482.
- [30] Liu J, Galpaya D G D, Yan L, Sun M, Lin Z, Yan C, Liang C, Zhang S. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 750~755.
- [31] Sun J, Huang Y Q, Wang W K, Yu Z B, Wang A B, Yuan K G. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 7084~7088.
- [32] Zeng F, Wang W, Wang A, Yuan K, Jin Z, Yang Y S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 26257~26265.
- [33] Hwa Y, Frischmann P D, Helms B A, Cairns E J. *Chem Mater*, 2018, 30(3): 685~691.
- [34] Pan J, Xu G Y, Ding B, Chang Z, Wang A X, Dou H, Zhang X G. *RSC Adv*, 2016, 6(47): 40650~40655.
- [35] Lacey M J, Osterlund V, Bergfelt A, Jeschull F, Bowden T, Brandell D. *ChemSusChem*, 2017, 10: 2758~2766.

- [36] Zhou G, Liu K, Fan Y, Yuan M, Liu B, Liu W, Shi F, Liu Y, Chen W, Lopez J, Zhuo D, Zhao J, Tsao Y, Huang X, Zhang Q, Cui Y. *ACS Cent Sci*, 2018, 4(2): 260~267.
- [37] Kim H M, Hwang J Y, Aurbach D, Sun Y K. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(21): 5331~5337.
- [38] Wang Z H, Chen Y L, Battaglia V, Liu G. *J Mater Res*, 2014, 29(9): 1027~1033.
- [39] Pan J, Xu G Y, Ding B, Chang Z, Wang A X, Dou H, Zhang X G. *RSC Adv*, 2016, 6(47): 40650~40655.
- [40] Yan L L, Gao X G, Thomas J P, Ngai J, Altounian H, Leung K T, Meng Y Z, Li Y N. *Sustain Energ Fuels*, 2018, 2(7): 1574~1581.
- [41] Trofimov B A, Morozova L V, Markova M V, Mikhaleva A I, Myachina G F, Tatarinova I V, Skotheim T A. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 4051~4055.
- [42] Zhong Y J, Liu Z, Zheng X, Luo S L, Yuan N Y, Ding J N. *Solid State Ionics*, 2016, 289: 23~27.
- [43] Qiu T, Shao H, Wang W, Zhang H, Wang A, Feng Z, Huang Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 102626~102633.
- [44] Cheng M, Li L, Chen Y, Guo X, Zhong B. *RSC Adv*, 2016, 6: 77937~77943.
- [45] Bhattacharya P, Nandasiri M I, Lv D, Schwarz A M, Darsell J T, Henderson W A, Tomalia D A, Liu J, Zhang J G, Xiao J. *Nano Energy*, 2016, 19: 176~186.

Research Progress in Polymer Binders for Lithium-Sulfur Batteries

SUN Chao^{1, 4*}, YU Hong-xiang^{2, 4}, LIU Si-qin^{2, 4}, ZHU Zi-ran^{3, 4}, SUN Jian-zhe^{3, 4}

(1. *Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*;

2. *Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;

3. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*;

4. *University of Chinese academy of sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Lithium-Sulfur (Li-S) batteries have attracted great attention because of their excellent capacity and high theoretical energy density. At the same time, sulfur has a series of advantages, such as nontoxic, abundant and environmentally friendly. However, insulating property of sulfur, shuttle effect of polysulfides and volumetric expansion during charge-discharge process restricted the application of Li-S batteries. Strategies of modifying the conductive carbon-based materials and employing polymer binders were developed to solve the problems. In this mini-review, we assessed nonaqueous binders and aqueous binders and look forward to the further development of new binders.

Key words: Li-S batteries; Polymer; Nonaqueous binders; Aqueous binders