

二次锂电池聚合物正极材料研究进展

刘 旭¹, 杜奥冰²

(1. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 101400;
2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 101400)

摘要:近几十年,二次锂电池作为重要的储能装置得到迅猛发展,而开发高性能的锂电池电极材料一直是电化学能源领域的研究热点之一。与传统无机正极材料相比,聚合物正极材料具有比容量高、柔软性好、廉价易得、环境友好、加工方便、可设计性强等诸多优点。本文综述了导电聚合物、共轭羰基聚合物以及含硫聚合物正极材料的结构特点、电极反应机理、电化学性能和近五年来的重大研究进展,总结了这三类聚合物电极材料的优缺点,并重点介绍了含硫聚合物电极材料中存在的问题及改进手段,最后提出了综合这三类聚合物优点的含硫共轭导电聚合物将会是该领域的研究方向。

关键词:二次锂电池; 聚合物正极材料; 导电聚合物; 共轭羰基聚合物; 含硫聚合物

引言

当今社会,能源和环境问题被公认为人类的两大挑战,锂离子电池作为电化学能源发展的最新技术领域^[1],已被广泛应用于手机、笔记本电脑等电子产品及电动汽车等诸多领域。在传统的锂离子电池中,用锂过渡金属氧化物的嵌锂化合物(如 LiCoO_2)或锂过渡金属磷酸盐(如磷酸铁锂)作为正极材料,这些无机正极材料可以提供 $140\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}\sim 170\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量^[2],并且可逆性、充放电效率等性能表现稳定良好;然而,这些无机材料因资源昂贵、有毒,正极材料容量有限等不利因素,严重制约了锂离子电池在能源领域的发展和生产^[3]。相比之下,聚合物正极材料具有比容量高、柔软性好、廉价易得、环境友好、加工方便、可设计性强等诸多优点。因此,高容量和高循环稳定性的聚合物正极材料成为锂电池正极材料的研究热点之一^[4]。近年来,被研究开发的聚合物正极材料主要有三类:导电聚合物基、共轭羰基聚合物基以及有机含硫聚合物基。以下对这三种锂离子电池聚合物正极材料进行了简单综述。

1 导电聚合物正极材料

自导电聚合物被发现以来,研究人员对该类聚合物开展了大量研究,发现导电聚合物不仅具有类似于半导体或金属导体的导电性,还具有电极材料的氧化还原活性。1981 年,Heeger 等首次将导电聚合物用作锂离子电池电极材料的研究中,自此兴起了导电聚合物在电池领域的研究热潮^[5]。

1.1 导电聚合物的导电机理

研究发现,没有任何掺杂的纯净共轭聚合物,由于其分子结构中链段规整度很高,电子难以在各 π 轨道之间顺利跃迁,其导电率很低,一般为绝缘体。而通过在共轭聚合物中掺杂部分杂原子,就可以向高分子链中引入电子(还原)或者移走高分子链中的电子(氧化),从而改变 π 电子能带的能级,聚合物的导电性就会大大增加,变成导电聚合物。根据氧化还原的机理,掺杂反应可分为 N 型掺杂(a)和 P 型掺杂(b),如图 1 所示。

目前,常用的掺杂方法有化学掺杂和电化学掺杂^[6]。化学掺杂一般是指共轭聚合物与氧化剂或还原剂之间发生得失电子的氧化还原反应,从而改变链结构上的电子离域分布。而许多共轭聚合物在高电位

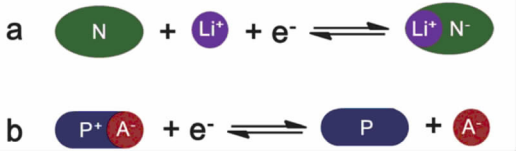


图 1 两种掺杂类型对应的氧化还原机理^[1]
(a)N 型;(b)P 型

Figure 1 The redox reaction of two types of doped^[1]
(a)N-type; (b) P-type

区能够发生电化学 P 型掺杂/脱掺杂过程,在低电位区又可发生电化学 N 型掺杂/脱掺杂过程。因此,利用电化学反应可以实现导电聚合物的掺杂。一般发生电化学 P 型掺杂时,共轭链被氧化,其价带失去电子并伴随着对阴离子的掺杂;相反,发生电化学 N 型掺杂时,共轭链被还原,价带得到电子并伴随对阳离子的掺杂。

1.2 导电聚合物的研究现状

近几十年的研究发现导电聚合物的比容量较低,与无机正极材料相比,其能量密度偏低。另外,导电聚合物循环性能也较差,充放电过程中容量衰减明显。

研究还发现,导电聚合物实际比容量过低的原因在于对阴离子在聚合物基质中过低的 P 型掺杂程度,循环稳定性差的原因在于阴离子会易于溶解在电解质中^[7]。为了解决上述问题,可以通过在导电聚合物基质中掺杂具有氧化还原活性的阴离子来进行改性,已有一些课题组开展了相关的研究工作,合成了诸如掺杂铝磷酸盐的聚吡咯(PPy)^[8]、亚铁氰化钾掺杂的 PPy^[9]、二茂铁掺杂的 PPy^[10] 有机-无机杂化电极材料。这些材料的循环性能虽然有所提升,但并没有发生电化学活性掺杂剂与聚合物链段的协同作用,因此电化学性能并未大幅提升。Yang 等^[11] 分析可能是由于这些研究中采用的导电聚合物与电化学活性掺杂剂之间存在电化学和结构方面的不兼容,于是研究人员重新对这些体系进行了进一步研究,他们在 PPy 和聚噻吩(PTh)中掺杂电化学活性阴离子 Fe(CN)₆⁴⁻。研究发现,PPy 中的 Na₄Fe(CN)₆ 掺杂量为 5% 左右时,其比容量从不到 40mAh·g⁻¹ 显著提升到 142mAh·g⁻¹,为 PPy 用作正极材料的最大值,且循环稳定性也大幅提升。其可能的原因在于,Fe(CN)₆⁴⁻ 在 PPy 与电解质之间充当了电子媒介传递物,将传统阴离子掺杂过程转变为 Li⁺ 嵌入过程,有利于提高导电聚合物电极的稳定性,同时该阴离子还可参与充放电过程中的氧化还原反应,所以其比容量也大幅提升。但是,掺杂了 Fe(CN)₆⁴⁻ 的 PTh,其容量提升并没有 PPy 明显,究其原因,可能在于上述提到过的阴离子和聚合物的错配。该研究表明通过精准地选择阴离子掺杂剂,许多之前被认为比容量过低的导电聚合物也可能会被重新开发为具有实用价值的电极材料。

另外,目前关于导电聚合物在全聚合物电池中的应用研究较多。虽然相较于无机正极材料,导电聚合物在比容量上并无优势,但因为有机物与人体的亲和性更好,所以发展全聚合物电池对于生物医学领域中的植入型设备发展具有重要意义。全聚合物电池的概念早已被提出^[12],但其研究进展一直比较缓慢。近来因为对于柔软、高安全性电池的需求,又引发了人们对于全聚合物电池的研究兴趣。近来,Sultana 等^[13] 分别用甲苯磺酸(*p*TS,见图 2)和靛胭脂(IC,见图 2)掺杂到 Ppy 中,得到 PPy-*p*TS 和 PPy-IC,然后用 PPy-*p*TS 作正极,PPy-IC 作负极,分别采用商业有机电解液 1M LiPF₆ EC/DMC(1:1)和聚合物作为电解质。PPy-*p*TS/有机电解液/PPy-IC 体系循环 50 圈后,在 0.05mA·cm⁻² 放电密度下的比容量为 36mAh·g⁻¹,容量保持率为 92%。PPy-*p*TS/聚合物电解质/PPy-IC 体系循环 50 圈后的放电比容量为 16mAh·g⁻¹,容量保持率为 76%(见图 2)。相较于过去的全聚合物电池研究,该研究工作的意义在于合成并组装了一种具有明显比容量和循环稳定性优势的全聚合物电池。

虽然导电聚合物单独作为锂离子电池正极材料具有比容量低、循环性能差等缺点,但其最大的优势

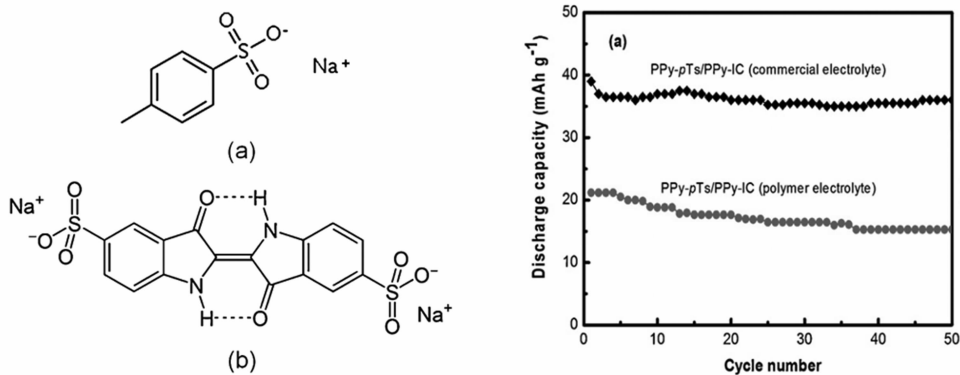


图 2 甲苯磺酸(*p*TS)和靛胭脂(IC)的分子结构(左图); PPy-*p*TS/有机电解液/PPy-IC 与 PPy-*p*TS/聚合物电解质/PPy-IC 体系在 $0.05\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充放电速率下循环 50 圈的循环性能(右图)

Figure 2 Left: molecular structure of (a) para (toluene sulfonic acid) (*p*TS) and (b) indigo carmine (IC); Right: cyclic performance up to 50 cycles at $0.05\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

在于其高电子导电率。Schougaard 等^[12]利用电化学聚合方法制备了具有自支撑特性的聚噻吩衍生物(PEDOT)与 LiFePO_4 复合薄膜,并将该薄膜直接用作锂离子电池的电极材料,节省了传统复合电极材料中导电炭黑、聚合物粘结剂和集流体等非电化学活性成分,从而有利于提高电池的整体比容量。研究表明,该 PEDOT- LiFePO_4 复合薄膜在 0.1 C 倍率下的比容量为 $75\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 0.5 C 倍率下的容量保持率仍较好。如仅计算 PEDOT- LiFePO_4 复合薄膜中 LiFePO_4 的相对量,可得出其比容量为 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,接近于理论最大值 $170\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该研究的意义在于开发了一种具有自支撑特性的导电聚合物/活性正极材料复合薄膜,且其电化学性能优异、材料尺寸与结构可控。Fan 等^[14]则在负载有 V_2O_5 的三维超薄石墨泡沫(ultrathin graphite foam,UGF)上包覆导电聚合物 PEDOT,得到具有核壳结构的纳米带阵列(nanobelt array,NBA)材料(UGF- V_2O_5 /PEDOT NBA),将其用作锂离子电池的正极材料,显示出高倍率性能、超强稳定性和自支撑特性。由图 3 的循环数据可知,导电聚合物 PEDOT 的包覆极大地提升了 V_2O_5 正极材料的电化学性能和循环稳定性。

2 共轭羰基聚合物

有机共轭羰基化合物锂电池正极材料中的 $\text{C}=\text{O}$ 具有很好的电化学可逆性,作为锂电池正极材料,具有原料丰富易得、理论比容量较高、结构设计性强等优点,成为锂离子电池电极材料的研究热点^[15]。

2.1 电极反应机理

羰基化合物的氧化还原反应基于羰基碳氧原子的电荷态。羰基具有氧化能力,在合适的稳定基团 R 的存在下,羰基发生可逆的单电子还原生成自由基阴离子,并与锂离子结合。理论上,具有低分子量和大的羰基数目的材料会有较高的比容,但是,含两个以上羰基的电子结构,只有一半,甚至一半以下羰基位点能参与锂的可逆电化学反应^[15]。

2.2 共轭羰基类聚合物正极研究现状

从 20 世纪 80 年代开始,人们就开始尝试把含有共轭羰基化合物的聚合物作为锂离子电池正极材料,研究者们合成了许多具有共轭羰基化合物的聚合物如 Gall 等^[16]研究了聚 2,5-二羟基 3,6-二甲苯 1,4-苯醌(Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene))(结构见图 5a),理论容量高达 705mAh/g ,并具有良好的循环寿命,并通过循环伏安曲线探究了可能的氧化还原机理,以及导电碳含量对容量和循环寿命的影响。但该聚合物未形成共轭 π 键,不具有导电性,醌基的电活性利用率低,比容量仅达到 $150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[17]研究了聚 2,5-二羟基-1,4-苯醌硫化物 PDBS(结构见图 5b),放电容量可达

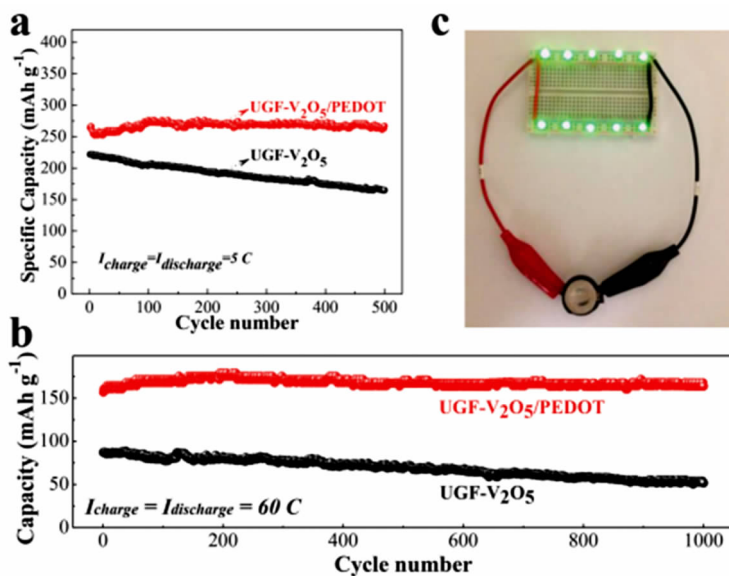


图 3 a、b. UGF-V₂O₅/PEDOT NBA electrode 电极材料组装的电池在高倍率充放电时的循环性能；
c. 用组装成的纽扣电池为 10 个绿光 LED 灯供电(电池在供电前已经在 60℃ 条件下充放电循环 1000 圈)
Figure 3 a, b. Cycling performance at high current densities; c. Photograph of 10 green LEDs powered by one coin cell based on the UGF-V₂O₅/PEDOT NBA electrode. Before this test, the cell had been charge/discharge cycled 1000 times at 60 °C

350mAh·g⁻¹, 100 次循环后仍有 184mAh/g, 具有高循环稳定性, 充放电库伦效率 98% 以上, 研究者认为, 醌和 S 形成的大 π 键, 可以提供快速的电子转移。

在近期的研究中, 一些聚合物表现出高达接近理论容量的比容量、长循环寿命、高库伦效率和倍率性能, 这些优异的综合电化学性能在小分子共轭羰基化合物上一般是很难实现的, 但聚合物本身导电性不好, 离子、电子传输速率慢, 如果引入没有化学活性的组分, 如偶联单元, 则会导致比容量更加降低。另外, 羰基聚合物在充放电过程中的溶胀性以及其本身的凝聚态结构也会对锂离子的扩散迁移速率产生影响^[15]。

根据上述情况, 共轭羰基聚合物锂离子电池正极材料的近年来发展重点主要集中在对原有聚合物的改性以及设计具有新型结构的聚合物上。为了充分利用活性材料, 在电极制备过程中往往需要通过物理混合加入大量的导电碳添加剂, 大大降低了电极材料的能量密度。最近, 研究者们利用聚合物和石墨烯或碳纳米管之间的 π - π 键相互作用原理, 采用不同的合成方法, 成功实现了两者在纳米尺寸上的杂化复合, 所制备的复合材料都表现出了优异的电化学性能。Oyama 等^[18]研究了 PEDOT 与 PDBM 1:1 复合电极材料, 其容量可达 129mAh/g, 同时具有良好的循环稳定性。另有研究者提出一种新型的有机醌类化合物 PADAQ(结构见图 5c)用于锂电池的正极材料, 该材料中可能进行氧化/还原的氧原子数多达 6 个, 理论上应当是一种高容量、高电位的正极材料。作者对 PADAQ 及其部分氧化产物的电化学性能进行了初步研究, 以探索将其用作锂电池正极材料的可能性^[19]。

值得注意的是, 由于聚合物本身不含锂离子, 在电极反应过程中会不可逆转的掺杂有锂离子, 这就导致第一次充放电循环后容量会有较大损失。为了解决这一问题, 研究者通过聚合物锂盐的应用来改进共轭羰基类聚合物正极材料的循环稳定性和充放电速度^[20], 由此制得的有机锂电池初始容量为 268mAh·g⁻¹, 循环 1500 圈后容量仍能保持到 241mAh·g⁻¹(见图 4)。此外, 聚合物还显示了很高的倍率性能, 当倍率高达 18.6C 时, 电池容量只有轻微的下降。Poly(2-vinyl-11, 11, 12, 12-tetracyano-9, 10-anthraquinonedimethane)(poly(TCAQ))(结构见图 5d)在倍率为 1C 时, 其容量为 156mAh·g⁻¹, 500 次

循环,其容量损失仅为 12%^[21]。

除了醌式结构,对聚酰亚胺的研究在还原活性聚合物电化学储能的发展方面是一个相对年轻的领域^[22]。2010 年,Song 等^[23]研究聚酰亚胺在有机锂电池中的电化学性能,聚酰亚胺具有良好的倍率性能,充放电比容量达 200mAh·g⁻¹,库仑效率接近 100%,且在 100 次循环后,容量损失很少。最近,一种无粘结剂柔性聚酰亚胺/单壁碳纳米管(PI/SWCNT)复合电极被用作锂离子电池的正极^[24],研究发现,其具有很好的三维循环稳定性和速率能力。因而,采用原位聚合的方法制备聚酰亚胺/单壁碳纳米管可显著提高电极电子导电,有望成为一种具有良好的倍率性能和循环稳定性锂离子电池正极材料^[25]。

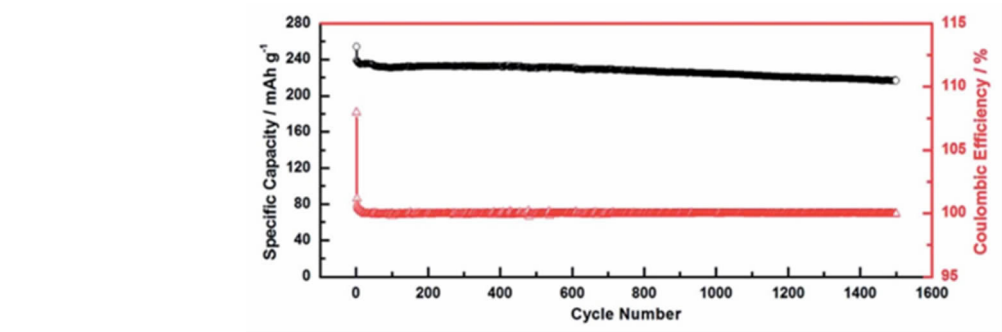


图 4 Li₂PDHBQS 正极材料在电流密度为 500mA·g⁻¹时的长循环性能^[20]

Figure 4 Long-term cycling profiles of a Li₂PDHBQS electrode between 1.5V and 3.0V at a current density of 500mA·g⁻¹^[20]

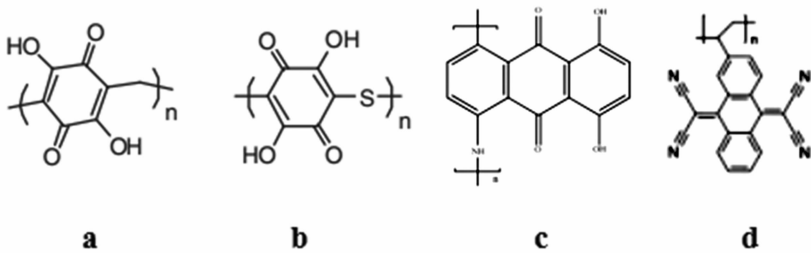


图 5 共轭羰基类聚合物分子结构式

Figure 5 Structure of conjugated carbonyl polymers

3 有机含硫聚合物

有机含硫聚合物正极材料因具有高比容量,也是当前研究的热点,该类材料主要分为主链型含硫聚合物、侧链型含硫聚合物。

3.1 主链型含硫聚合物

主链型含硫聚合物单体一般是端基为巯基的化合物,通过电化学氧化反应单体中的巯基键合成 S—S 键,将 S—S 键引入聚合物主链分子中生成含硫聚合物^[1]。其储能机理主要是通过 S—S 键的断裂与重组进行可逆的氧化还原反应,从而实现化学能与电能之间的转化,电极反应机理如式所示^[2]:

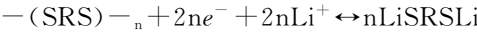


图 6 含硫聚合物正极电极反应机理^[2]

Figure 6 Reactive mechanism of the sulfur-polymeric anode^[2]

关于主链型含硫聚合物正极材料的研究要追溯到 20 世纪 80 年代,Visco 和 Oyama 等研究了一系列简单主链型聚合物,并应用于锂电池正极材料中,其中聚 2,5 二巯基-1,3,4-噻二唑(PDMcT)(结构见图

7a)具有较高的理论容量($362\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。人们普遍认为 PDMcT 是一种最具有应用前景的含硫聚合物正极材料,对其做了大量研究^[1]。但是,含硫聚合物正极材料中二硫键的氧化还原反应速率较慢、可逆性较差,且一般含硫聚合物导电性较差,在氧化还原过程中易溶于电解液,这些问题限制了含硫聚合物正极材料的实际应用^[26]。近年来,针对以上问题,研究者通过改变聚合物结构,将有机二硫化物和导电化合物共聚,制备出共轭型有机多硫化物,共轭结构有利于提高聚合物中双硫键的氧化还原反应速度。

Su 等^[27]成功地合成了一种新的聚有机化合物(结构见图 7b)用作锂电池正极材料,该材料平均容量达 $230\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,具有良好的可逆电化学氧化还原能力。有研究者将苯醌引入二硫聚合物中,形成对苯醌与—S—S—键交替的共聚物,放电过程中对苯醌与—S—S—键共同参与氧化还原反应,与苯醌类电极相比,比容量($>200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)有显著提高^[28]。Li 等^[29]设计了一种聚合物(结构见图 7c),该聚合物由于受苯环分子内催化影响,增强的 S—S 键分子内裂解重组,加快氧化还原过程和增强可逆性,充放电测试表明,电化学活化后的初始容量 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率超过 80%,但是由于主链中 S—S 键断裂,使聚合物成为小分子,溶于电解液中,循环第二圈时,电池容量下降明显,综上所述,主链型聚合物一般循环寿命较差,而材料寿命和耐久性制约其产业化规模应用的关键,于是人们考虑到侧链型有机含硫聚合物来改进其循环寿命。

3.2 侧链型含硫聚合物

侧链型有机硫聚合物通常以导电聚合物为主链,S—S 键或多硫键作为储能侧链。侧链型有机硫聚合物的特点避免了充放电过程中易发生的主链破坏,与主链型硫聚合物相比,可以提供更好的循环稳定性。

Naoi 等^[30]首次开发了一种新的 S—S 键作为侧链基团连接两部分苯胺类之间的导电聚合物 PDTDA(结构见图 7d)。有研究人员研究了 PABTH(结构见图 7e)的电化学性能^[31],该材料是一种以蒽的主链骨架,由含 S—S 键为侧链组成的聚合物,然而由于可溶性单体和低聚物产生,导致活性物质损失,使得聚合物的循环稳定性较差。而 Li 等^[32]研究的(2,3,6,7-四甲基-4,5-二硫-1,8-二氮)萘(CSM)(结构见图 7f)放电比容量达到 480mAh/g ,240 次循环后,仍能保持 92%的放电容量。

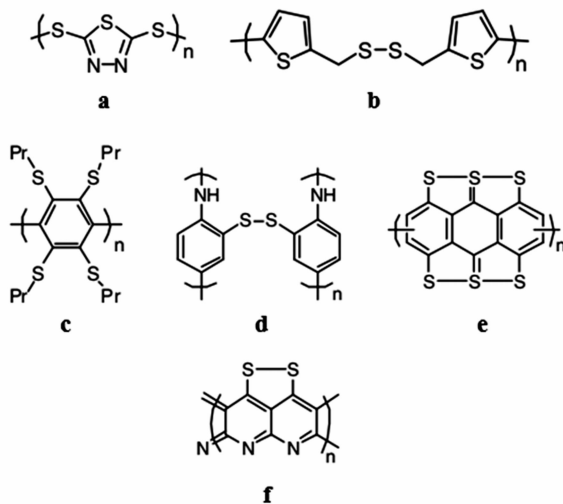


图 7 有机含硫类聚合物分子结构式

Figure 7 Structure of organosulfur polymers

杨裕生研究了以导电聚合物为骨架,同时具有含硫储能侧链的聚合物。这类聚合物主链为导电高分子,侧链为能发生氧化还原反应的多硫键,材料本身有着很高的硫碳比和导电性,因此理论比容量很高^[33]。如多硫化聚吡咯、多硫化聚苯胺作为正极活性材料,具有较高的初始放电容量,可分别达到

$515\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $980\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但是存在的主要问题是容量衰减很快,20 次循环后,容量衰减到仅有 $452\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $415\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[34]。一般来说,S—S 键在侧链时,其断裂不会影响聚合物骨架结构,这对其循环稳定性是有利的^[35]。

近年来,含 N—S 聚合物^[36] 和含硫聚合物在锂硫电池中的应用也是热点之一^[37]。由于本文主要涉及聚合物锂离子电池方面,对于含硫聚合物在锂硫电池的应用不做过多讨论,但是,锂硫电池仍是含硫聚合物正极材料的一个重要应用方向。总之,以硫聚合物为基础的聚合物正极材料因其具有较高的比容量,是一类新兴的、有前途的活性材料,同时该类材料所有的容量衰减迅速、可逆性差等缺点也是需要解决的问题。

4 总结与展望

综上所述,对导电聚合物,共轭羰基聚合物以及含硫聚合物三种正极材料的电极反应机理、优缺点以及研究发展状况进行了介绍。聚合物正极材料虽然具有比容量较高、绿色可持续、可设计性强等优点,但是也因其循环稳定性差、材料寿命短、耐久性差等缺陷制约了其产业化规模的应用。要想使聚合物正极真正取代目前的正极材料,就必须对聚合物正极的结构进行改性优化,设计制备综合导电聚合物,共轭羰基聚合物以及含硫聚合物三种正极材料优点的含硫共轭导电聚合物,使其既具备良好的导电性,同时又具有高比容量和循环稳定性。因此,提高聚合物正极的理论比容量及其稳定性仍是未来研究的重要方向。

参考文献:

- [1] Song Z, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2013, 6 (8): 2280~2301.
- [2] Liang Y, Tao Z, Chen J. *Adv Energy Mater*, 2012, 2 (7): 742~769.
- [3] 陈军,陶占良,袁华堂. *电源技术*, 2007, 31 (12): 946~950.
- [4] 陈白珍,胡拥军,李义兵,李改变. *电池*, 2006, 35 (5): 406~407.
- [5] Nigrey P J, MacInnes D, Nairns D P, MacDiarmid A G, Heeger A J. *J Electrochem Soc*, 1981, 128 (8): 1651~1654.
- [6] Gurunathan K, Murugan A V, Marimuthu R, Mulik U, Amalnerkar D. *Mater Chem Phys*, 1999, 61 (3): 173~191.
- [7] Otero T, Grande H, Rodriguez J. *J Electroanal Chem*, 1995, 394 (1/2): 211~216.
- [8] Wang J, Too C O, Zhou D,Wallace G G. *J Power Sources*, 2005, 140 (1): 162~167.
- [9] Zeng R H, Li X P, Qiu Y C, Li W S, Yi J, Lu D S, Tan C L, Xu M Q. *Electrochem Commun*, 2010, 12 (9): 1253~1256.
- [10] Park K S, Schougaard S B, Goodenough J B. *Adv Mater*, 2007, 19 (6): 848~851.
- [11] Zhou M, Qian J, Ai X, Yang H. *Adv Mater*, 2011, 23 (42): 4913~4917.
- [12] Trinh N, Saulnier M, Lepage D, Schougaard S. *J Power Sources*, 2013, 221: 284~289.
- [13] Sultana I, Rahman M M, Wang J, Wang C, Wallace G G, Liu H-K. *Electrochim Acta*, 2012, 83: 209~215.
- [14] Chao D, Xia X, Liu J, Fan Z, Ng C F, Lin J, Zhang H, Shen Z X, Fan H J. *Adv Mater*, 2014, 26 (33): 5794~5800.
- [15] 王诗文,陶占良,陈军. *科学通报*, 2013, 58 (31): 3132~3139.
- [16] Le Gall T, Reiman K H, Grossel M C, Owen J R. *J Power Sources*, 2003, 119: 316~320.
- [17] Liu K, Zheng J, Zhong G, Yang Y. *J Mater Chem*, 2011, 21 (12): 4125~4131.
- [18] Oyama N, Sarukawa T, Mochizuki Y, Shimomura T, Yamaguchi S. *J Power Sources*, 2009, 189 (1): 230~239.
- [19] Zhao L, Wang W, Wang A, Yuan K, Chen S, Yang Y. *J Power Sources*, 2013, 233: 23~27.
- [20] Song Z, Qian Y, Liu X, Zhang T, Zhu Y, Yu H, Otani M, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2014, 7 (12): 4077~4086.
- [21] Häupler B, Burges R, Janoschka T, Jähnert T, Wild A, Schubert U S. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (24): 8999~9001.
- [22] Häupler B, Hagemann T, Friebe C, Wild A, Schubert U S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7 (6): 3473~9.
- [23] Song Z, Zhan H, Zhou Y. *Angew Chem*, 2010, 122 (45): 8622~8626.
- [24] Meng Y, Wu H, Zhang Y, Wei Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (28): 10842~10846.
- [25] Wu H, Shevlin S A, Meng Q, Guo W, Meng Y, Lu K, Wei Z, Guo Z. *Adv Mater*, 2014, 26 (20): 3338~3343.
- [26] 孙莞柠,应皆荣,黄震雷,姜长印,万春荣. *化学进展*, 2009, 21(9): 1963~1968.
- [27] Weng G, Su Y, Liu Z, Zhang J, Dong W, Xu C. *Energy*, 2009, 34 (9): 1351~1354.

- [28] Xiao L, Cao Y, Xiao J, Schwenzer B, Engelhard M H, Saraf L V, Nie Z, Exarhos G J, Liu J. *Adv Mater*, 2012, 24 (9): 1176~1181.
- [29] Zhan L Z, Song Z P, Zhang J Y, Tang J, Zhan H, Zhou Y H, Zhan C M. *J Appl Electrochem*, 2008, 38 (12): 1691~1694.
- [30] Naoi K, Kawase K I, Inoue Y. *J Electrochem Soc*, 1997, 144 (6): L170~L172.
- [31] Li Y, Zhan H, Kong L, Zhan C, Zhou Y. *Electrochem Commun*, 2007, 9 (5): 1217~1221.
- [32] Yu X G, Xie J Y, Yang J, Huang H J, Wang K, Wen Z S. *J Electroanal Chem*, 2004, 573 (1): 121~128.
- [33] Zgang J, Liang F, Gao X, Li J, Fan L, He X. *Sci Sinica Chim*, 2012, 42 (8): 1252.
- [34] Krishnan P, Advani S G, Prasad A K. *J Power Sources*, 2011, 196 (18): 7755~7759.
- [35] Baloch M, Ben Youcef H, Li C, Garcia-Calvo O, Rodriguez L M, Shanmukaraj D, Rojo T, Armand M. *Chem Sus Chem*, 2016, 9 (22): 3206~3212.
- [36] Jin Z, Zhong H, Li S, Li Z. *J Appl Electrochem*, 2013, 43 (8): 783~788.
- [37] Muench S, Wild A, Friebe C, Haupler B, Janoschka T, Schubert U S. *Chem Rev*, 2016, 116 (16): 9438~9484.

Research Progress in Polymer Cathode Materials for Rechargeable Lithium Battery

LIU Xu¹, DU Ao-bing²

(1. *School of Chemistry And Chemical Engineering, University of Chinese Academy Sciences, Beijing 101400, China;*
2. *College of Materials Science And Opto-electronic Technology, University of Chinese Academy Sciences, Beijing 101400, China*)

Abstract: In recent decades, rechargeable lithium battery has experienced the rapid development as one kind of energy storage device, and the exploitation of high-performance cathode materials has been one of the hotspots of electrochemical energy field. Compared with conventional inorganic cathode materials, polymer cathode materials are promising candidates for high energy density, flexible, cost-effective, environmentally friendly, and functional rechargeable lithium batteries. This review presents a brief overview of structural features, conductive mechanism, electrochemical properties and major research advancement over the past five years on polymer cathode materials, mainly including conducting polymers, conjugated carbonyl polymers and organosulfur polymers. Herein advantages and challenges of three kinds of polymer electrode materials are summarized. Besides, challenges and modified methods of organosulfur polymers were emphasized. Finally we pointed out that sulfur conjugated conducting polymers with comprehensive features shall be the focuses of future research work.

Key words: Rechargeable lithium battery; Polymer cathode materials; Conducting polymers; Conjugated carbonyl polymers; Organosulfur polymers