

# 功能聚合物材料在锂硫电池正极中的研究进展

周金秋, 樊冬婳\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2021年6月23日; 录用日期: 2021年9月22日; 发布日期: 2021年9月29日

## 摘 要

锂硫电池作为锂金属电池的一种, 具有理论比容量和能量密度高、硫价格低廉、环境友好等优点, 是最有前景的下一代高容量存储体系之一。但是, 硫正极存在多硫化物的穿梭效应的问题, 容易导致硫活性物质丧失、容量衰退迅速、循环性能不好等, 严重地阻碍了其商业化应用。高分子聚合物材料在结构上具有复杂性、多样性和高度可调性, 可以根据应用需求对分子结构进行设计和合成, 赋予聚合物材料不同的功能性。本文以功能聚合物在锂硫电池正极中的应用为研究对象, 对聚合物硫正极材料以及锂硫电池用聚合物粘结剂的相关研究进展进行了总结。

## 关键词

功能聚合物, 聚合物硫正极, 聚合物粘结剂

# The Application of Functional Polymers in Cathode of High-Performance Lithium Sulfur Batteries

Jinjiu Zhou, Dongli Fan\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 23<sup>rd</sup>, 2021; accepted: Sep. 22<sup>nd</sup>, 2021; published: Sep. 29<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Lithium-sulfur (Li-S) battery, as a kind of lithium metal battery, is one of the most promising next-generation high-capacity energy storage systems due to its high theoretical specific capacity and energy density, low sulfur price and environmental friendliness. However, the shuttle effect of polysulfides in sulfur cathode usually leads to a series of problems such as loss of sulfur active

\*通讯作者。

materials, rapid capacity decline, and poor cycle life. Due to the structural complexity, diversity and high adjustability of polymer materials, we can design and synthesize molecular structure according to the application requirements to give different functionalities to polymer materials. We take the applications of functional polymers in cathode of Li-S batteries as the research object, and summarize the related research progress of polymer sulfur cathode materials and polymer binders for Li-S batteries.

## Keywords

Functional Polymers, Polymer Sulfur Cathode Materials, Polymer Binders

Copyright © 2021 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

锂硫电池是锂金属电池的一种,以硫材料作为电池正极,以锂金属作为电池负极。自20世纪60年代锂硫电池的概念出现以来,由于其具有极高的理论比容量( $1675 \text{ mA h g}^{-1}$ )和比能量( $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ ),远远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量( $<150 \text{ mA h g}^{-1}$ ),且单质硫资源丰富,具有价格低廉、环境友好等特点,因此锂硫电池一直被认为是最有前途的下一代二次电池体系之一。另外,锂硫电池的电极结构和制备方法、电池组装工艺、制备技术成熟度等与商业化锂离子电池相似,对于锂硫电池的商业化具有积极的作用。因此,锂硫电池作为极具前景和竞争力的高能量密度电池体系,在近年来吸引了大量的研究关注[1] [2] [3] [4]。

功能聚合物材料是高分子学科中的一个重要分支,它是研究各种功能高分子材料的分子设计和合成、结构和性能关系以及作为新材料的应用技术,重要性体现在其具有特定官能团或结构从而表现出特定功能(能量转换、分离、医用等)或在环境条件变化时发生特定响应(体积、形状变化等)。这个方向的研究内容主要包括分子结构、组成与各种特殊功能的形成关系,也就是从宏观乃至深入到微观,以及从半定量深入到定量,从化学组成和结构原理来阐述特殊功能的规律性,从而探索和合成出新的功能材料[5] [6]。聚合物高分子材料在结构上具有复杂性、多样性和高度可调性,研究者们根据锂硫电池在不同方面的要求,对聚合物分子结构进行设计和改造,开展了一系列功能聚合物在锂硫电池中的研究工作,通过在分子结构(包括支链结构)、聚集态结构、复合、共混、表面和界面甚至外观结构等许多方面的综合利用,赋予聚合物材料不同的功能性以满足锂硫电池的应用需求。

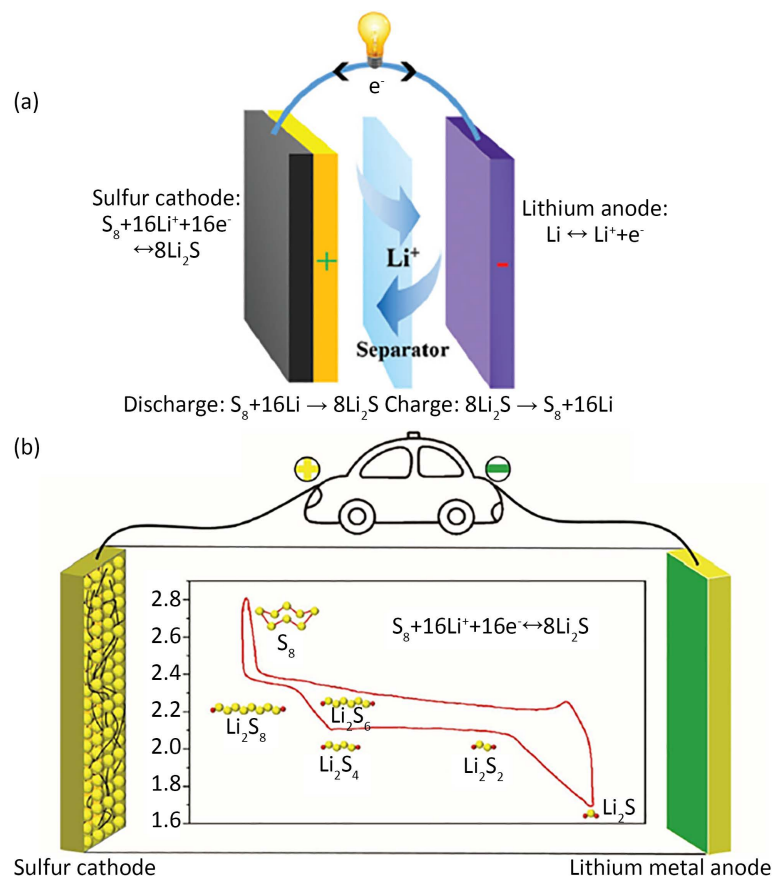
硫正极存在多硫化物的穿梭效应的问题,容易导致硫活性物质丧失、容量衰退迅速、循环性能不好等,严重地阻碍了其商业化应用。因此,研究者们进行了聚合物硫正极以及聚合物粘结剂方面的研究,通过对聚合物进行分子设计,实现锂硫电池循环性能的改善。

## 2. 锂硫电池的工作机理及其正极所面临的问题

### 2.1. 锂硫电池的工作机理

锂硫电池的工作原理是:  $\text{S}_8 + 16 \text{ Li} \rightleftharpoons 8 \text{ Li}_2\text{S}$ 。在放电(正极嵌锂)过程中,锂金属负极(阳极)失电子形成锂离子,电子和锂离子分别通过外部电路和电解液到达硫正极(阴极)。然后,硫得电子并与锂离子反应,

经历还原反应生成硫化锂。相反的情况发生在充电过程(如图 1(a)所示) [3] [7] [8]。



**Figure 1.** (a) Schematic diagram of electrochemical reaction; (b) Charge and discharge voltage curve of Li-S battery [9]

**图 1.** 醚基电解液中锂硫电池的(a)电化学反应示意图; (b)典型的充放电电压曲线[9]

尽管书面上的反应看起来很简单,但实际上的充放电过程很复杂。锂硫电池在醚基电解质中通常表现出两个充放电电压平台(如图 1(b)所示)。在放电(硫正极嵌锂)过程中,硫被锂化形成一系列中间产物长链多硫化锂( $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4$ ),这些长链多硫化锂易溶于醚基电解质。此处反应发生在较高的电压平台,它贡献了 25% 的理论容量( $419 \text{ mA h g}^{-1}$ )。然后,长链多硫化物在进一步的锂化作用下形成短链硫化物( $Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ ),短链硫化物在醚基电解质中溶解性差,会重新沉淀到电极上。此处反应发生在较低的电压平台,贡献了剩余 75% 的理论容量( $1256 \text{ mA h g}^{-1}$ )。总体上,我们看到锂硫电池在反应过程中经历了“固-液-固”的相转变,这与其他电池系统有很大的不同。

## 2.2. 锂硫电池正极所面临的问题

在硫正极方面的挑战包括[3] [7] [8] [9] [10] [11]:

1) 中间产物多硫化锂在电解质中的溶解。锂硫电池在循环过程中,中间产物长链多硫化物( $Li_2S_8$  至  $Li_2S_4$ )易溶于醚基电解质。这会致使活性物质的持续丧失,因为其中一些在放电结束时仍然溶解在电解液中而不是以硫化锂的形式沉淀在硫正极上。这将会导致循环过程中放电容量低以及容量衰减快。

2) 硫和硫化锂的电导率低。硫和硫化锂在电子和离子上的绝缘性致使活性材料利用率很低。此外,

放电期间部分硫化锂沉淀会导致硫正极表面钝化, 部分硫化锂还会脱离导电骨架, 它们将无法通过充电过程可逆地反应成高阶的多硫化物, 导致活性材料的丧失和电池容量的极大衰减。

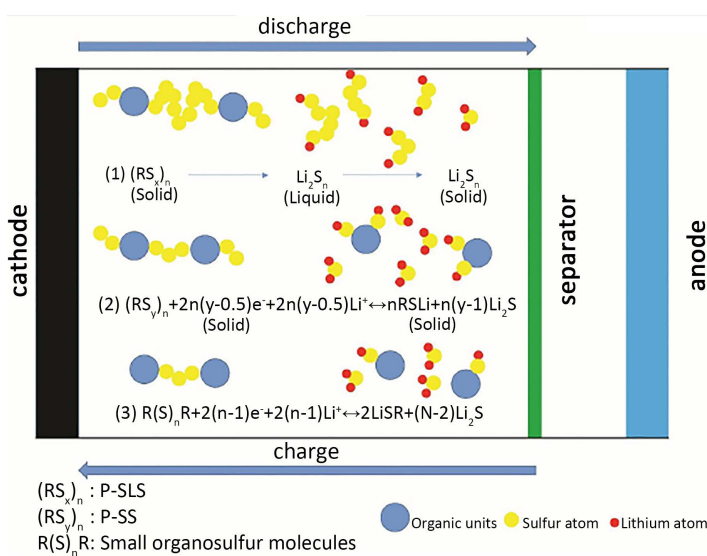
3) 硫在锂化时的体积膨胀大。因为硫和硫化锂的密度不同(分别为  $2.03 \text{ g cm}^{-3}$  和  $1.66 \text{ g cm}^{-3}$ )。在嵌锂过程中, 硫完全转化为硫化锂时经历的体积膨胀将会造成电极材料的粉化和结构破坏, 从而造成容量的衰减。

4) 单位面积硫负载量较低。锂硫电池的研究较多在实验室开展, 负载量一般都在  $3.0 \text{ mg cm}^{-2}$  以下, 提高极片负载量对于锂硫电池获得高性能、实现商业应用具有重要价值。

### 3. 功能聚合物材料在锂硫电池正极中的研究进展

#### 3.1. 聚合物硫正极材料的研究进展

为了克服硫正极的内在缺陷, 消除穿梭效应, 改变硫在活性物质中的储存方式不失为一种有效的策略, 其中有机硫化合物就是极具应用前景的硫正极材料之一[12]。有机硫化合物是通过硫链和有机单元以共价键形式结合得到的, 具有廉价、易于制备、环保等特点[13]。在这种结构中硫原子得以均匀分布, 硫的团聚作用从而被有效避免, 而且有机硫化合物中的有机单元会与硫及其还原产物, 特别是多硫化锂之间产生优异的相互作用[14], 抑制了多硫化物的穿梭效应, 提升了硫正极的利用率。与此同时, 硫链和有机单元的结合形式可以通过改变合成条件来控制。硫链的长度也可以被控制, 这不仅可以实现通过调整硫含量来影响电化学过程, 而且可以通过减小链长来完全消除穿梭效应[15]。有机单元会影响有机硫化合物的电化学性能, 包括电导率和离子电导率、电化学动力学及其吸附多硫化锂的能力[16]。有机硫化合物在锂硫电池中还具有其他功能, 包括保护锂负极、参与正极中的氧化还原反应等[17] [18]。



**Figure 2.** Electrochemical reaction process of P-SLS, P-SS and small organosulfur molecules [19]

**图 2.** P-SLS, P-SS 和有机硫小分子的电化学反应过程[19]

有机硫材料根据电化学反应过程中的中间产物以及产物可分为以下几类(如图 2 所示): 1) 第一类有机硫材料是具有“固-液-固”状态转变路径的有机硫聚合物(P-SLS), 它表现出典型的类似  $S_8$  的电化学反应过程。2) 第二类有机硫材料是具有“固-固”状态转化路径的有机硫聚合物(P-SS), 在电化学过程中表现出无多硫化锂生成的固固反应。P-SLS 和 P-SS 的区别在于初始产物、放电产物、充电产物和中间

体的溶解度。P-SS 电化学过程中所有产物和中间体在电解液中的溶解度有限, 放电曲线只有一个电压平台。3) 第三类有机硫材料是有机硫小分子。与具有一个或两个典型还原峰的有机硫聚合物不同, 不同的有机硫小分子表现出特定数量的还原峰。其电化学反应的相变过程通常是液-固反应, 因为很多有机硫小分子是液态的[19]。

有机硫聚合物材料主要有三种合成方法(如图 3 所示)。方法 A 涉及 S<sub>8</sub> 与有机分子之间的反应, 通过硫化反应获得富硫聚合物。方法 B 使用某些技术来硫化聚合物并获得在电化学反应过程中具有稳定骨架的富硫聚合物。方法 C 通过含硫分子与其他可能的有机分子单体之间的反应, 合成链中具有数量硫原子的有机硫化合物。

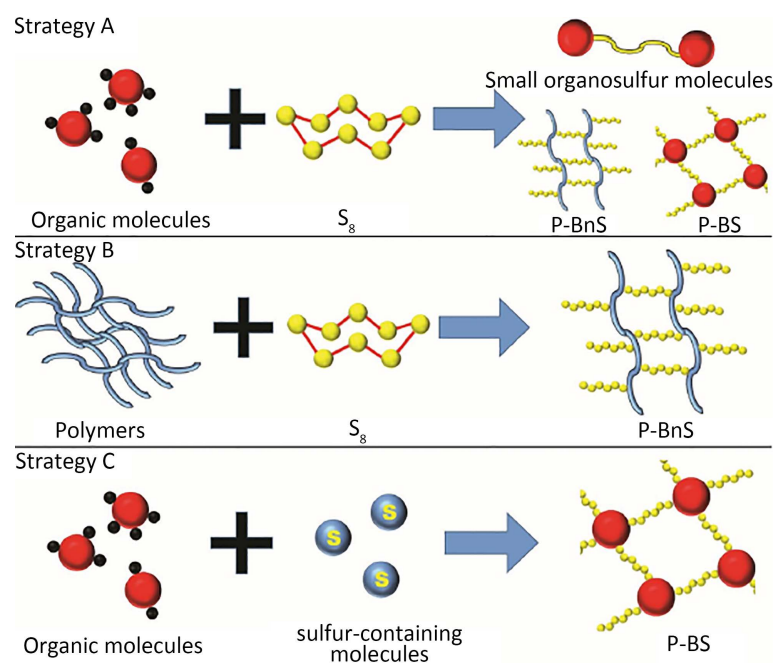


Figure 3. Three synthetic methods of organosulfur polymer materials [19]

图 3. 有机硫聚合物材料的三种合成方法[19]

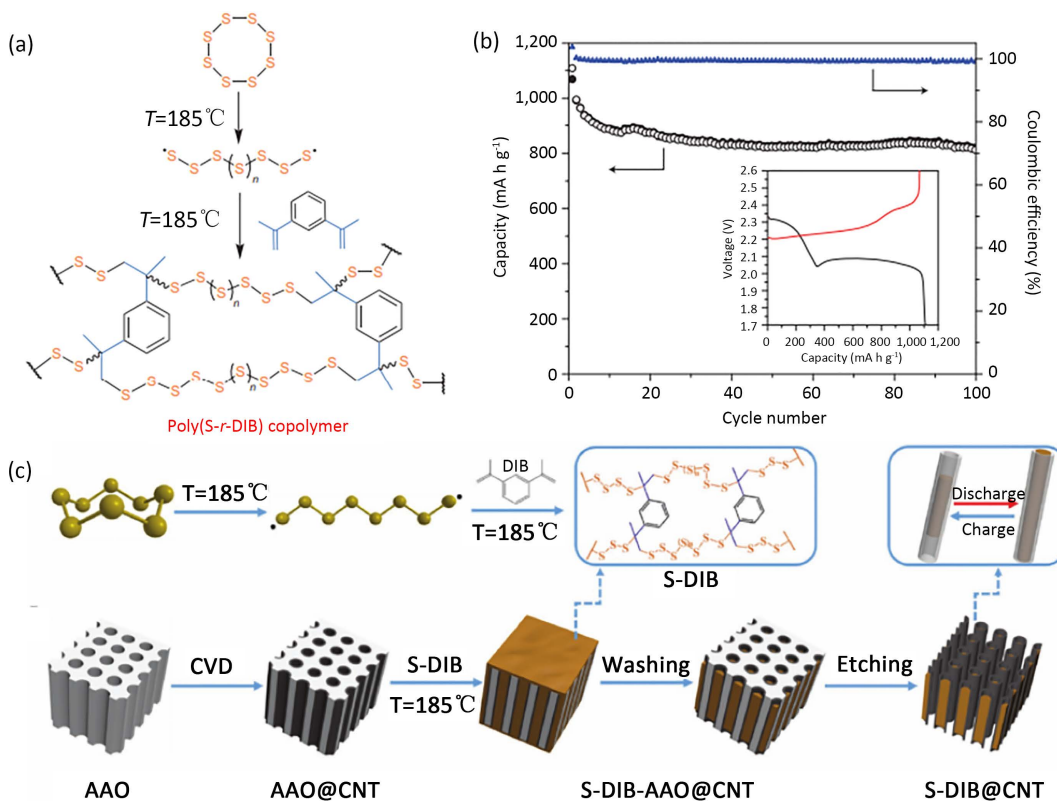
这三个策略需要考虑有机单元与硫链之间的关系以获得优异的电化学性能和可控的电化学过程。不同的合成方法会影响产物的分子结构, 可以根据聚合物的主链是否含有活性硫链将有机硫聚合物归类为主链含硫的聚合物(P-BS)和主链不含硫的聚合物(P-BnS)。在目前的研究中, 策略 A 和 B 可以合成 P-BnS, 策略 A 和 C 可以合成 P-BS。根据当前的研究情况, P-SS 和 P-SLS 可以由两种不同摩尔比的反应物通过这三种策略来合成[19]。有机硫聚合物的设计必须考虑硫链与非活性有机单元的质量比例以调节硫含量和电化学性能。将可控有机骨架和官能团引入到有机硫化合物中, 可以从分子到聚合物尺度精确地控制它们的电化学和机械性能[20] [20]。此外, 富硫聚合物的天然结构使硫原子均匀分散, 防止它们结块, 从而有助于实现良好的硫利用率和放电/充电过程中中间产物的限制。同时, 受多种硫正极制备方法的启发, 引入可以提高电导率的导电材料和用于加速电动力学金属化合物也是很好的策略。

### 3.1.1. 具有“固-液-固”状态转变路径的有机硫聚合物(P-SLS)

P-SLS 化合物是由硫和特定的有机单元合成的, 该有机单元可以是有机分子或聚合物。因此, 改变反应物中的含硫量并使用不同的有机单体可以控制材料的硫含量, 改变材料的性能。P-SLS 材料提供了一种在有机骨架中保持硫均匀分布的有效方法。P-SLS 材料中硫链的电化学过程类似于 S<sub>8</sub>。有机单元,

尤其是那些键合到硫链上的有机单元, 决定了聚合物的固有特性, 包括带隙能、电导率、离子电导率和多硫化锂的吸附能力。然而, 对于实际应用, 有机硫正极有限的电导率与高面积负荷和高倍率性能的要求相冲突。进一步的研究需要集中在这些聚合物的精确分子结构以及硫链和有机单元之间的相互作用。

#### i) 聚(硫-1,3-二异丙烯基苯) (S-DIB)材料



**Figure 4.** (a) Synthesis and (b) performance of S-DIB [12], (c) the synthesis of S-DIB@CNT [21]

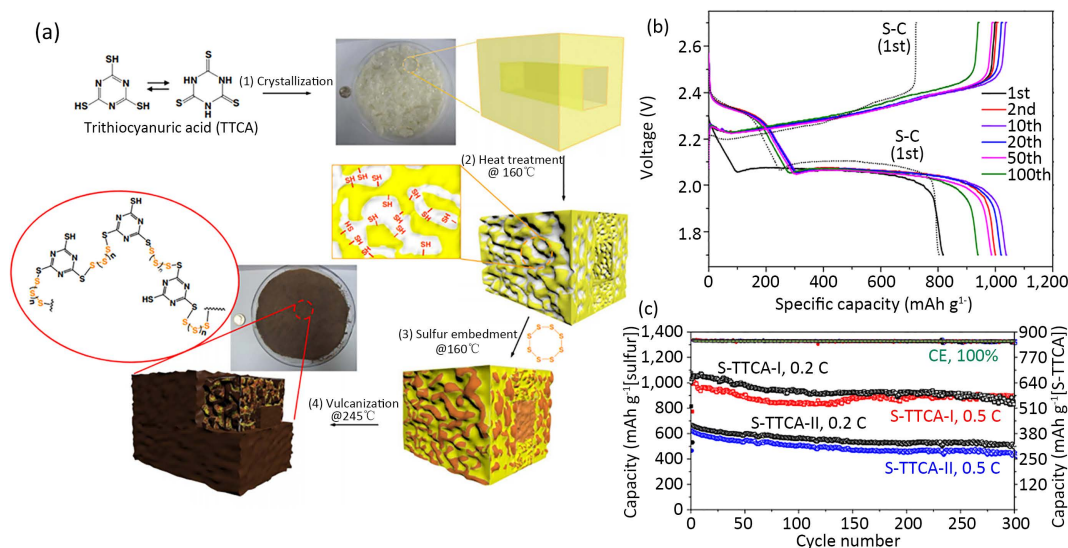
**图 4.** S-DIB 材料(a)合成及其(b)性能[12], (c) S-DIB@CNT 材料的合成[21]

2013 年, Pyun 的研究团队报告了一种通过将硫和 1,3-二异丙烯基苯(DIB)加热在一起的简单的反向硫化的方法获得硫含量高达 90 wt%的聚(硫 - 无规-1,3-二异丙烯基苯) (S-DIB)材料(如图 4(a)所示) [12]。图 4(b)显示 S-DIB 具有类似 S<sub>8</sub> 的放电/充电曲线, 具有两个典型的放电平台, 并表现出较高的硫利用率和良好的循环性能。为了探索高电流密度条件下的实际需求, Li. F 课题组开发了一种具有高电导率和离子导电性的碳纳米管膜, 使用 S-DIB 浸渍合成了 S-DIB@CNT, 调控了 S-DIB 的结构[21]。采用化学气相沉积乙炔的方法使碳纳米管生长在阳极氧化铝模板(AAO)内(如图 4(c)所示), 然后用 S-DIB 浸渍, 并通过与高浓度氢氧化钠反应除去 AAO。此 S-DIB@CNT 正极有两个优点: a) 碳纳米管对 S-DIB 的物理限制以及硫与碳骨架的化学结合抑制了放电/充电过程中硫的损失; b) 碳纳米管之间的未填充空间可容纳活性物质的体积膨胀。

#### ii) 硫化三聚硫氰酸(S-TTCA)材料

将硫醇基团(-SH)引入有机单元的方法已被提出。-SH 中的氢和硫原子之间的微弱的连接可用于帮助产生 3D 多孔结构体。如图 5(a)所示, 硫化三聚硫氰酸(S-TTCA)通过四步反应合成[22]。由于使用不同的溶剂完成结晶, S-TTCA-I 具有由矩形管状组成的三维结构, 而 S-TTCA-II 具有二维菱形结构。TTCA 分子间和 TTCA 与溶剂间的氢键决定了 S-TTCA 的最终结构。材料热处理后 S-TTCA 的表面积和孔容是由

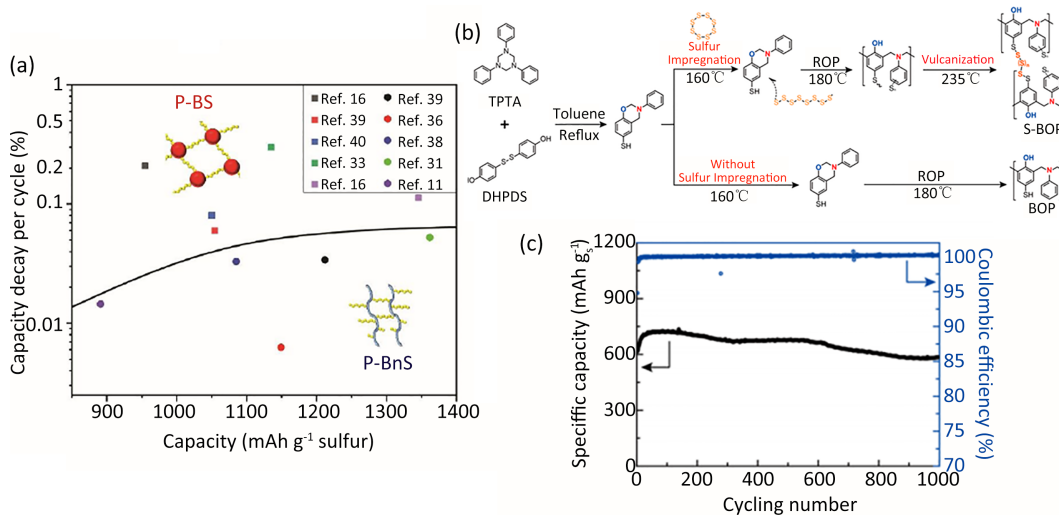
体积收缩决定的。S-TTCA-I 的 3D 结构保证了电解质渗透的丰富路径, 提供与活性物质大的接触面积, 从而产生优异的离子电导, 因此 S-TTCA-I 化合物比 S-TTCA-II 具有更高的硫利用率和更稳定的循环性能 (如图 5(b)和图 5(c)所示)。



**Figure 5.** (a) Synthesis of S-TTCA; (b) Charge and discharge voltage curve of S-TTCA-I and S/C; (c) Performance of S-TTCA-I and S-TTCA-II [22]

**图 5.** (a) S-TTCA 的合成; (b) S-TTCA-I 的充放电曲线以及硫/碳(S/C)材料的第一次充放电曲线; (c) S-TTCA-I 和 S-TTCA-II 材料在 0.2 C 和 0.5 C 下的循环性能[22]

### iii) 主链不含硫的硫 - 聚苯并恶嗪(S-BOP)



**Figure 6.** (a) The comparison of representative P-BnS and P-BS with sulfur content > 70 wt% [14] [16] [22] [24]-[29]; (b) Synthesis of S-BOP and BOP; (c) The performance of S-BOP at 720 mA g<sup>-1</sup> [26]

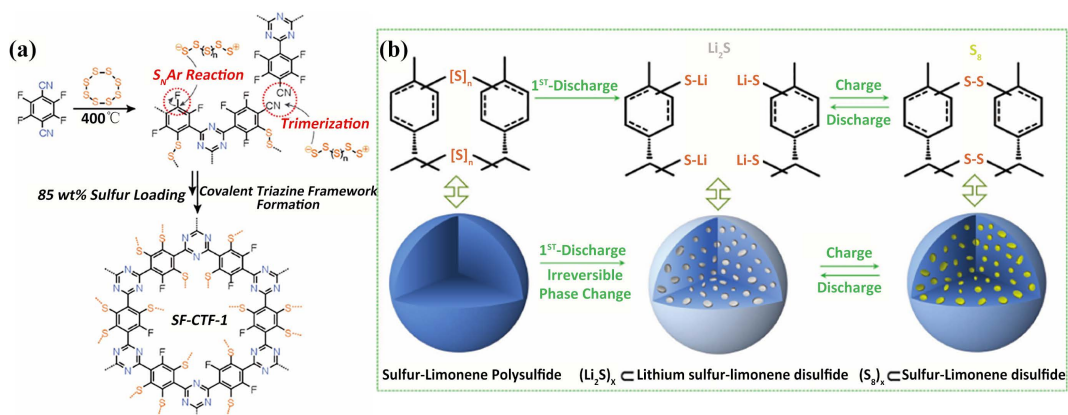
**图 6.** (a) 具有代表性的 P-BnS 和 P-BS 的放电容量和循环性能的比较, 其硫含量均在 70 wt%以上[14] [16] [22] [24]-[29]; (b) S-BOP 和 BOP 的合成说明以及(c)在 720 mA g<sup>-1</sup> 电流下 S-BOP 的循环性能[26]

与主链不含硫的聚合物(P-BnS)相比, 大多数主链含硫的聚合物(P-BS)不能维持长周期生命(如图 6(a)所示)。放电期间, P-BS 的中间产物和放电产物是锂化的有机分子, 可溶于有机电解质, 会不可逆地扩

散到负极产生另一种穿梭效应[23]。相反, P-BnS 的中间体和放电产物是锂化的聚合物, 在有机电解质溶液中的溶解度有限, 因此 P-BnS 可以避免不可逆转的容量损失, 提供稳定的循环性和可逆性[14] [16] [22] [24]-[29]。Choi 等人使用由图 6(b)所示的方法合成聚苯并恶嗪(BOP)及硫包埋的聚苯并恶嗪(S-BOP) [26]。由于 S 在 S-C 键上的共价键结合及其稳定结构, S-BOP 具有超稳定的循环(如图 6(c)所示)。

#### iv) 有机聚合物与硫的复合材料

除了使用富硫聚合物作为独立的活性物质外, 一些与硫结合形成复合材料的有机硫聚合物也被认为是活性物质。这些复合材料可以通过特定的合成策略或电化学过程来制造[30] [31]。如图 7(a)所示, Coskun 的研究小组通过  $S_8$  和四氟邻苯二甲腈之间的亲核芳香取代反应和三聚反应合成了含有硫/氟原子共价噻嗪骨架(CTF) [32]。在这种材料中, 硫原子以两种形式存在: 第一种与 CTF 共价在一起, 第二种是在 CTF 框架内。这种材料不仅提供了很高的氧化还原反应容量, 也作为框架促进了硫的利用和多硫化锂的化学吸附。与人工合成的聚合物不同, 天然聚合物和废弃聚合物是符合绿色化学的正极材料来源[13]。从橘子或柠檬皮中提取的天然化合物柠檬烯可以简单地硫化成硫-柠檬烯多硫化物(SLP)用作正极材料[33]。第一次放电后, 如图 7(b)所示, 在 SLP 中的长硫链不可逆地转化为硫化锂, 并且在随后的充电过程中形成  $S_8$  和硫-柠檬烯二硫化物。在随后的放电和充电过程中,  $S_8$  是均匀嵌入在 SLP 中的。该聚合物可以作为本征粘结剂, 仅用于锂离子传输的选择性基体。



**Figure 7.** (a) Schematic of the synthesis of CTF with S/F atoms [32]; (b) Two-step electrochemical process of SLP [33]

**图 7.** (a) 含硫/氟原子的 CTF 合成示意图[32]; (b) SLP 基阴极的两步电化学过程[33]

### 3.1.2. 具有“固-固”状态转变路径的有机硫聚合物(P-SS)

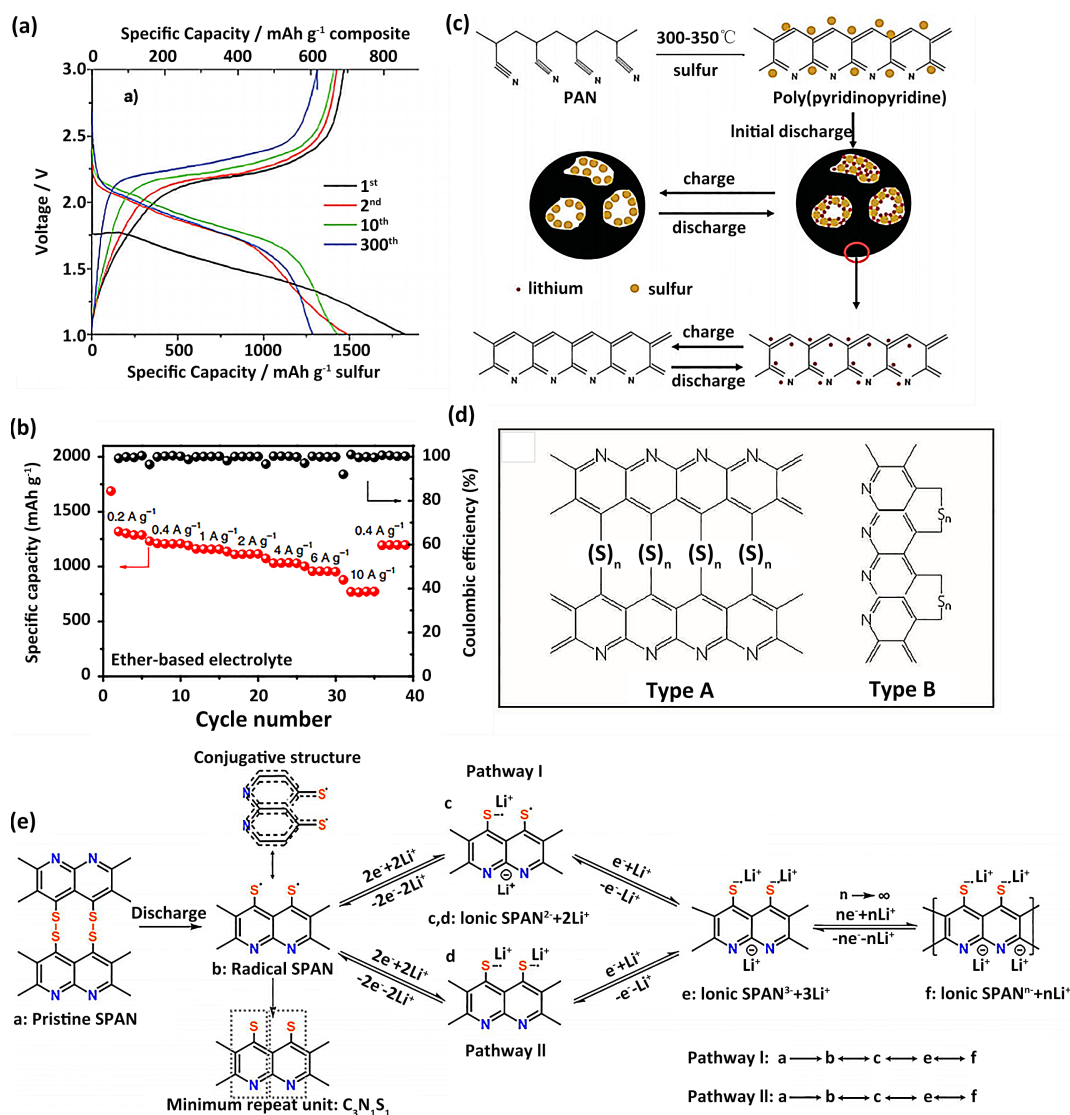
尽管 P-SLS 材料中硫原子的存储与  $S_8$  中的不同, 但穿梭效应仍然存在, 这阻碍了它们的实际应用。创新的氧化还原反应有可能实现穿梭效应的根除。因为分子结构的独特性, 有机硫化合物可以发生固-固反应, 在氧化还原过程中不会形成多硫化锂。将短硫链(通常不超过 4 个硫原子)嫁接到有机硫化合物的结构中会引起固-固反应。在放电/充电期间, 这些 P-SS 材料直接转化为  $Li_2S_2/Li_2S$  和锂化的有机单元, 不产生可溶性多硫化锂。

#### i) 硫化聚丙烯腈(SPAN)

2002 年, Wang 的研究团队首次报道了将丙烯腈和硫混合加热制备 SPAN 用作正极材料[34]。在硫化过程中, 绝缘丙烯腈转变成具有改进的导电性的共轭结构。典型的 SPAN 的放电/充电曲线(如图 8(a))显示没有生成多硫化锂, 第一个放电平台消失。SPAN 的共轭结构以及均匀硫链分布使得其表现出高的硫利用率以及优异的倍率性能。然而, 实验表明, 当 SPAN 中含硫量超过 50 wt% 时, 类似于典型的  $S_8$  放电曲线又会出现。



由于 SPAN 中复杂的硫储存机制, 这一现象仍未得到解释, 从而导致无法分析 SPAN 的电化学过程。与绝缘  $S_8$  相比, SPAN 的共轭结构使电导率得到有限的改进, 需要新的结构或新型基质才能实现更好的电化学性能。首先, 有限的电导率(大约  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ )不能满足较高的面负载和较高的电流密度的要求。为了满足高倍率性能的要求, 需要添加碳纳米材料以产生允许电子和离子快速运动的结构。SPAN 通过喷雾干燥被三维石墨烯纳米片(GNS)网络包裹。该材料具有高倍率性能和稳定的循环性能[35]。改善 SPAN 电化学性能的另一方法是使用过渡金属化合物。将  $\text{NiCO}_3$  掺入 PAN 和硫的混合物中, 生成  $\text{NiS}_2$  修饰的 SPAN [36]。



**Figure 8.** (a) Charge-discharge curve of SPAN [35]; (b) Rate performance of SPAN in ether-based electrolyte [37]; (c) How SPAN store Li ions during redox reactions [40]; (d) Possible storage forms of sulfur in SPAN; (e) New understanding of the reaction path of SPAN storing Li ions [41]

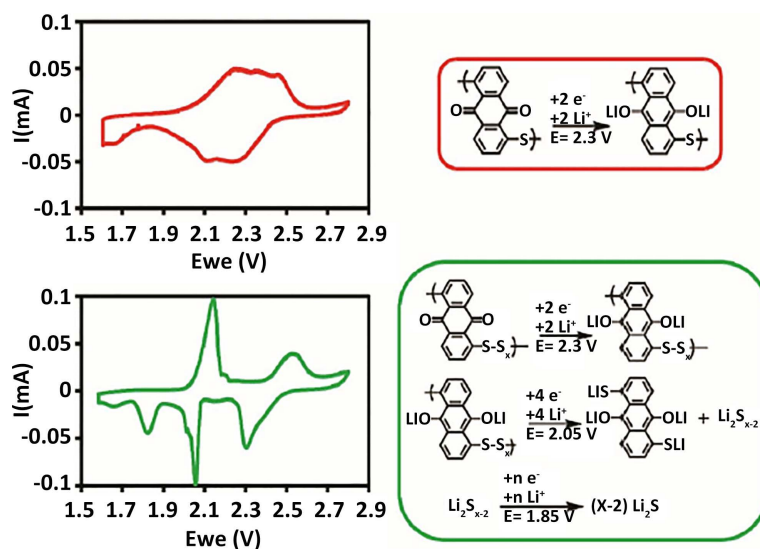
**图 8.** (a) SPAN 典型的充放电曲线[35]; (b) SPAN 在醚基电解液中的倍率性能[37]; (c) 氧化还原反应过程中 SPAN 材料如何储存锂离子[40]; (d) 硫在 SPAN 中可能的存储形式; (e) SPAN 存储锂离子的反应路径的新理解[41]

锂硫电池中研究 SPAN 大多采用碳酸酯电解液体系。使用醚基电解液的情况下, SPAN 的硫链中掺入硒(Se)可以促进可溶性的中间产物向最终放电产物的转化[37]。掺杂 Se 的 SPAN 在醚基电解质中是稳

定的, 具有加速的电化学动力学和优异的倍率性能(如图 8(b)所示)。除液体电解液外, 固态电解质也是生产安全实用的锂硫电池的一种有前途的策略。与液体电解液相比, 固态电解质对锂金属负极更稳定, 并有可能解决与锂金属负极相关的安全问题。由 SPAN 正极, 锂金属负极和  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  电解质组成的固态锂硫电池实现了相对稳定的性能, 并且能量密度大于  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  [38]。为了避免锂金属负极存在的问题, 可以使用硅作为负极。为了提高硅负极配对使用时 SPAN 在室温和高温下的利用率, 使用含有二氟磷酸锂和 N,N-二甲基三氟乙酰胺添加剂的多功能碳酸酯电解液体系来实现优异的电化学性能[39]。

如图 8(c)所示, 在 SPAN 中, 有两个部分可以储存锂离子[40]。第一部分是硫原子, 第二部分是共轭骨架, 共轭骨架是造成过量放电容量的原因。SPAN 的共轭有机单元在低电位下(通常低于  $1.5 \text{ V}$ )具有锂存储和嵌锂/脱锂的电化学活性, 这也解释了第一次放电时的低平均电位。首次放电时, 放电容量基于硫来算是为  $2121 \text{ mA h g}^{-1}$ , 共轭骨架贡献了  $308 \text{ mA h g}^{-1}$  的过剩容量, 相当于每  $\text{C}_3\text{NH}$  单位(PAN 的基本单位)  $0.57$  个 Li [40]。目前, 有两种模式来解释 SPAN 的硫储存, 如图 8(d)所示。在模型 A 中, 硫链充当连接共轭骨架桥梁, 而在模型 B 中, 硫链是共轭骨架上的侧链。固体核磁共振谱提供了 Li 和 C 状态的细节, 由此可以推断硫的储存形式和锂化/脱锂化进程。将实验测得的化学位移与密度泛函计算测定的 A 或 B 模型的化学位移进行了比较, 模型 B 的计算结果更接近实验数据[41]。因此, 根据模型 B 提出了 SPAN 氧化还原反应过程的新思路。在这个假设中, 一个关键因素是由于在氧化还原过程中共轭结构的形成, SPAN 自由基以稳定的状态存在。从原始 SPAN 到离子 SPAN 的第一次转换对应于过量放电容量和较低的首次放电平均电位。在电化学反应中, SPAN 自由基逐渐获得锂离子和电子, 最终转变为锂化的离子 SPAN (如图 8(e)所示)。

#### ii) 具有可控精确结构的 P-SS 材料



**Figure 9.** Cyclic voltammetry and lithium intercalation reaction equation of PAQS (red) and PAQxS (green) [43]

**图 9.** PAQS (红)和 PAQxS (绿)的循环伏安图以及嵌锂反应方程式[43]

SPAN 涉及的复杂机制阻碍了其实际应用。实际上, 如果 P-SS 材料具有确定的结构, 其硫链中的原子数越少, 电化学过程中的步骤就越简单, 产生的中间体就越少。因此, 合成具有可控结构的 P-SS 材料可能有助于我们了解有机硫聚合物以及提高优化锂硫电池电化学性能的能力。2016 年, 由  $\text{C}_6\text{S}_6$  单体合成的交联二硫键聚合物显示出由苯环和二硫键组成的精确结构[42]。单一单体  $\text{C}_6\text{S}_6$  的使用和聚合过程可确保产生简单的可分析结构。该产物的理论硫含量大于  $70 \text{ wt}\%$ , 并且在 100 个循环后达到  $98\%$  的容

量保持率。一种新的合成策略是调整前驱体中的硫原子数使 P-SS 材料中硫链长度可控[43]。将硫化钠和 S<sub>8</sub> 以不同的比例混合, 得到有不同硫原子数的多硫化钠为前驱体。我们可以通过控制前驱体中硫原子的数量来控制链中硫原子的数量。然后将 1,5-氯蒽醌加入到多硫化钠溶剂中, 得到了精确控制的聚(蒽醌基硫化物) (PAQ<sub>x</sub>S, 其中 x 表示硫原子数)。从图 9 中的循环伏安图中展现出的氧化/还原峰可以看出, PAQ<sub>x</sub>S 中硫原子的数量影响电化学过程, 硫原子数量越多, 将伴随着产生更多中间体。

### 3.2. 锂硫电池用聚合物粘结剂材料的研究进展

聚合物粘结剂通常是无电化学活性的、不导电的, 只需要在工作电极中添加少量。作为可充电电池的重要组成部分, 粘结剂的基础作用是将活性物质和导电剂粘结到集流体上, 并保持电极在电化学循环中的结构和机械完整性。聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种粘结剂, 被广泛用在锂离子电池、锂硫电池、锂空气电池以及钠电池。PVDF 作为粘结剂的优点是粘结强度高、热稳定性好、电化学窗口宽。然而, PVDF 的一些固有特性, 如它在有机电解质中的膨胀和溶解性以及机械延展性低, 会导致电极特别是硫正极在循环过程中的粉化。Lacey 等人[44]已经证明了 PVDF 粘结剂对 S/C 复合电极的孔隙率有害, 建议在锂硫电池体系中替代常规的 PVDF 粘结剂。此外, PVDF 对极性活性硫物种的亲合力较弱, 也会导致含硫活性相的损失。

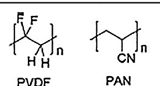
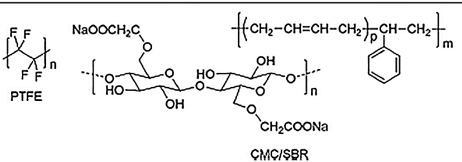
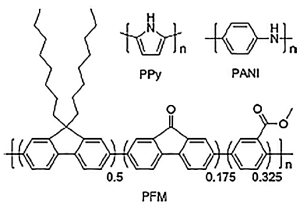
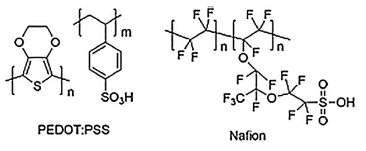
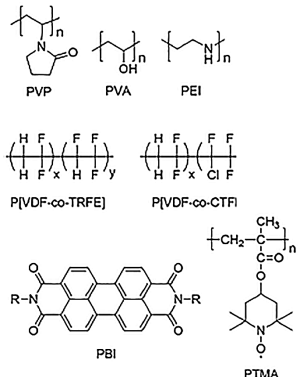
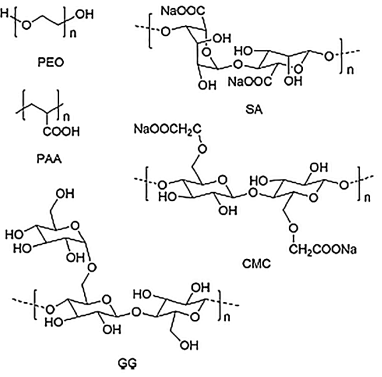
Function	Nonaqueous binders	Aqueous binders
Mechanically property	 PVDF      PAN	 PTFE      CMC/SBR
Conductivity	 PPy      PANI      PFM	 PEDOT:PSS      Nafion
Polysulfide regulation	 PVP      PVA      PEI      P[VDF-co-TRFE]      P[VDF-co-CTFI]      PBI      PTMA	 PEO      SA      PAA      CMC      GG

Figure 10. Summary of binders for sulfur cathodes with different functionalities [45]

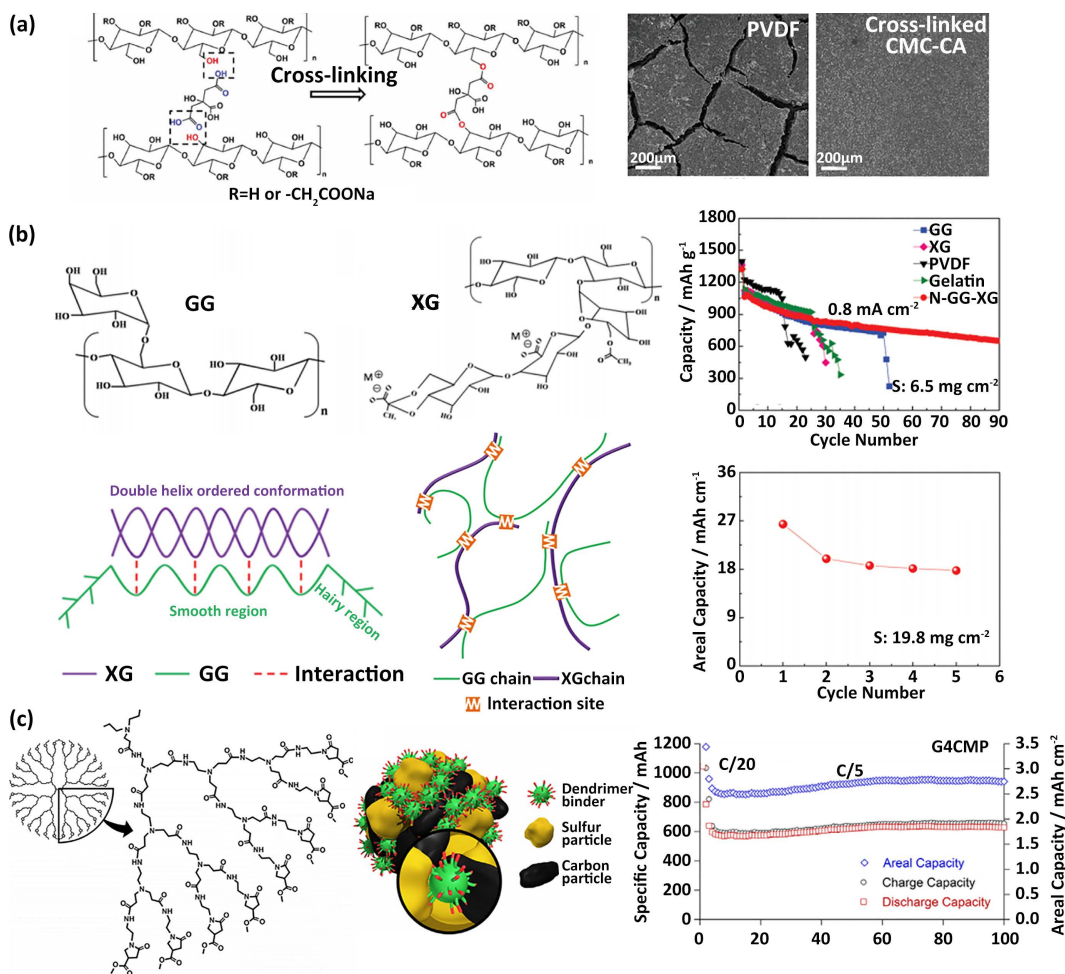
图 10. 不同功能性的硫正极粘结剂的总结[45]

聚合物粘结剂在硫正极中起着不可或缺的作用, 包括: a) 确保硫颗粒和导电碳体的亲密接触; b) 提供将 S/C 活性物质粘结到集流体上的强大的粘附性; c) 缓冲较大的体积变化, 使电极结构保持完整性, 特别是在正极硫负载量较大的情况下, 聚合物粘结剂在维持正极结构稳定性方面至关重要; 由于元素硫

和放电产物  $\text{Li}_2\text{S}$  的绝缘性, 聚合物粘结剂需要; d) 促进硫正极中锂离子的迁移和电子传递; e) 功能粘结剂能够与多硫化物相互作用以捕集可溶性多硫化物; f) 加快多硫化物氧化还原反应的动力学; g) 最终调节可溶性多硫化物中间体的溶解和扩散。聚合物分子结构的多样性和高度可调性可以赋予粘结剂独特的特性, 这为硫正极功能粘结剂的设计提供了可能性。图 10 是锂硫电池用粘结剂的分类和总结。

### 3.2.1. 提高机械强度的聚合物粘结剂材料

在锂硫电池中, 硫材料在充电和放电状态下经历了明显的体积变化, 这会造成电极结构的失稳和坍塌。为了追求锂硫电池的实用性, 高硫负载势在必行。然而, 制造高硫负载电极是一个棘手的问题, 因为它很



**Figure 11.** (a) Schematic diagram of the esterification and cross-linking reaction of CA and CMC at 150°C. Scanning electron microscope image of the surface of sulfur cathode using PVDF and cross-linked CMC-CA as binders [46]; (b) Chemical structure diagrams of GG and XG, schematic diagram of the intermolecular interaction between GG and XG, the cycle performance of sulfur cathodes with different binders (current density of 0.8 mA cm<sup>-2</sup>, sulfur loading of 6.5 mg cm<sup>-2</sup>); cyclic performance of S@GG-XG at 0.8 mA cm<sup>-2</sup> with sulfur loading of 19.8 mg cm<sup>-2</sup> [47]; (c) Schematic diagram of dendrimer PAMAM, schematic diagram of dendrimer-sulfur-carbon interaction at the particle level and cycle performance of Li-S batteries based on G4CMP dendrimer binder

**图 11.** (a) 150°C下 CA 和 CMC 的酯化交联反应示意图, 分别使用 PVDF 和交联 CMC-CA 作为粘结剂的硫正极表面扫描电子显微镜图像[46]; (b) GG 和 XG 的化学结构图, GG 和 XG 之间的分子间作用示意图, 使用不同粘结剂的硫正极的循环性能(0.8 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度、载硫量为 6.5 mg cm<sup>-2</sup>); 电极的含硫量为 19.8 mg cm<sup>-2</sup>、电流密度为 0.8 mA cm<sup>-2</sup>下 S@GG-XG 的循环性能[47]; (c) 树枝状大分子 PAMAM 示意图, 树枝状大分子-硫-碳在颗粒层面上相互作用的示意图, 以及基于 G4CMP 树枝状大分子粘结剂的锂硫电池的循环性能[48]

容易破裂并从铝箔集流体上剥离。因此, 粘结剂需要满足更高标准要求以提供长期机械稳定性和完整性。然而, 由于普通线性聚合物粘结剂链间相互作用弱, 且其于有机电解质中容易溶胀和溶解, 因此其不能在重复放电/充电过程中提供机械性能来适应应力/应变。相比之下, 具有 3D 网络结构的聚合物粘结剂能够增强机械性能, 由于其强大的链间交互作用, 它被认为是维护电极整体结构可取的替代方案之一。

Zhu 等人通过聚合和共价交联制备了一种具有优异延伸性的室温交联聚丙烯酰胺粘结剂。大分子链间的化学共价交联构成了机械坚固的 3D 聚合物网络, 可以有效地适应电极的应力应变[44]。最近, 研究人员提出了一种分子间原位共价交联聚合的方法以构建稳定且高负载的硫正极: 羧甲基纤维素(CMC)中的-OH 与柠檬酸(CA)中的-COOH 发生酯化反应[46]。以 N 掺杂石墨烯和石墨化  $C_3N_4$  (NG-CN)作为硫载体材料, 在 NG-CN/S 复合材料中发生原位共价交联, 因此可以形成稳定的颗粒间电子连接和无裂纹的致密正极结构(如图 11(a)所示)。该交联网状粘结剂坚固的粘附性和高弹性实现了高硫负载的正极在长期循环中可以适应巨大的体积膨胀/收缩, 可实现硫负载量高达  $14.9 \text{ mg cm}^{-2}$  的正极, 所得到的电极(含 NG-CN/S 复合材料、CMC、CA、碳纳米管(CNTs)和 Super P 重量比为 85:4.5:0.5:5:5 在低电解质/硫比(E/S =  $3.5 \mu\text{L}:1 \text{ mg}$ )下表现出较高的超过  $14.7 \text{ mA h cm}^{-2}$  的面积容量。最近, 基于瓜尔豆胶(GG)和黄原胶(XG)分子间结合效应构筑了一种生物聚合物网络结构水性粘结剂(如图 11(b)所示), 可以将活性材料牢牢固定在集流体上, 并对体积膨胀有很好的容忍性[47]。

除了通过交联构建强健的聚合物网络之外, 含有效封端官能团的高支化树枝状大分子也可用作粘结剂。最近, Bhattacharya 等人使用商用的聚酰胺-胺树枝状大分子(PAMAM)做锂硫电池的粘结剂[48]。PAMAM 的高度超支化以及表面功能化使粘结剂能够在 S/C 复合材料以及集流体之间提供明显的亲和力, 同时将活性硫材料和导电碳颗粒包裹起来, 保持电极的稳定性(如图 11(c))。此外, PAMAM 树枝状大分子的曲率和内部微孔促进了电解液向电极的渗透, 从而提高了硫电极的润湿性, 同时通过物理方式限制多硫化物。大分子链中丰富的表面官能团使可溶性多硫化物固定化, 减少了硫化物的流失, 显著提高了性能。活性多硫化物穿梭效应受到抑制得益于 PAMAM 树枝状大分子的高度支链、内部孔隙率和极性官能团, 因此硫负载量可达到高于  $4.4 \text{ mg cm}^{-2}$ 。特别是对封端官能团为 4-羧甲基吡咯烷酮(G4CMP)的 PAMAM 树枝状大分子来说, 因为它们与多硫化物的密切作用, 在正极含硫量高达  $4.38 \text{ mg cm}^{-2}$  时, 在 C/20 ( $1 \text{ C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$ )下可提供  $1045 \text{ mA h g}^{-1}$  的高比容量, 相当于  $4.57 \text{ mA h cm}^{-2}$  的面积容量, 且电池在 C/5 下 100 次循环后还有容量  $640 \text{ mA h g}^{-1}$ , 为初始容量的 98%, 展示出优秀的容量保持率。

### 3.2.2. 提高电导率的聚合物粘结剂材料

锂硫电池中锂与硫的反应是涉及一系列的传质和电子传递的电化学转换反应。在很大程度上锂硫电池的倍率以及容量性能与锂离子的迁移率有关, 而由于元素硫和硫化锂的绝缘性, 硫的化学反应动力学不可避免地与电子转移相关。因此, 可以改善聚合物粘结剂以增强电子或离子电导率。目前, 大多数的粘结剂是不导电的, 虽然粘结剂在电极中所占比例很少, 但是它的电子绝缘性还是会使得电极电阻增大, 降低反应动力学。基于以上考虑, 可以使用导电性的粘结剂, 在保持电极整体性的同时提高电子转移效率。

最近, Milroy 和 Manthiram 展示了一种导电、弹性和电活性的混合粘结剂系统, 包括聚吡咯和聚氨酯, 用于柔性锂硫电池[49]。导电聚吡咯纳米粒子的引入有效构建了一个高速电子传输网络, 减少了硫正极的电阻, 并促进了绝缘硫材料的氧化还原转化。聚苯胺(PANI)是一种典型的导电聚合物, 如 Gao 和他的同事们所述, PANI 涂覆的 S/C 复合电极有效地提升了锂硫电池的倍率性能[50]。为了进一步提高 PANI 的导电性, 提出了在 PANI 中掺杂硫酸[51]。由于掺杂, 在极低的 PANI 含量下, PANI 大分子链的聚集形态从紧凑的“层覆盖”变为理想的“蜘蛛网”状态。同时刚性共轭的 PANI 链条的脆性特征明显减少。这有利于

增加粘结剂和活性材料之间的直接接触, 并提高整个正极的导电性。多硫化物与 PANI 链中足够的极性胺基、亚胺和芳香环之间的相互作用也缓解了多硫化物的穿梭[52]。由于聚(3,4-乙二氧基噻吩)(PEDOT)具有较高的电导率、水溶性、电化学稳定性和易于制备等优点, 已被广泛应用于光伏器件。将 PEDOT 粘结剂用于硫正极, 可以降低电极内阻并促进电子转移[53]。同时, PEDOT 分子上的极性杂原子还可以吸附可溶性多硫化物[52]。Liu 和同事设计了一种导电聚合物(poly(9,9-dioctylfluorene-co-fluorenone-co-methylbenzoic), PFM)作为锂硫电池的粘结剂[54]。含辛基侧链的聚茈主链使 PFM 具有优异的电子导电性; 茈酮官能团的引入调整和优化了聚合物的电子结构, 从而进一步改善导电性; 而苯甲酸酯基团的引入能够降低聚合物链的刚性, 从而提高高分子链的力学性能。另一方面, 由于粘结剂 PFM 中的极性羰基与多硫化物间的高结合能, 避免了活性材料的溶解和损失。因此, 锂硫电池展示出优秀的循环稳定性。一般来说, 导电共轭聚合物可以显著提高电导率。但是, 刚性共轭链的脆性导致其机械性能差。最近, Zhang 和同事们提出了一种导电氧化石墨聚丙烯酸(GOPAA)复合粘结剂[55]。还原氧化石墨烯(RGO)纳米片的引入显著提高了硫电极的整体电导率以及力学性能。此外, 由于 PAA 中的极性羧基对多硫化物有很强的亲和力, 严重的穿梭效应得以很大的缓解。GO 含量仅为 1 wt% 的 GOPAA 电极在 0.5 C 下首次放电得到  $820 \text{ mA h g}^{-1}$  的容量, 100 次循环后容量保留率高达 77% ( $635 \text{ mA h g}^{-1}$ ), 比 PAA 电极提高 30%。

锂硫电池的电化学性能, 特别是倍率性能, 很大程度上取决于锂离子的迁移速率。锂离子缓慢转移会导致活性物质利用率低。锂离子掺杂 1,3-二氯-2-丙醇-硫-聚(乙二醇)甲醚(PS(DCP-PEG)/Li<sup>+</sup>) [56] 和 Nafion [57] 被鉴定为锂离子导电聚合物。通过降低锂离子转移电阻, 含有这些导电锂离子的粘结剂的硫正极表现出极好的倍率性能和循环性能。由 Li<sup>+</sup>-Nafion、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、纳米 SiO<sub>2</sub> 组成的多功能性粘结剂也被提出[58], Li<sup>+</sup>-Nafion 基体促进了锂离子的迁移, 而 PVP 则抑制了多硫化物的穿梭。此外, 由于 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面有足够的极性羟基, 它与多硫化物有很强的相互作用。一般来说, 电解质对活性物质的润湿性相对较差的缺点在相当大程度上导致锂离子的转移电阻增大。除了通过使用锂离子导电聚合物粘结剂直接加快锂离子转移, 可膨胀聚合物也可以通过吸收电解液、提高活性物质的表面润湿性, 间接促进了锂离子的运输。由于聚环氧乙烷(PEO)在电解液中的膨胀性, 它被认为是能够有效地降低锂离子迁移电阻的粘结剂[59]。最近, Nakazawa 等人控制聚乙烯醇(PVA)的皂化度有效地调节了 PVA 的性能[60]。PVA 的部分溶胀有效地提高了电解质的吸收率, 从而加速了 Li<sup>+</sup>的迁移速率。电解液的用量是决定锂硫电池能量密度的重要因素, 高的能量密度需要较低的电解液含量。然而, 电解质含量低通常会导致锂离子的迁移受到限制。就在最近, Liu 和同事们展示了一种 PEO<sub>10</sub>LiTFSI (LiTFSI, 双三氟甲烷磺酰亚胺锂)聚合物凝胶作为粘结剂[61]。PEO<sub>10</sub>LiTFSI 聚合物粘结剂通过吸收电解液形成了连续的锂离子导电凝胶网络, 有利于锂离子的转移。使用 PEO<sub>10</sub>LiTFSI 粘结剂的硫正极在贫电解液的情况下展示出高达  $1200 \text{ mA h g}^{-1}$  的高初始容量( $E/S = 4 \text{ g}_E \text{ g}_S^{-1} (3.3 \text{ mL}_E \text{ g}_S^{-1})$ ), 这几乎相当于在极多电解液条件下的电池( $E/S = 14.2 \text{ mL}_E \text{ g}_S^{-1}$ )所达到的容量性能。

改善活性物质与导电剂之间的电子接触能显著促进电子转移, 增强对电解液的吸收能有效降低锂离子迁移阻力, 提高锂离子迁移速率。因此, 导电粘结剂需要达到以下要求: 使活性物质与导电剂之间实现良好的电子接触; 并通过孔道结构调整来调节对电解液的吸收。为了获得高能量密度, 具有适当膨胀性能的粘结剂也有望减少 E/S 比值。然而, 导电共轭粘结剂材料的柔韧性较低, 不能缓冲体积应力/应变。此外, 粘结剂的过度膨胀会导致其在电解质中溶解, 使硫电极结构不稳定从而导致性能下降。因此互补型高分子粘结剂需要被合理设计。

### 3.2.3. 抑制多硫化物穿梭的聚合物粘结剂材料

源于多硫化物溶解及其在硫正极和锂金属负极之间流动的穿梭效应会导致严重的容量衰减、负极腐

蚀、库伦效率低、循环性能差。特别是在硫负载量( $>4 \text{ mg cm}^{-2}$ )较高的情况下, 多硫化物的穿梭效应更为严重。聚合物粘结剂对于固定多硫化物的贡献不可忽视。

#### i) 化学相互作用

由于其独特的表面电负性, 有机粘结剂中的含杂原子基团可视为捕获多硫化物电正性终端锂离子的锚定位置, 从而减轻多硫化物的穿梭。2013年, Cui 和同事第一次基于第一原理计算展现了这种抑制多硫化物穿梭的研究角度, 含有氧和氮的杂原子基团表现出对  $\text{Li}_2\text{S}$  很强的亲和力[62]。为了从实际上研究含杂原子基团对锂硫电池性能的影响, Cui 和同事筛选出代表性的 PVP(含羰基的乙烯基聚合物)作为粘结剂[62]。将使用 PVP 粘结剂和 PVDF 粘结剂制备的  $\text{Li}_2\text{S}$  正极组装的电池进行比较, PVP 作为粘结剂的电池表现出较高的初始放电容量  $760 \text{ mA h g}^{-1}$ 。此外, 100 次循环后容量保持 94%, 表现出优异的循环性能。含氧羧基可以与多硫阴离子形成类似于氢键的作用; 这种与可溶性多硫化物很强的化学相互作用可以抑制多硫化物的穿梭[63] [64]。作为典型的含杂原子官能团, 氨基和酰胺基团也表现出对多硫化物的亲和力。Yan 及其同事通过聚乙烯亚胺(PEI)与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的共聚反应制备了一种新型的超支化的富含氨基官能团的聚合物粘结剂(AFG) [65]。极性氨基表现出对活性硫物种很强的吸附作用[66], 因此, 它可以减轻甚至避免严重的可溶性多硫化物的穿梭效应。理论模拟也验证了 AFG 与多硫化物的亲密相互作用。此外, 交联超支化的 AFG 网络结构还具有高弹性模量和强健的力学性能, 可以显著地缓冲正极在放电(嵌锂)期间的体积膨胀。因此, 使用这种粘结剂的硫正极保持了优异的稳定性。就在最近, Ling 等人首次提出了一种通过多硫化物和粘结剂之间独特的亲核取代反应使得可溶性多硫化物被固定的方法[67]。极性多硫化物是亲核试剂, 因此, 应考虑使用合适的离去基团进行有效取代。考虑到硫酸盐基团与电极电解质体系的相容性以及它的粘结强度, 考虑使用天然卡拉胶作为硫正极粘结剂。卡拉胶除了具有合适的硫酸盐离去基团以捕获极性多硫化物和足够的羟基以建立和电极材料的紧密连接外, 还实现了其他功能, 例如水溶性和环境友好性。因此, 与具有相似硫酸盐离去基团但没有足够粘性的合成聚(乙烯基硫酸)钾盐相比, 卡拉胶硫正极表现出更好的容量保持性。其稳定性也比常规 PVDF 电极高得多。卡拉胶硫正极的微米硫含量为  $17.0 \text{ mg cm}^{-2}$ , 在  $0.01 \text{ C}$  的低放电速率下初始放电容量高达  $20.4 \text{ mA h cm}^{-2}$ 。当将微米尺寸的硫颗粒变为纳米尺寸时, 可以达到前所未有的高达  $33.7 \text{ mA h cm}^{-2}$  的初始容量, 实现了 81.8% 的硫利用率。简而言之, 与传统的物理限制机制不同, 聚合物粘结剂的化学相互作用在减轻多硫化物的穿梭方面具有重要意义。

#### ii) 静电吸附作用

季铵阳离子由于具有高的正电荷密度, 已被证明具有很强的多硫化物捕集能力[68]。Zeng 等提出了一种超支化的  $\beta$ -环糊精衍生的水溶性粘结剂, 该粘结剂含有功能化的季铵阳离子( $\beta\text{-CDp-N}^+$ ) [69]。多维超支化结构特征以及大量的表面官能团(羟基和醚)赋予  $\beta\text{-CDp-N}^+$  粘结剂强大的粘合力, 可将活性材料和导电剂粘接到集流体上, 从而保持正极结构的稳定性。更重要的是, 由于季铵阳离子与带负电的多硫化物阴离子之间的静电相互作用, 对多硫化物表现出强吸附性的季铵阳离子显著消除了多硫化物中间体的不利穿梭。因此, 获得了具有  $5.5 \text{ mg cm}^{-2}$  的高硫面负载和硫质量分数高达前所未有的 90% 的  $\beta\text{-CDp-N}^+$  硫正极, 从而在  $50 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度下进行 45 次循环后有  $800 \text{ mA h g}^{-1}$  的高可逆容量(面积容量为  $4.4 \text{ mA h cm}^{-2}$ )。相比之下, 硫负载为  $5.5 \text{ mg cm}^{-2}$  的常规 PVDF 硫正极的面积容量仅为  $0.9 \text{ mA h cm}^{-2}$ 。聚阳离子[70]也已用作阳离子硫正极粘结剂, 由于其主链带正电荷的季铵基团而实现了对可溶性多硫化物的捕获。最近, 有人提出了一种聚电解质粘结剂, 聚[(N,N-乙二烯-N,N-二甲基铵)双三氟甲烷磺酰亚胺], 调节两种关键离子的质量传递, 以维持锂电池的稳定运行[71]。一方面, 双三氟甲烷磺酰亚胺(TFSI)促进了锂离子在整个硫正极中的传输, 从而实现了快速的硫相转化动力学。另一方面, 阳离子聚合物主链通过抗衡离子(TFSI $^-$ )和多硫化物之间的阴离子交换固定了阴离子多硫化物( $\text{LiS}_n^-$  或  $\text{S}_n^{2-}$ )。因此, 可以通过阳

离子与溶剂化多硫化物阴离子之间的静电吸引来显著降低电解质中活性物质的浓度, 从而有效地抑制了由浓度梯度引起的多硫化物的扩散。总体而言, 阳离子聚合物可有效阻碍多硫化物的穿梭。如果合理结合阳离子聚合物的结构设计与季铵阳离子和抗衡阴离子的调控, 那么将很有希望得到性能优异的电池。

#### 4. 结论与展望

本论文对锂硫电池用功能聚合物硫正极和聚合物粘结剂方面的工作进行了总结, 这些工作在一定程度上使锂硫电池的电化学性能及安全性得到了有效提升, 但对于锂硫电池的商业化应用而言, 具有极高容量的软包装锂硫电池的设计以及组装也至关重要, 未来基于锂硫电池的商业化应用之路仍待探索。聚合物高分子材料在结构上具有复杂性、多样性和可调性, 其具有特定官能团或结构可以表现出特定功能, 因此功能聚合物在锂硫电池领域展现出可观的应用前景, 包括但不限于正极材料、粘结剂、电解质等方面。在以后的研究中, 研究者们可以进一步根据对电池不同方面的要求, 进行分子结构的设计和合成, 为锂硫电池甚至其他电池体系的相关材料提供更多、更好的功能性。

#### 致 谢

感谢国家自然科学基金和江苏省自然科学基金的资助。

#### 基金项目

国家自然科学基金(51872193, 52071226), 江苏省自然科学基金(BK20181168, BE2020003-3, BK20201171)。

#### 参考文献

- [1] Nitta, N., Wu, F.X., Lee, J.T. and Yushin, G. (2015) Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, **18**, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [2] Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J.M. (2011) Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, **334**, 928-935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- [3] Manthiram, A., Fu, Y.Z., Chung, S.H., Zu, C.X. and Su, Y.S. (2014) Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11751-11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
- [4] Wild, M., O'Neill, L., Zhang, T., Purkayastha, R., Minton, G., Marinescu, M. and Offer, G.J. (2015) Lithium Sulfur Batteries, a Mechanistic Review. *Energy & Environmental Science*, **8**, 3477-3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
- [5] Koberstein, J.T. (2004) Molecular Design of Functional Polymer Surfaces. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**, 2942-2956. <https://doi.org/10.1002/polb.20157>
- [6] Saleh, T.A., Parthasarathy, P. and Irfan, M. (2019) Advanced Functional Polymer Nanocomposites and Their Use in Water Ultra-Purification. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **24**, Article No. e00067. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00067>
- [7] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J. and Tarascon, J.M. (2012) Li-O<sub>2</sub> and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nature Materials*, **11**, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
- [8] Yin, Y.X., Xin, S., Guo, Y.G. and Wan, L.J. (2013) Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 13186-13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>
- [9] Seh, Z.W., Sun, Y.M., Zhang, Q.F. and Cui, Y. (2016) Designing High-Energy Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5605-5634. <https://doi.org/10.1039/C5CS00410A>
- [10] Cao, R.G., Xu, W., Lv, D.P., Xiao, J. and Zhang, J.G. (2015) Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1402273. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402273>
- [11] Huang, L., Li, J.J., Liu, B., Li, Y.H., Shen, S.H., Deng, S.J., Lu, C.W., Zhang, W.K., Xia, Y., Pan, G.X., Wang, X.L., Xiong, Q.Q., Xia, X.H. and Tu, J.P. (2020) Electrode Design for Lithium-Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1910375. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910375>
- [12] Chung, W.J., Griebel, J.J., Kim, E.T., Yoon, H., Simmonds, A.G., Ji, H.J., Dirlam, P.T., Glass, R.S., Wie, J.J., Nguyen, N.A., Guralnick, B.W., Park, J., Somogyi, Á., Theato, P., Mackay, M.E., Sung, Y.E., Char, K. and Pyun, J. (2013) The



- Use of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials. *Nature Chemistry*, **5**, 518-524. <https://doi.org/10.1038/nchem.1624>
- [13] Worthington, M.J.H., Kucera, R.L. and Chalker, J.M. (2017) Green Chemistry and Polymers Made from Sulfur. *Green Chemistry*, **19**, 2748-2761. <https://doi.org/10.1039/C7GC00014F>
- [14] Hu, H., Zhao, B., Cheng, H.Y., Dai, S.G., Kane, N., Yu, Y. and Liu, M.L. (2019) A Robust 2D Organic Polysulfane Nanosheet with Grafted Polycyclic Sulfur for Highly Reversible and Durable Lithium-Organosulfur Batteries. *Nano Energy*, **57**, 635-643. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.092>
- [15] Hoeffling, A., Nguyen, D.T., Azar, P.P., Sebastiani, D., Theato, P., Song, S.W. and Lee, Y.J. (2018) Mechanism for the Stable Performance of Sulfur-Copolymer Cathode in Lithium-Sulfur Battery Studied by Solid-State NMR Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, **30**, 2915-2923. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05105>
- [16] Kang, H., Kim, H. and Park, M.J. (2018) Sulfur-Rich Polymers with Functional Linkers for High-Capacity and Fast-Charging Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1802423. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802423>
- [17] Li, G.X., Gao, Y., He, X., Huang, Q.Q., Chen, S.R., Kim, S.H. and Wang, D.H. (2017) Organosulfide-Plasticized Solid-Electrolyte Interphase Layer Enables Stable Lithium Metal Anodes for Long-Cycle Lithium-Sulfur Batteries. *Nature Communications*, **8**, Article No. 850. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00974-x>
- [18] Chen, S.R., Dai, F., Gordin, M.L., Yu, Z.X., Gao, Y., Song, J.X. and Wang, D.H. (2016) Functional Organosulfide Electrolyte Promotes an Alternate Reaction Pathway to Achieve High Performance in Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 4231-4235. <https://doi.org/10.1002/anie.201511830>
- [19] Zhang, X.Y., Chen, K., Sun, Z.H., Hu, G.J., Xiao, R., Cheng, H.M. and Li, F. (2020) Structure-Related Electrochemical Performance of Organosulfur Compounds for Lithium-Sulfur Batteries. *Energy & Environmental Science*, **13**, 1076-1095. <https://doi.org/10.1039/C9EE03848E>
- [20] Bhargav, A., Bell, M.E., Cui, Y. and Fu, Y.Z. (2018) Polyphenylene Tetrasulfide as an Inherently Flexible Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 5859-5864. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01350>
- [21] Hu, G.J., Sun, Z.H., Shi, C., Fang, R.P., Chen, J., Hou, P.X., Liu, C., Cheng, H.M. and Li, F. (2017) A Sulfur-Rich Copolymer@CNT Hybrid Cathode with Dual-Confinement of Polysulfides for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1603835. <https://doi.org/10.1002/adma.201603835>
- [22] Kim, H., Lee, J., Ahn, H., Kim, O. and Park, M.J. (2015) Synthesis of Three-Dimensionally Interconnected Sulfur-Rich Polymers for Cathode Materials of High-Rate Lithium-Sulfur Batteries. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7278. <https://doi.org/10.1038/ncomms8278>
- [23] Zhou, H., Yu, F.Q., Wei, M., Su, Y.L., Ma, Y.C., Wang, D.J. and Shen, Q. (2019) Substituting Copolymeric poly(Alkyltetrasulfide) for Elemental Sulfur to Diminish the Shuttling Effect of Modified Intermediate Polysulfides for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Communications*, **55**, 3729-3732. <https://doi.org/10.1039/C8CC09972C>
- [24] Sun, Z.J., Xiao, M., Wang, S.J., Han, D.M., Song, S.Q., Chen, G.H. and Meng, Y.Z. (2014) Sulfur-Rich Polymeric Materials with Semi-Interpenetrating Network Structure as a Novel Lithium-Sulfur Cathode. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 9280-9286. <https://doi.org/10.1039/c4ta00779d>
- [25] Chang, C.H. and Manthiram, A. (2018) Covalently Grafted Polysulfur-Graphene Nanocomposites for Ultrahigh Sulfur-Loading Lithium-Polysulfur Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 72-77. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01031>
- [26] Je, S.H., Hwang, T.H., Talapaneni, S.N., Buyukcakir, O., Kim, H.J., Yu, J.S., Woo, S.G., Jang, M.C., Son, B.K., Coskun, A. and Choi, J.W. (2016) Rational Sulfur Cathode Design for Lithium-Sulfur Batteries: Sulfur-Embedded Benzoxazine polymers. *ACS Energy Letters*, **1**, 566-572. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00245>
- [27] Oschmann, B., Park, J., Kim, C., Char, K., Sung, Y.E. and Zentel, R. (2015) Copolymerization of Polythiophene and Sulfur to Improve the Electrochemical Performance in Lithium-Sulfur Batteries. *Chemistry of Materials*, **27**, 7011-7017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02317>
- [28] Zeng, S.B., Li, L.G., Xie, L.H., Zhao, D.K., Wang, N. and Chen, S.W. (2017) Conducting Polymers Crosslinked with Sulfur as Cathode Materials for High-Rate, Ultralong-Life Lithium-Sulfur Batteries. *ChemSusChem*, **10**, 3378-3386. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700913>
- [29] Zeng, S.B., Li, L.G., Zhao, D.K., Liu, J., Niu, W.H., Wang, N. and Chen, S.W. (2017) Polymer-Capped Sulfur Copolymers as Lithium-Sulfur Battery Cathode: Enhanced Performance by Combined Contributions of Physical and Chemical Confinements. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 2495-2503. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09543>
- [30] Xu, F., Yang, S.H., Jiang, G.S., Ye, Q., Wei, B.Q. and Wang, H.Q. (2017) Fluorinated, Sulfur-Rich, Covalent Triazine

- Frameworks for Enhanced Confinement of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 37731-37738. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10991>
- [31] Dirlam, P.T., Simmonds, A.G., Kleine, T.S., Nguyen, N.A., Anderson, L.E., Klever, A.O., Florian, A., Costanzo, P.J., Theato, P., Mackay, M.E., Glass, R.S., Char, K. and Pyun, J. (2015) Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur with 1,4-diphenylbutadiyne for Cathode Materials in Li-S Batteries. *RSC Advances*, **5**, 24718-24722. <https://doi.org/10.1039/C5RA01188D>
- [32] Je, S.H., Kim, H.J., Kim, J., Choi, J.W. and Coskun, A. (2017) Perfluoroaryl-Elemental Sulfur SNAr Chemistry in Covalent Triazine Frameworks with High Sulfur Contents for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1703947. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703947>
- [33] Wu, F.X., Chen, S.Q., Srot, V., Huang, Y.Y., Sinha, S.K., Aken, P.A., Maier, J. and Yu, Y. (2018) A Sulfur-Limonene-Based Electrode for Lithium-Sulfur Batteries: High-Performance by Self-Protection. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1706643. <https://doi.org/10.1002/adma.201706643>
- [34] Wang, J., Yang, J., Xie, J. and Xu, N. (2002) A Novel Conductive Polymer-Sulfur Composite Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, **14**, 963-965. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020705\)14:13/14<963::AID-ADMA963>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<963::AID-ADMA963>3.0.CO;2-P)
- [35] Wang, J.L., Yin, L.C., Jia, H., Yu, H.T., He, Y.S., Yang, J. and Monroe, C.W. (2014) Hierarchical Sulfur-Based Cathode Materials with Long Cycle Life for Rechargeable Lithium Batteries. *ChemSusChem*, **7**, 563-569. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300742>
- [36] Liu, Y.G., Wang, W.K., Wang, A.B., Jin, Z.Q., Zhao, H.L. and Yang, Y.S. (2017) A Polysulfide Reduction Accelerator-NiS<sub>2</sub>-Modified Sulfurized Polyacrylonitrile as a High Performance Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 22120-22124. <https://doi.org/10.1039/C7TA04279E>
- [37] Chen, X., Peng, L.F., Wang, L.H., Yang, J.Q., Hao, Z.X., Xiang, J.W., Yuan, K., Huang, Y.H., Shan, B., Yuan, L.X. and Xie, J. (2019) Ether-Compatible Sulfurized Polyacrylonitrile Cathode with Excellent Performance Enabled by Fast Kinetics via Selenium Doping. *Nature Communications*, **10**, Article No. 1021. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08818-6>
- [38] Trevey, J.E., Gilsdorf, J.R., Stoldt, C.R., Lee, S.H. and Liu, P. (2012) Electrochemical Investigation of All-Solid-State Lithium Batteries with a High Capacity Sulfur-Based Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, A1019-A1022. <https://doi.org/10.1149/2.052207jes>
- [39] Xu, Z.X., Yang, J., Qian, J., Zhang, T., Nuli, Y.N., Chen, R.J. and Wang, J.L. (2019) Bicomponent Electrolyte Additive Excelling Fluoroethylene Carbonate for High Performance Si-Based Anodes and Lithiated Si-S Batteries. *Energy Storage Materials*, **20**, 388-394. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.001>
- [40] Wang, L., He, X.M., Sun, W.T., Li, J.J., Gao, J., Tian, G.Y., Wang, J.L. and Fan, S.S. (2013) Organic Polymer Material with a Multi-Electron Process Redox Reaction: Towards Ultra-High Reversible Lithium Storage Capacity. *RSC Advances*, **3**, 3227-3231. <https://doi.org/10.1039/c3ra21187h>
- [41] Wang, W.X., Cao, Z., Elia, G.A., Wu, Y.Q., Wahyudi, W., Hamad, E.A., Emwas, A.H., Cavallo, L., Li, L.J. and Ming, J. (2018) Recognizing the Mechanism of Sulfurized Polyacrylonitrile Cathode Materials for Li-S Batteries and beyond in Al-S Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 2899-2907. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01945>
- [42] Preefer, M.B., Oschmann, B., Hawker, C.J., Seshadri, R. and Wudl, F. (2017) High Sulfur Content Material with Stable Cycling in Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 15118-15122. <https://doi.org/10.1002/anie.201708746>
- [43] Gomez, I., Leonet, O., Blazquez, J.A., Grande, H.J. and Mecerreyes, D. (2018) Poly(Anthraquinonyl Sulfides): High Capacity Redox Polymers for Energy Storage. *ACS Macro Letters*, **7**, 419-424. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00154>
- [44] Zhu, X.Y., Zhang, F., Zhang, L., Zhang, L.Y., Song, Y.Z., Jiang, T., Sayed, S., Lu, C., Wang, X.G., Sun, J.Y. and Liu, Z.F. (2018) A Highly Stretchable Cross-Linked Polyacrylamide Hydrogel as an Effective Binder for Silicon and Sulfur Electrodes toward Durable Lithium-Ion Storage. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1705015. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705015>
- [45] Yuan, H., Huang, J.Q., Peng, H.J., Titirici, M.M., Xiang, R., Chen, R.J., Liu, Q.B. and Zhang, Q. (2018) A Review of Functional Binders in Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1802107. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802107>
- [46] Pang, Q., Liang, X., Kwok, C.Y., Kulisch, J. and Nazar, L.F. (2017) A Comprehensive Approach toward Stable Lithium-Sulfur Batteries with High Volumetric Energy Density. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601630. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601630>
- [47] Liu, J., Galpaya, D.G.D., Yan, L.J., Sun, M.H., Lin, Z., Yan, C., Liang, C.D. and Zhang, S.Q. (2017) Exploiting a Robust Biopolymer Network Binder for an Ultrahigh-Areal-Capacity Li-S Battery. *Energy & Environmental Science*, **10**,

- 750-755. <https://doi.org/10.1039/C6EE03033E>
- [48] Bhattacharya, P., Nandasiri, M.I., Lv, D.P., Schwarz, A.M., Darsell, J.T., Henderson, W.A., Tomalia, D.A., Liu, J., Zhang, J.G. and Xiao, J. (2016) Polyamidoamine Dendrimer-Based Binders for High-Loading Lithium-Sulfur Battery Cathodes. *Nano Energy*, **19**, 176-186. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.012>
- [49] Milroy, C. and Manthiram, A. (2016) An Elastic, Conductive, Electroactive Nanocomposite Binder for Flexible Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, **28**, 9744-9751. <https://doi.org/10.1002/adma.201601665>
- [50] Li, G.C., Li, G.R., Ye, S.H. and Gao, X.P. (2012) A Polyaniline-Coated Sulfur/Carbon Composite with an Enhanced High-Rate Capability as a Cathode Material for Lithium/Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **2**, 1238-1245. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200017>
- [51] Gao, H., Lu, Q., Yao, Y.J., Wang, X.H. and Wang, F.S. (2017) Significantly Raising the Cell Performance of Lithium Sulfur Battery via the Multifunctional Polyaniline Binder. *Electrochimica Acta*, **232**, 414-421. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.160>
- [52] Li, W.Y., Zhang, Q.F., Zheng, G.Y., Seh, Z.W., Yao, H.B. and Cui, Y. (2013) Understanding the Role of Different Conductive Polymers in Improving the Nanostructured Sulfur Cathode Performance. *Nano Letters*, **13**, 5534-5540. <https://doi.org/10.1021/nl403130h>
- [53] Wang, Z.H., Chen, Y.L., Battaglia, V. and Liu, G. (2014) Improving the Performance of Lithium-Sulfur Batteries Using Conductive Polymer and Micrometric Sulfur Powder. *Journal of Materials Research*, **29**, 1027-1033. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.85>
- [54] Ai, G., Dai, Y.L., Ye, Y.F., Mao, W.F., Wang, Z.H., Zhao, H., Chen, Y.L., Zhu, J.F., Fu, Y.B., Battaglia, V., Guo, J.H., Srinivasan, V. and Liu, G. (2015) Investigation of Surface Effects through the Application of the Functional Binders in Lithium Sulfur Batteries. *Nano Energy*, **16**, 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.036>
- [55] Xu, G.Y., Yan, Q.B., Kushima, A., Zhang, X.G., Pan, J. and Li, J. (2017) Conductive Graphene Oxide-Polyacrylic Acid (GOPAA) Binder for Lithium-Sulfur Battery. *Nano Energy*, **31**, 568-574. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.002>
- [56] Zhong, Y.J., Liu, Z., Zheng, X., Luo, S.L., Yuan, N.Y. and Ding, J.N. (2016) Rate Performance Enhanced Li/S Batteries with a Li Ion Conductive Gel-Binder. *Solid State Ionics*, **289**, 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.005>
- [57] Schneider, H., Garsuch, A., Panchenko, A., Gronwald, O., Janssen, N. and Novák, P. (2012) Influence of Different Electrode Compositions and Binder Materials on the Performance of Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **205**, 420-425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.061>
- [58] Li, G.R., Cai, W.L., Liu, B.H. and Li, Z.P. (2015) A Multi-Functional Binder with Lithium Ion Conductive Polymer and Polysulfide Absorbents to Improve Cycleability of Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **294**, 187-192. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.083>
- [59] Lacey, M.J., Jeschull, F., Edström, K. and Brandell, D. (2013) Why PEO as a Binder or Polymer Coating Increases Capacity in the Li-S System. *Chemical Communications*, **49**, 8531-8533. <https://doi.org/10.1039/c3cc44772c>
- [60] Nakazawa, T., Ikoma, A., Kido, R., Ueno, K., Dokko, K. and Watanabe, M. (2016) Effects of Compatibility of Polymer Binders with Solvate Ionic Liquid Electrolytes on Discharge and Charge Reactions of Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **307**, 746-752. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.045>
- [61] Chen, J.Z., Henderson, W.A., Pan, H.L., Perdue, B.R., Cao, R.G., Hu, J.Z., Wan, C., Han, K.S., Mueller, K.T., Zhang, J.G., Shao, Y.Y. and Liu, J. (2017) Improving Lithium-Sulfur Battery Performance under Lean Electrolyte through Nanoscale Confinement in Soft Swellable Gels. *Nano Letters*, **17**, 3061-3067. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00417>
- [62] Seh, Z.W., Zhang, Q.F., Li, W.Y., Zheng, G.Y., Yao, H.B. and Cui, Y. (2013) Stable Cycling of Lithium Sulfide Cathodes through Strong Affinity with a Bifunctional Binder. *Chemical Science*, **4**, 3673-3677. <https://doi.org/10.1039/c3sc51476e>
- [63] Zhang, S.S., Tran, D.T. and Zhang, Z.C. (2014) Poly(Acrylic Acid) Gel as a Polysulfide Blocking Layer for High-Performance Lithium/Sulfur Battery. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 18288-18292. <https://doi.org/10.1039/C4TA04417G>
- [64] Peled, E., Goor, M., Schektman, I., Mukra, T., Shoval, Y. and Golodnitsky, D. (2016) The Effect of Binders on the Performance and Degradation of the lithium/Sulfur Battery Assembled in the Discharged State. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A5001-A5007. <https://doi.org/10.1149/2.0161701jes>
- [65] Chen, W., Qian, T., Xiong, J., Xu, N., Liu, X.J., Liu, J., Zhou, J.Q., Shen, X.W., Yang, T.Z., Chen, Y. and Yan, C.L. (2017) A New Type of Multifunctional Polar Binder: Toward Practical Application of High Energy Lithium Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605160. <https://doi.org/10.1002/adma.201605160>
- [66] Ma, L., Zhuang, H.L., Wei, S.Y., Hendrickson, K.E., Kim, M.S., Cohn, G., Hennig, R.G. and Archer, L.A. (2016) Enhanced Li-S Batteries Using Amine-Functionalized Carbon Nanotubes in the Cathode. *ACS Nano*, **10**, 1050-1059.

- 
- <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06373>
- [67] Ling, M., Zhang, L., Zheng, T.Y., Feng, J., Guo, J.H., Mai, L.Q. and Liu, G. (2017) Nucleophilic Substitution between Polysulfides and Binders Unexpectedly Stabilizing lithium Sulfur Battery. *Nano Energy*, **38**, 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.020>
- [68] Wang, H.L., Ling, M., Bai, Y., Chen, S., Yuan, Y.X., Liu, G., Wu, C. and Wu, F. (2018) Cationic Polymer Binder Inhibit Shuttle Effects through Electrostatic Confinement in Lithium Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 6959-6966. <https://doi.org/10.1039/C7TA10239A>
- [69] Zeng, F.L., Wang, W.K., Wang, A.B., Yuan, K.G., Jin, Z.Q. and Yang, Y.S. (2015) Multidimensional Polycation  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer as an Effective Aqueous Binder for High Sulfur Loading Cathode in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 26257-26265. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08537>
- [70] Su, H.P., Fu, C.Y., Zhao, Y.F., Long, D.H., Ling, L.C., Wong, B.M., Lu, J. and Guo, J.C. (2017) Polycation Binders: An Effective Approach toward Lithium Polysulfide Sequestration in Li-S Batteries. *ACS Energy Letters*, **2**, 2591-2597. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08537>
- [71] Li, L.J., Pascal, T.A., Connell, J.G., Fan, F.Y., Meckler, S.M., Ma, L., Chiang, Y.M., Prendergast, D. and Helms, B.A. (2017) Molecular Understanding of Polyelectrolyte Binders That Actively Regulate Ion Transport in Sulfur Cathodes. *Nature Communications*, **8**, Article No. 2277. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>