



# 高负载硫正极功能性黏结剂研究进展

张力<sup>1,2\*†</sup>, Rashid Arif<sup>1,2†</sup>, 李莎<sup>3,4</sup>, 张桥保<sup>3,4</sup>, 晏成林<sup>1,2\*</sup>

1. 苏州大学能源学院, 苏州 215006;
2. 苏州大学, 江苏省先进碳材料与可穿戴能源技术重点实验室, 苏州 215006;
3. 厦门大学材料学院, 厦门 361005;
4. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

† 同等贡献

\* 联系人, E-mail: zhangli81@suda.edu.cn; c.yan@suda.edu.cn

2019-08-30 收稿, 2019-10-08 修回, 2019-10-09 接受, 2019-10-11 网络版发表

国家自然科学基金(21875155, 51872193, 51675275)资助

**摘要** 锂硫电池是高能量密度二次电池的重要体系. 但硫材料固有的绝缘属性以及硫正极在电化学循环中特殊的“固-液-固”反应历程, 易导致材料利用率低、极化严重、溶解性多硫化锂“穿梭”以及剧烈体积变化等负面影响, 造成高负载硫正极性能发挥和稳定循环的极大困难. 近年来, 作为非活性组分的黏结剂在锂硫电池中被赋予了丰富的功能, 如有效捕捉溶解性多硫化锂以及维持电极/导电结构长期循环稳定性等, 极大地推动了高负载硫正极的发展. 本文从高负载硫正极用黏结剂的关键作用、研究现状、作用机制原位解析、现存挑战以及未来发展方向等方面, 重点归纳和阐述近年来高负载硫正极用功能性黏结剂的重要研究进展.

**关键词** 锂硫电池, 高负载硫正极, 功能性黏结剂, 体积效用, 穿梭效应, 原位表征

锂硫二次电池是基于单质硫正极和金属锂负极的两电子反应电化学体系, 在原理上突破了传统的锂离子反应机制(beyond Li-ion), 理论能量密度高达2600 Wh kg<sup>-1</sup>. 且具有成本低、原料来源丰富和环境友好等优点, 是近年来高比能动力电池领域中的研究热点和亟待突破的重点体系, 极具应用前景<sup>[1~3]</sup>. 然而, 锂硫电池在面向实际应用时仍存在活性物质利用率低、循环和倍率性能不理想等关键应用瓶颈问题. 这主要归因于硫正极材料两个独特的本征属性: 首先, 单质硫固有的电子绝缘性( $5 \times 10^{-30}$  S cm<sup>-1</sup>, 25°C)使其表现出电化学惰性, 并严重制约活性材料利用率、负载量和倍率性能<sup>[1~4]</sup>; 更为关键的是, 硫正极在电化学循环过程中遵循特殊的“固-液-固”反应机制, 即反应过程中产生可溶于电解液的中间产物, 这不仅造成锂硫电池体系反应

的高度复杂性, 并将产生一系列严重制约其电化学性能稳定发挥的负面因素(图1)<sup>[1~6]</sup>.

与在电化学循环(锂化/去锂化)中始终保持固相的常规电极材料(如石墨、磷酸铁锂等)不同, 硫正极在放电过程中的中间产物长链多硫化锂Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>(4 ≤ x ≤ 8)在电解液中具有很高的溶解性. 并在较宽的电位窗口内保持溶解状态直至放电最后阶段才进一步发生电化学沉积, 形成固态产物Li<sub>2</sub>S(或Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>). 因此, 这种两端沉积、中间溶解的“固-液-固”电化学反应历程极易导致“穿梭”效应和活性物质的流失, 同时对金属锂负极的界面结构和工作状态造成破坏<sup>[1~9]</sup>. 更为严重的是, 液相中间产物的形成以及反应两端固态物种(单质硫和Li<sub>2</sub>S)在密度方面的差异, 将导致电极反复经历“镂空”(void structure)和膨胀状态(~79.2%)下的剧烈结构变化,

引用格式: 张力, Arif R, 李莎, 等. 高负载硫正极功能性黏结剂研究进展. 科学通报, 2019, 64: 3285–3296

Zhang L, Arif R, Li S, et al. Advances of the functional binders for high-loading sulfur cathodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 3285–3296, doi: 10.1360/TB-2019-0455



图1 (网络版彩色) 硫正极特殊的“固-液-固”电化学反应历程对锂硫电池电化学性能造成的系列负面影响及其相互关联

Figure 1 (Color online) The special “solid-liquid-solid” reaction route of sulfur cathodes and its effect on the electrochemical performance of Li-S batteries

造成电极结构和导电环境的严重衰变。此外，放电终产物 $\text{Li}_2\text{S}$ 电子导电性比单质硫更低，因而在充电过程中的可逆性较差，其在电极表面的覆盖还将导致严重极化，进一步降低了电极的反应活性<sup>[1-5,7-9]</sup>。以上各负面因素的相互作用和协同积累(图1)，严重制约了硫正极材料的性能发挥，尤其是倍率和长期循环性能。上述因素还将伴随硫正极中硫负载量的增加而进一步显著加剧，造成高负载锂硫电池在制备上的极大难度，成为制约其作为实际电池体系的关键瓶颈<sup>[1-4]</sup>。

近年来，人们针对硫材料电子绝缘性和硫正极“固-液-固”反应机制这两个固有瓶颈问题，从电极材料、电解液、金属锂负极以及电极/电池结构改性等方面入手开展了大量基础研究工作。主要包括：实现硫电极材料的高负载量和高活性物质利用率协同；缓解和抑制多硫化物的溶解和穿梭；改善锂负极的安全性能；提升电池的可逆放电容量和循环寿命；原位解析锂硫电池的电化学反应历程和失效机制等<sup>[1-6]</sup>。从技术手段视角来看，高负载锂硫电池的性能优化策略可概括为以下5个方面：(1) 引入可通过物理吸附或化学键合作用约束多硫化物溶解和扩散的宿主材料(碳纳米管/纤维、介孔/微孔碳、石墨烯/氧化石墨烯、导电聚合物、金属及非金属氧化物及由上述材料衍生的中空和核壳结构等)，与硫通过热熔或沉积等手段有效结合为复合正极材料<sup>[1-3]</sup>；(2) 从电池结构改性角度出发，在电池内部正极与隔膜之间增加可抑制多硫化物扩散的功能化隔层，

提高锂硫电池的放电比容量和长循环稳定性<sup>[4-6]</sup>；(3) 通过对金属锂负极的原位/非原位保护，避免多硫化物与金属表面的直接接触和反应，并抑制锂枝晶的生长<sup>[7,8]</sup>；(4) 通过自组装等方法，制备具有纳米精细结构的微米级二次颗粒，减少电解液和导电添加剂使用量，提高体积能量密度和压实密度<sup>[1-6]</sup>；(5) 优化有机液态电解液的组成以及开发全固态的聚合物锂离子导体或无机快离子导体<sup>[9-15]</sup>。

需要强调的是，上述策略中涉及的复合正极材料以及微米级二次颗粒材料的制备是在电极活性材料层面的优化，可视为制备高性能硫正极的先决条件；其在实际电池体系中应用时，还需要与适量黏结剂、导电剂及溶剂混合为电极浆料，并涂敷于集流体上制备为多孔电极。而在硫多孔电极性能优化层面(即面向实际应用的层面)，尤其是高负载硫正极优化时，作为非活性组分的黏结剂的合理选择和使用将起到至为关键的决定性作用<sup>[1-4,9,10]</sup>。

近年来，人们在硫正极用黏结剂的研究领域开展了大量创新工作，极大地推动了高负载硫正极的发展。本文将以其特殊的视角，从高负载硫正极用黏结剂的关键作用、研究现状、作用机制解析、现存挑战以及未来发展方向等5个方面，重点归纳和阐述近年来高负载硫正极用功能黏结剂的重要研究进展。

## 1 功能性黏结剂在高负载硫正极中的关键作用概述

在传统多孔电极中，黏结剂的基础功能是将活性材料与导电剂紧密黏合，并牢固附着于集流体上形成一体化的多孔膜片<sup>[9]</sup>。此外，由黏结剂和导电剂共同构建的导电网络，以及电解液的高效渗透，是活性材料电化学性能得以稳定发挥的关键保障<sup>[7,10]</sup>。近10年来，人们极大地拓展了黏结剂的功能内涵，并首先在硅基负极材料中进行应用。主要是利用各类具有高机械强度、高柔韧性或具有“自愈合”功能的黏结剂，克服硅负极在循环过程中剧烈体积效应的负面影响，从而显著改善硅负极的循环稳定性。功能性黏结剂在硅负极中的成功应用为各类电极材料的性能优化起到了良好的启发和示范作用<sup>[9,10]</sup>，因而被迅速地借鉴和应用于高性能硫正极的制备中。

鉴于锂硫电池与硅基负极完全不同的反应机理，适用于高负载硫正极的功能性黏结剂的关键作用可概括地归纳为以下三方面<sup>[1-4,11-18]</sup>。

(1) 从硫正极材料独特的“固-液-固”反应机制来看,其在溶解性多硫化锂产生时形成的“镂空”结构以及在 $\text{Li}_2\text{S}$ 终产物沉积时的体积膨胀,将对电极结构整体性造成持续性剧烈冲击.因此,选择高性能黏结剂,并与导电剂构成高强度且具有一定柔韧度的导电骨架,维持硫正极材料微观导电环境的长期稳定性,是提升锂硫电池循环寿命的重要保证.

(2) 从辅助抑制多硫化锂溶解和扩散的需求来看,尽管高性能宿主材料可有效约束多硫化锂的扩散,但因吸附的“距离敏感性”,难以实现彻底的抑制.因此,选择对溶解性多硫化锂具有物理或化学吸附作用的功能性黏结剂,可进一步降低多硫化锂“穿梭”效应的影响,有助于电极结构的长期稳定保持.

(3) 从构建高负载锂-硫电池角度来看,鉴于硫材料电子绝缘性和硫正极“固-液-固”反应机制这两个本征特性,高负载硫多孔电极因厚度显著增加,在工况状态下将面临更剧烈的结构变化和更严重的极化状况.此时,高强度/柔韧性黏结剂在维持电极结构和导电环境稳定性方面将发挥更为关键的作用,成为高负载锂硫电池正常工作的重要决定因素.

综上,功能性黏结剂在高负载硫正极的关键作用可概括为提高极片的机械强度、柔韧性以及辅助抑制溶解性多硫化锂穿梭等.当然,近年来也有具有良好电子导电性黏结剂应用于锂硫电池的报道,旨在改善硫正极的欧姆极化,但这类黏结剂的研究相对较少,尤其是在高负载硫正极的研究中更为少见.

## 2 高负载锂硫电池用功能黏结剂的重要研究进展

尽管锂硫电池具有极高的理论能量密度,但其实际能量密度的发挥和提升依然面临极大的挑战.例如,要实现锂硫软包电池单体比能量 $350 \text{ Wh kg}^{-1}$ 的目标,清华大学张强研究组<sup>[2]</sup>结合理论计算和实验探索,指出硫正极方面的参数设计应基本满足以下四方面:(1) 硫含量占正极总质量的75%以上;(2) 硫的利用率达到70%,或可逆比容量不低于 $900 \text{ mAh g}^{-1}$ (以正极总体质量计算);(3) 单面涂敷面密度不低于 $5 \text{ mg cm}^{-2}$ (按硫质量计算);(4) 电解液/硫(E/S ratio)质量比小于3或5.基于上述标准,我们将近年来锂硫电池黏结剂的重要进展进行了细致归纳和总结,并列于表1.根据黏结剂的组分和功能,把硫正极黏结剂进一步细分为4种主要类型,并逐一进行阐述<sup>[11-35]</sup>.

### 2.1 单一组分黏结剂

单一组分黏结剂是当前锂硫电池黏结剂中使用最为广泛的类型,且以线性黏结剂为主<sup>[9]</sup>.单一组分黏结剂种类丰富,具有不同的结构和官能团,因此物理/化学性质差异显著.值得注意的是,研究者最常用的单一组分黏结剂,如聚偏氟乙烯(PVDF)、海藻酸钠、LA132等<sup>[9,10]</sup>,在硫正极未采取其他优化措施的情况下,均未见高负载硫正极的相关报道.通过对表1中硫负载量超过 $2 \text{ mg cm}^{-2}$ 正极所用单一组分黏结剂组分进行剖析,发现这类黏结剂均具有强极性(pola)官能团.如王安邦研究组<sup>[19]</sup>使用含有季铵阳离子官能团的聚阳离子 $\beta$ -环糊精聚合物(polycation  $\beta$ -cyclodextrin polymer,  $\beta$ -CDp- $\text{N}^+$ )黏结剂,能够强烈吸附多硫化锂分子(图2(a, b)).Bhattacharya等人<sup>[20]</sup>指出聚酰胺胺树状分子(polyamidoamine dendrimer)不但含有大量的酰胺基团,同时具有超支化结构,可提供巨大的吸附界面,进而高效“捕捉”溶解性多硫化锂分子(图2(c)).Zhang<sup>[7]</sup>发现二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物(poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride), AMAC)黏结剂不仅含有酰胺基团和季铵阳离子官能团(图2(d)),而且具有良好的机械性能,可同时具有捕捉多硫化锂和维持极片结构稳定性的双重作用.Liu研究组<sup>[21]</sup>发现聚乙烯亚胺(polyethylenimine, PEI)黏结剂中不仅含有大量的伯胺、仲胺、叔胺等极性基团(图2(e)),而且具有极强的表面吸附能力,可在硫材料表面“锚定”成膜,并高效吸附多硫化锂分子.

类似地,聚[N,N-二甲基-二烯丙基铵二(三氟甲基磺酸酰)亚胺](poly[(N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide])黏结剂(PEB-1)不仅具有优异的离子导电性,同时富含季铵阳离子官能团,因而表现出高负载下的循环稳定性(图2(f))<sup>[22]</sup>;而聚乙烯硫酸钾盐(poly(vinyl sulfate) potassium salt, PVS)和卡拉胶(Carrageenan)黏结剂含有大量-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团,可通过亲核反应被 $\text{Li}_2\text{S}_x^{2-}$ 取代,实现对多硫化锂离子的高效原位“捕捉”(图2(g))<sup>[24]</sup>.可见,包含可对多硫化锂强烈吸附或“捕捉”的官能团,特别是含氮极性基团,是上述单一组分黏结剂成功应用于高负载硫正极的关键原因.

### 2.2 混合型黏结剂

除在多种电极材料中广泛使用的经典混合黏结剂

表 1 锂-硫电池黏结剂的重要进展和分类归纳  
Table 1 Important progress and classification induction of binders for Li-S batteries

单组分黏结剂	黏结剂	文献	硫负载量 (mg cm <sup>-2</sup> )	可逆容量、循环、保持率	黏结剂	文献	硫负载量 (mg cm <sup>-2</sup> )	可逆容量、循环、保持率
	海藻酸钠	[11]	1.5	50圈后508 mAh g <sup>-1</sup> , ~65.4%	Polycation β-cyclodextrin polymer	[19]	5.5	50 mA g <sup>-1</sup> 电流密度, 45圈后可逆容量保持在800 mAh g <sup>-1</sup> 以上
	明胶(gelatin)	[12]	2.0	50圈后626 mAh g <sup>-1</sup> , ~50.7%	polyamidoamine dendrimer-based binders	[20]	最高至4.38	0.2 C, 100圈后容量保持率98%
	聚氧化乙烯(PEO)	[13]	0.3~0.6	50圈后~650 mAh g <sup>-1</sup>	poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (AMAC)	[7]	3.0	0.5 mA cm <sup>-2</sup> , 100圈后可逆容量保持在652 mAh g <sup>-1</sup> 以上
	聚丙烯酸(PAA)+FEC	[14]	3.0	100圈后1500 mAh g <sup>-1</sup> , ~98.5%	polyethylenimine(PEI)	[21]	8.6	0.05 C, 50圈后744.2 mAh g <sup>-1</sup> , ~66%
	LA132(-[R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CN)] <sub>n</sub> )	[15]	2.0	100圈后470 mAh g <sup>-1</sup> , ~52.1%	poly[(N,N-diallyl)-N,N-dimethylammonium] bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	[22]	最高至8.1	0.2 C, 100圈后5.42 mAh cm <sup>-2</sup> , ~66.7%
	poly(ether ether ketone) (SPEEK)	[16]	~1.7	300圈后552.6 mAh g <sup>-1</sup>	γ-polyglutamic acid	[23]	2.21	0.5 C, 200圈后659 mAh g <sup>-1</sup>
	磺化聚苯乙烯(SPS)	[17]	~2.1	200 mA g <sup>-1</sup> 电流密度下, 100圈后保持74.4%	poly(vinyl sulfate) potassium salt (PVS) 或卡拉胶(carrageenan)	[24]	最高至17.0	17.0 mg cm <sup>-2</sup> 负载下, 0.01 C, 可逆容量稳定在940 mAh g <sup>-1</sup>
	聚苯胺(polyaniline)	[18]	1.0~1.4	610 mA g <sup>-1</sup> 电流密度, 100圈后375 mAh g <sup>-1</sup> , 51.7%	阿拉伯树胶gum arabic(GA)	[25]	~1.0	0.2 C, 500圈后841 mAh g <sup>-1</sup> , ~72.7%
混合型黏结剂	PEO:PVP=4:1	[27]	最高至5.26	2~5.26 mg cm <sup>-2</sup> 硫负载样品, 0.1 C, 50圈后容量均良好保持在800~900 mAh g <sup>-1</sup>	瓜儿豆胶(guar gum, GG)	[26]	0.6~0.7	1 C, 400圈循环容量可稳定保持
	nano SiO <sub>2</sub> -impregnated polymer blend	[28]	共计2.0	1 C, 300圈后809 mAh g <sup>-1</sup> , ~76%	聚吡咯+聚氨基甲酸酯(PPy+PU)	[29]	最高至4.6	C/3, 3.2 mg cm <sup>-2</sup> 硫负载样品100圈后容量保持在1000 mAh g <sup>-1</sup> 以上
交联型黏结剂	羧甲基纤维素钠/柠檬酸交联体系(CMC/CA)	[30]	最高至14.9	5.2 mg cm <sup>-2</sup> , 1.0 mA cm <sup>-2</sup> 电流下, 80圈可逆容量稳定保持	AFG binder by copolymerization of PEI with HDI	[32]	最高至8.0	3 mg cm <sup>-2</sup> , 0.5 C, 200圈后526 mAh g <sup>-1</sup> ~76% 8 mg cm <sup>-2</sup> , 0.1 C, 50圈后825 mAh g <sup>-1</sup> ~83.5%
	cross-linked polyacrylamide hydrogel binder	[31]	最高至4.0	0.1 C, 50圈后可逆容量可稳定保持在800 mAh g <sup>-1</sup>	guar gum/xanthan gum交联体系(GG/XG)	[33]	最高至19.8	6.5 mg cm <sup>-2</sup> , 0.8 mA cm <sup>-2</sup> , 90圈后652 mAh g <sup>-1</sup> 11.9 mg cm <sup>-2</sup> , 1.6 mA cm <sup>-2</sup> , 60圈后733 mAh g <sup>-1</sup>
强吸液型膜型	聚多巴胺polydopamine-based "nano-binder"	[34]	2.0	0.5 C, 2500圈后容量保持率为65%	聚多巴胺交联聚丙烯酸(PD/PAA)	[35]	1.0	0.5 A g <sup>-1</sup> , 500圈后可逆容量保持在728 mAh g <sup>-1</sup> 1 A g <sup>-1</sup> , 800圈后可逆容量保持在530 mAh g <sup>-1</sup>

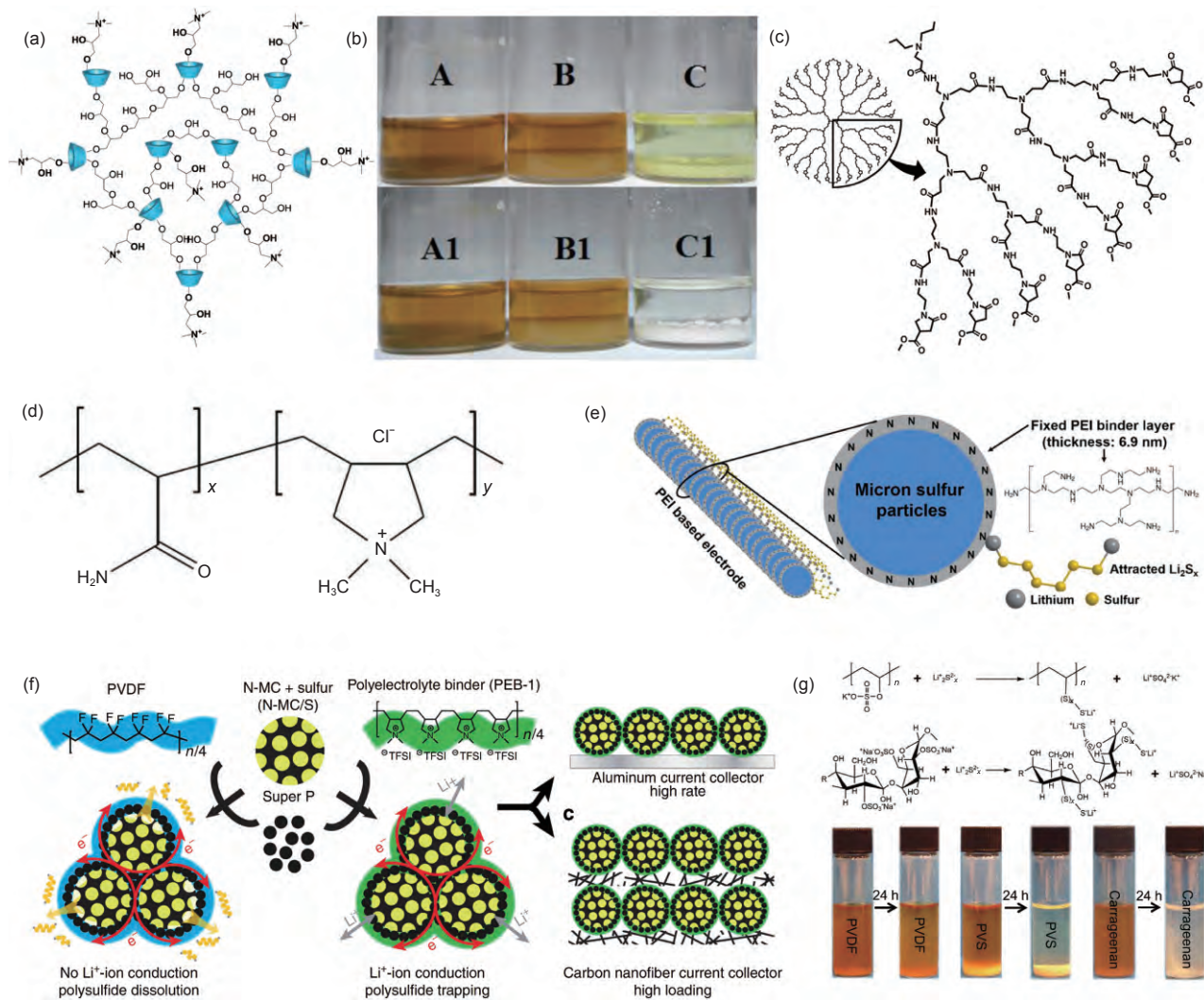


图 2 (网络版彩色) 锂硫电池用单组分黏结剂. (a)  $\beta$ -CDp-N<sup>+</sup> 的分子结构<sup>[19]</sup>; (b) 多硫化锂溶液(A, A1)以及加入PVDF(B, B1)和 $\beta$ -CDp-N<sup>+</sup>(C, C1)后的变化情况<sup>[19]</sup>; (c) 聚酰胺胺树状分子的结构<sup>[20]</sup>; (d) AMAC的分子结构<sup>[7]</sup>; (e) PEI的分子结构和强吸附能力示意图<sup>[21]</sup>; (f) PEB-1的分子结构和作用机理<sup>[22]</sup>; (g) PVS和Carrageenan的分子结构及对多硫化锂吸附能力展示图<sup>[24]</sup>

**Figure 2** (Color online) Single-component binders for Li-S batteries. (a) Molecular structure of  $\beta$ -CDp-N<sup>+</sup><sup>[19]</sup>. (b) Digital images of polysulfide solution before (A, A1) and after adding PVDF (B, B1) and  $\beta$ -CDp-N<sup>+</sup> (C, C1)<sup>[19]</sup>. (c) Molecular structure of polyamidoamine dendrimer<sup>[20]</sup>. (d) AMAC的分子结构<sup>[7]</sup>. (e) Molecular structure of PEI and its strong affinity to polysulfides<sup>[21]</sup>. (f) Molecular structure and working mechanism of PEB-1<sup>[22]</sup>. (g) Molecular structures of PVS and Carrageenan and their affinity to polysulfides<sup>[24]</sup>

体系(羧甲基纤维素钠+丁苯橡胶(CMC+SBR))外, 新型混合黏结剂直到近3年才开始被人们用于锂硫电池体系. 而从表1可以看出, 使用混合黏结剂体系非常有利于高负载硫正极的制备以及优异电化学性能的充分发挥. 以聚氧化乙烯+聚乙烯吡咯烷酮(PEO+PVP)二元混合体系为例, PEO是具有柔韧性和高强度的高分子材料, 可以很好地克服锂硫电池循环过程中的体积变化, 但缺乏对溶解性多硫化锂有效捕捉的官能团; 相反, PVP不仅具有良好的黏结性、增溶性、成膜性以及润

湿性, 还可以提供对多硫化锂强烈吸附的极性官能团. 两者结合不仅具有机械性能上的优势, 还可有效抑制多硫化锂的扩散, 因而表现出高负载下的稳定循环<sup>[27]</sup>. 与之类似, 在聚吡咯+聚氨基甲酸酯(PPy+PU)体系中(图3), 聚氨基甲酸酯不仅可以提供优异的黏结能力、高强度和柔韧性, 还可以提供极性酰胺官能团; 而聚吡咯则作为导电高分子材料, 可有效改善聚氨基甲酸酯的绝缘特性<sup>[29]</sup>. 综上所述, 混合型黏结剂体系能够有机结合不同黏结剂的各自优势, 实现单一组分无法覆盖

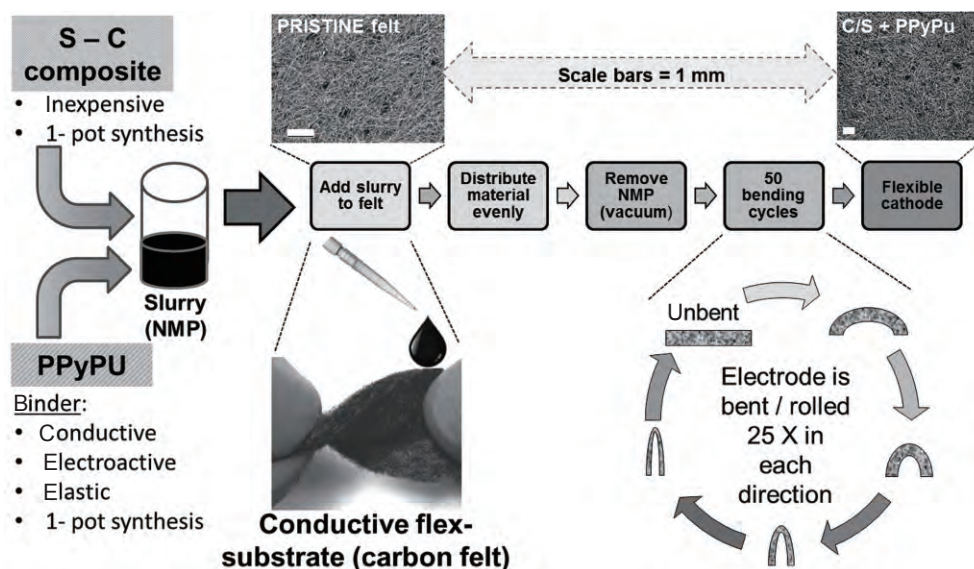


图3 使用PPyPU混合黏结剂的高负载硫磺极片的制备工艺流程<sup>[29]</sup>  
 Figure 3 Preparation process for high-sulfur-loading sulfur cathodes using PPyPU blending binders<sup>[29]</sup>

的功能; 因而可在不增加黏结剂用量的条件下, 针对硫正极的设计需要进行组分调整和优化, 将是未来高负载硫正极黏结剂发展的重要趋势之一。

### 2.3 三维交联型高强度黏结剂

与混合型黏结剂体系类似, 交联型黏结剂(或称为三维网络型、体型)也是近3年来才被应用于锂电池体系。交联型黏结剂可赋予硫正极更好的机械强度和柔韧度, 克服极片在循环过程中剧烈体积变化的负面影响, 维持电极结构和微观导电环境的稳定性, 实现提高硫正极循环性能的目的。从表1可以清楚看出, 采用交联型黏结剂的硫正极均可实现高负载下的稳定循环。目前, 交联黏结剂主要是通过共价成键的方式进行制备: 如Nazar研究组<sup>[30]</sup>提出的羧甲基纤维素钠/柠檬酸(CMC/CA)交联体系, 通过柠檬酸上的羟基基团同时与两条CMC单链上的羧基基团经原位缩合反应形成酯基, 从而构成交联网络(图4(a))。该黏结剂网络具有优良的机械性能, 可辅助制备出平整、无表面缺陷的高负载硫正极极片(图4(b))。张力研究组<sup>[31]</sup>提出了一种基于共价交联聚丙烯酰胺(cross-linked polyacrylamide, c-PAM)的新型三维网络状水性黏结剂(图4(c)), 可赋予硫正极超高的机械强度和柔韧性; 同时该黏结剂富含大量酰胺极性基团, 因而可起到克服硫正极体积变化及有效捕捉溶解性多硫化锂分子的双重功能。与之类似,

本研究组<sup>[32]</sup>发现聚乙烯亚胺/六亚甲基二异氰酸酯(polyethylenimine/hexamethylene diisocyanate, PEI/HDI)交联黏结剂不仅表现出优异的抗拉伸强度, 并能充分发挥PEI中丰富-NH<sub>2</sub>基团对多硫化锂分子的强吸附作用(图4(d)), 因而可获得高负载条件下的稳定循环性能。林展研究组<sup>[33]</sup>提出了借助分子间强相互作用构建的瓜尔豆胶/黄原胶(GG/XG)交联网络状水性黏结剂(图4(e)), 其中双螺旋构型的黄原胶具有高黏度和增稠能力, 并具有丰富的羧基官能团; 而瓜尔豆胶也具有强黏度特性, 因此通过GG/XG交联黏结剂制备的硫正极具有优异的硬度和韧性, 可实现高达19.8 mg cm<sup>-2</sup>的硫负载量。综上可见, 交联黏结剂因其高强度、柔韧性和高黏合力等优点, 不仅能够将活性材料、导电剂和集流体牢固结合, 保持电极结构在长循环过程中的稳定性; 还可以引入对多硫化锂具有强吸附作用的极性官能团, 进一步克服硫正极“固-液-固”反应机制的负面影响, 将是未来高负载锂硫电池黏结剂中的核心组分。

### 2.4 强吸附成膜型黏结剂

除上述3种主要类型外, 具有强吸附成膜能力的新型黏结剂也开始引起人们的关注。这类强吸附成膜黏结剂主要包括聚多巴胺(PDA)和PEI, 两者都具有非凡的表面活性; 尤其是PDA几乎可在任何表面黏附成膜, 并可提供丰富的-OH和-NH<sub>2</sub>基团。Polydopamine-based

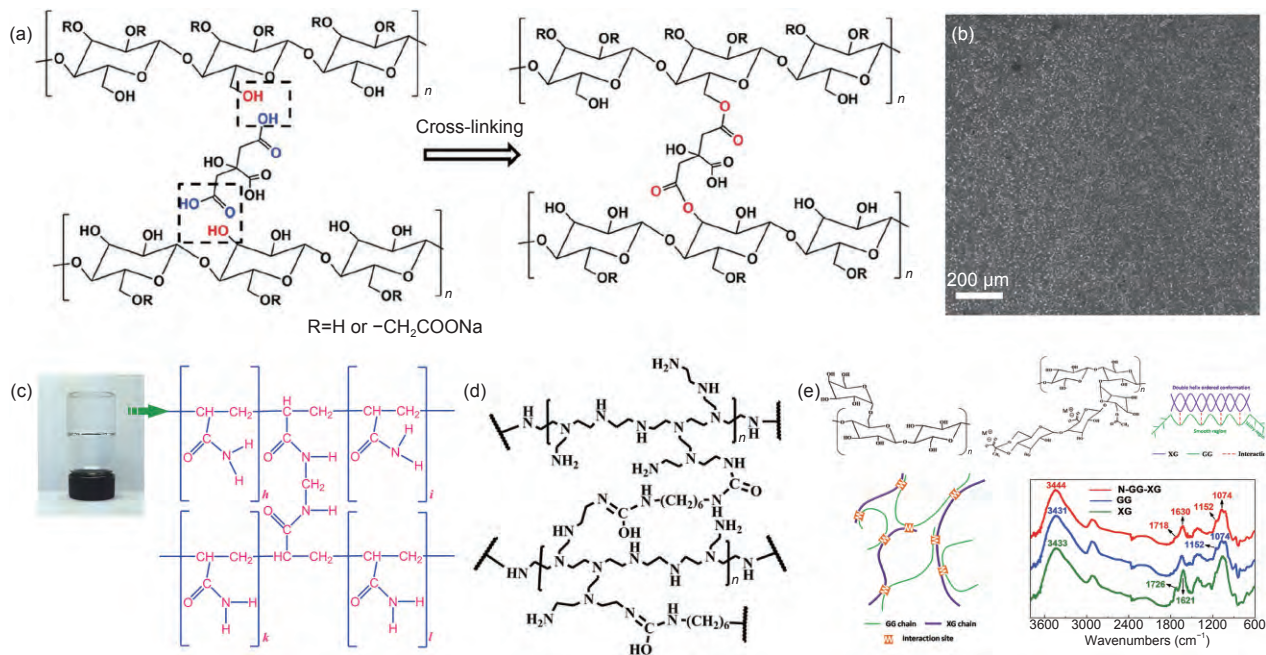


图 4 (网络版彩色) 三维交联型高强度黏结剂。羧甲基纤维素钠/柠檬酸体系交联机理(a)以及由该黏结剂制备得到硫正负极的微观形貌(b)<sup>[30]</sup>; (c) 共价交联聚丙烯酰胺水性黏结剂光学照片及交联机理<sup>[31]</sup>; (d) PEI/HDI体系交联机理<sup>[32]</sup>; (e) 瓜尔豆胶/黄原胶体系交联机理<sup>[33]</sup>  
**Figure 4** (Color online) 3D cross-linked high-strength binders. (a) The cross-linking mechanism of the CMC/CA binder and (b) microscopic morphology of the as-obtained sulfur cathodes<sup>[30]</sup>. (c) The digital image and cross-linking mechanism of the *c*-PAM binder<sup>[31]</sup>. (d) The cross-linking mechanism of the PEI/HDI binder<sup>[32]</sup>. (e) The cross-linking mechanism of the GG/XG binder<sup>[33]</sup>

“nano-binder”即借助这一性质, 将导电碳黑牢固锚定在聚多巴胺包覆的硫颗粒表面(图5(a)), 制备出经2500次循环, 可逆容量保持在65%以上的高性能硫正极<sup>[34]</sup>。此外, 靳健研究组<sup>[35]</sup>将聚丙烯酰胺键合到PDA包覆的硫/石墨

材料表面(图5(b)), 也可实现硫正极800次以上的稳定循环。强吸附成膜型黏结剂克服了长期以来硫材料与高分子聚合物间相互作用弱的不足, 将活性物质与导电网络紧密结合, 形成一体化结构, 因此对提高硫

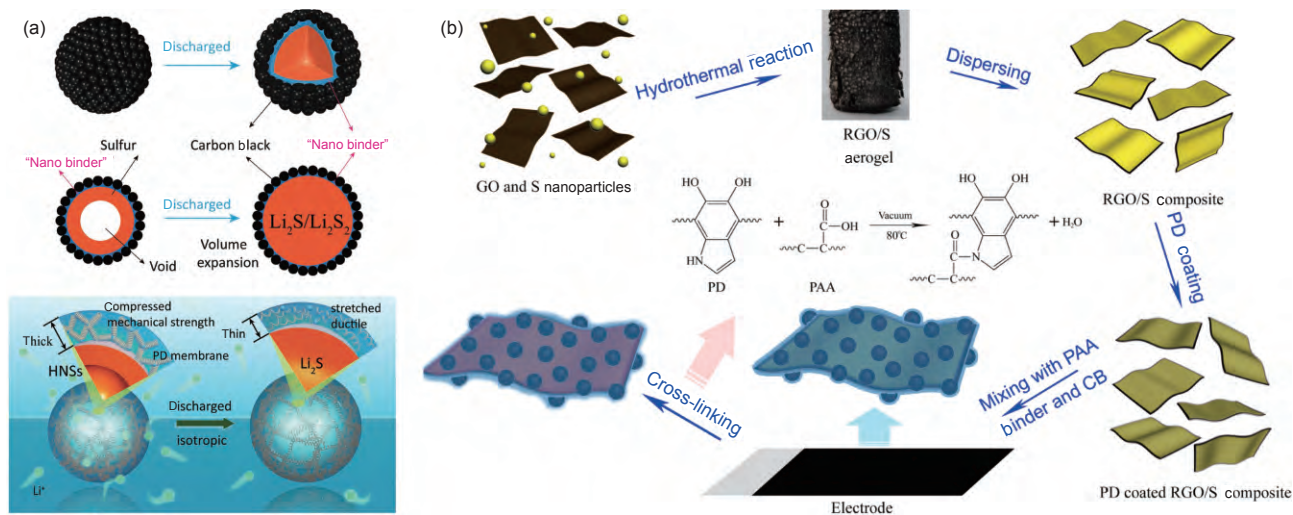


图 5 (网络版彩色) 强吸附成膜型黏结剂。(a) Polydopamine-based “nano-binder”用于高性能硫正极作用机制示意图<sup>[34]</sup>; (b) PDA包覆的硫/石墨烯复合材料的制备示意图以及与聚丙烯酸的进一步键合机制<sup>[35]</sup>  
**Figure 5** (Color online) Film-forming binders with strong adhesion. (a) The working mechanism of the polydopamine-based “nano-binder”<sup>[34]</sup>. (b) Preparation process for the PDA-coated sulfur/graphene composites and further cross-linking with polyacrylic acid binder<sup>[35]</sup>

正极长期循环稳定性具有重要作用, 但该体系还没有高负载的性能报道。

### 3 锂硫电池用功能黏结剂作用机制的力学和原位谱学解析

如前文所述, 硫正极用高性能黏结剂需要具备的两个主要功能是高机械性能以及强多硫化锂捕捉能力, 这两方面特征也因此成为表征功能性黏结剂最重要的指标。

通常情况下, 极片中黏结剂的力学性能由以下三方面因素决定: 黏结剂的几何构型(线状、点状、体式)、三维黏结剂的交联方式和交联度以及黏结剂与电极活性材料间是否存在较强相互作用(如可逆的氢键等)。黏结剂的力学性能测定可以间接地反映其机械性能。例如, 张力研究组<sup>[31]</sup>使用拉力测试仪测定共价交联聚丙烯酰胺水性黏结剂的延展性(含水状态下), 发现

其可被拉伸至自然状态下长度的6倍以上(图6(a)), 显示出极为优异的机械性能。本研究组<sup>[32]</sup>则通过表征干燥的PEI/HDI交联黏结剂的力学性能, 更贴近地反映出黏结剂在极片中可能的力学表现(图6(b))。如图6(b)所示, 干燥状态下的PEI/HDI交联黏结剂可表现出大于70%的优异延展性, 对于克服硫材料在循环过程中的剧烈体积效应、维持极片的力学和导电网络完整性具有重要作用<sup>[32]</sup>。

相较于力学性能, 黏结剂对溶解性多硫化锂分子的吸附能力对抑制其穿梭效应和保持硫正极循环稳定性具有更直接的作用和更重要的意义。因此, 通过各类谱学手段(尤其是原位谱学手段)表征黏结剂对多硫化锂的吸附特性, 进而解析含不同类型黏结剂硫正极的实际电化学反应历程, 对筛选高效黏结剂新体系以及推进高负载、高性能硫正极具有非常重要的意义。例如, Ling等人<sup>[24]</sup>通过原位X射线吸收(XAS)光谱以及紫

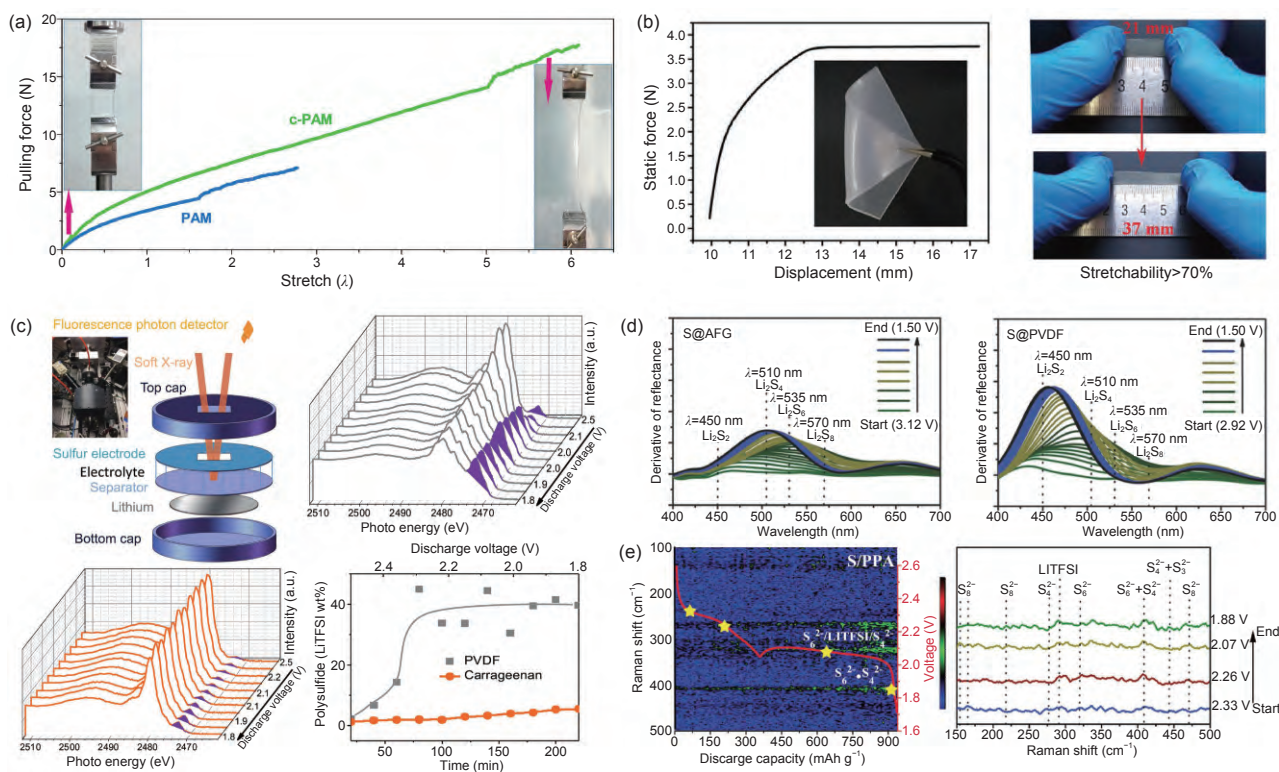


图6 (网络版彩色)黏结剂的力学和原位谱学表征。(a) 交联聚丙烯酰胺水性黏结剂在含水状态下的力学拉伸测试<sup>[31]</sup>; (b) 干燥状态下的PEI/HDI交联黏结剂的机械延展性表征<sup>[32]</sup>; (c) 利用原位XAS对卡拉胶黏结剂捕捉溶解性多硫化锂分子性能的表征<sup>[24]</sup>; (d) PEI/HDI黏结剂多硫化锂捕捉特性的原位UV-vis表征<sup>[32]</sup>; (e) 使用原位微区拉曼技术对具有超支化结构和丰富极性官能团黏结剂多硫化锂捕捉能力的表征<sup>[36]</sup>  
**Figure 6** (Color online) Mechanical and *in situ* spectroscopic characterization of binders for sulfur cathodes. (a) Mechanical stretching test of cross-linked polyacrylamide binders in water-bearing state<sup>[31]</sup>; (b) Mechanical ductility of PEI/HDI cross-linked binder under dry conditions<sup>[32]</sup>; (c) Investigation of the affinity of Carrageenan binder to soluble polysulfides with the aid of *in situ* XAS method<sup>[24]</sup>; (d) Characterization of the affinity of PEI/HDI binder to soluble polysulfides by means of *in situ* UV-vis method<sup>[32]</sup>; (e) Study of the affinity of novel binder with hyperbranched structures and ample polar groups to soluble polysulfides using *in situ* micro-Raman method<sup>[36]</sup>



外-可见(UV-vis)光谱系统地研究了聚乙烯硫酸钾盐(PVS)和卡拉胶黏结剂对多硫化锂的吸附特性,并选择传统黏结剂PVDF作为对比.如图6(c)所示,原位XAS测试清楚地表明卡拉胶能够有效地约束多硫化锂的自由扩散,并使电解液中的多硫化锂浓度始终保持在较低水平,而基于PVDF黏结剂的硫正极在循环中会向电解液中释放大量的多硫化锂.本研究组<sup>[32]</sup>通过原位UV-vis光谱技术,对含有丰富氨基官能团的PEI/HDI黏结剂的多硫化锂捕捉特性进行了深入研究.原位UV-vis测试表明极性的氨基官能团能够与溶解性多硫化锂分子发生快速反应,从而显著抑制多硫化锂的穿梭现象(图6(d))<sup>[32]</sup>.因此,基于PEI/HDI黏结剂的硫正极可在2 C倍率、600次循环后保持91.3%的可逆容量.张力研究组<sup>[31]</sup>则使用原位拉曼技术对交联聚丙烯酰胺黏结剂的多硫化锂捕捉能力进行了细致研究.与之类似,熊杰研究组<sup>[36]</sup>使用原位微区拉曼技术,对一种具有超支化结构的新型黏结剂的多硫化锂捕捉能力进行了详细解析(图6(e)).该超支化黏结剂是通过聚乙二醇二缩水甘油醚和聚乙烯亚胺聚合形成,具有超高的反应界面和丰富的极性官能团,能极大地抑制多硫化锂向电解液本体的扩散.作者通过原位拉曼光谱对这种超支化黏结剂的作用机制进行了深入地阐述.

力学和原位谱学手段分别从宏观机械性能和微观反应机制两方面增进了人们对硫正极用功能性黏结剂作用机理的理解,也因此成为筛选高效黏结剂的重要手段.值得指出的是,目前的原位谱学手段,用于高负载硫正极工况下的反应行为研究的报道还不多见.这主要是由于高负载条件下,硫的利用率低、极化高,难以得到具有说服力的实验结果;但从另一个角度考虑,当高负载硫正极性能得到进一步提升后,原位谱学手段将有望成为其性能提升和机理研究的重要工具.

#### 4 总结和展望

综上所述,近年来,功能性黏结剂在高负载硫正极的制备和性能优化中发挥了重要作用<sup>[37-42]</sup>.总的说来,已被证明有效的黏结剂一般具备以下三方面特征<sup>[43-47]</sup>:(1) 优异的机械性能,包括高强度和良好柔韧性,可保持电极结构和微观导电环境在长循环过程中的稳定性;(2) 优异的黏合能力,可将活性物种与导电剂紧密结合,牢固锚定于集流体上,形成高强度一体化结构,并在长期循环中保持稳定;(3) 丰富的极性基团,可对溶解性多硫化锂分子有效“捕捉”,抑制穿梭效应,

改善循环性能.人们不仅将具有上述特征的黏结剂用于高负载硫正极的制备,也通过力学和原位谱学手段对其机械性能和反应微观机制进行了深入阐述.

黏结剂作为硫正极中的重要组分,目前仍然存在以下问题,需要研究者进一步探索和解决.

(1) 强度型与功能型黏结剂的有效结合和组分优化问题.目前锂硫电池黏结剂的研究仍以单组分黏结剂为主,尤其是具有极性官能团的功能型黏结剂.但这类黏结剂一般不具备优异的机械性能,难以承受硫“固-液-固”反应机制造成的剧烈体积变化,而交联型高强度黏结剂可有效地补足这一“短板”.因此,发展强度型与功能型复合黏结剂将有效克服单组分黏结剂的功能局限性,进一步提高黏结剂的综合性能.而目前针对这类复合黏结剂的报道仍不多见,且对两者的有效结合和组分优化缺乏系统性研究.

(2) 硫与黏结剂间的相互作用和结合状态问题.尽管种类丰富的黏结剂已被应用于硫正极的制备,但人们对硫与黏结剂的键合方式以及黏结剂在硫材料表面的润湿性和结合状态缺乏深入了解.与氧化物和半导体材料不同,硫材料表面缺乏功能性官能团,同时可对硫表面有效改性的物理/化学手段也鲜有报道.硫材料与高分子黏结剂间的弱相互作用(范德华力为主)将造成硫与黏结剂和导电剂构建的导电网络不能有效结合,进而对活性材料利用率和反应可逆性造成影响.因此,筛选和使用对硫具有更强黏附性的黏结剂体系,将有助于硫活性材料表面“微导电环境”的构筑和电化学性能的更好发挥.

(3) 黏结剂“捕获”溶解性多硫化锂分子的可逆性问题.目前用于高负载硫正极的黏结剂一般富含对多硫化锂具有强捕捉能力的极性官能团.但考虑到黏结剂的绝缘属性,被约束在黏结剂分子上的多硫化锂的进一步反应以及可逆性必将受到影响,可能导致锂硫电池可逆容量的渐进式衰减.而当前功能性黏结剂的研究对此问题仍然缺乏必要的理解和探讨,改善黏结剂的电子导电特性将有助于解决该问题.

(4) 高负载硫正极大倍率电化学性能的优化问题.尽管当前借助高性能黏结剂体系已可实现较高硫负载量极片的制备,但由于硫材料和黏结剂的绝缘属性,高负载硫正极一般都只能在小倍率电流下进行循环.因此,从黏结剂角度出发,提高其自身电子导电性,并与导电剂进行组合优化,将对增强高负载硫正极的内在导电性,提高倍率性能起到重要推动作用.

(5) 黏结剂对高负载硫正极电化学实际反应历程影响的原位解析。“固-液-固”反应机制既是造成锂硫电池复杂性的根本原因,也决定了锂硫电池的失效分析和性能优化需要从电极界面反应的原位解析入手,深入理解界面电子/离子输运规律和实际电化学反应历程。近年来,基于电化学+原位光谱的在线表征技术已逐渐被应用于锂硫电池研究,但应用于黏结剂对高负载锂硫电池电化学实际反应历程影响的原位解析报道仍不多见。此外,原位光谱表征手段的空间分辨率以及能量分辨(即谱学分辨率)对于有效解析反应中间产物的分布状况以及精确识别中间反应产物的类别极为重要,而当前最为常见的原位谱学技术如紫外-可见以及拉曼光谱技术在空间和能量分辨率方面仍需要进一步提高。诸如原位增强拉曼光谱等具有更高能量分辨的表征技术可考虑引入锂硫以及黏结剂的未来研究中。

(6) 功能性黏结剂的用量问题。尽管功能性黏结剂

对高负载硫正极的发展起到了重要的推动作用,但不可否认的是,黏结剂在电池体系中属于非活性物种,其用量的控制应该在合理范围内,且越少越好,以确保电池的高能量密度输出。在当前的基础研究中,黏结剂的用量一般为10 wt%(重量百分比)或更高,因此未来研究的一个关键问题是进一步降低黏结剂的用量,将对黏结剂的选择提出更高要求。此外,发展高导电性黏结剂,降低导电剂的使用,也可从另一个角度降低非活性物种的总量,提高活性物质的实际比例。

针对上述问题,未来适用于高负载锂硫电池的功性能黏结剂将面向高强度、复合化、导电化的方向发展,旨在进一步克服体积效应和穿梭效应,同时提高硫材料的利用率,降低极化,以获得在大电流倍率下稳定循环的高负载硫正极。当然最后必须强调,发展高负载硫正极是一项系统工程,高性能黏结剂必须与其他优化策略相互结合,才有望最终推动其商业化的应用。

## 参考文献

- 1 Seh Z W, Sun Y, Zhang Q, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5605–5634
- 2 Peng H J, Huang J Q, Cheng X B, et al. Review on high-loading and high-energy lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700260
- 3 Hu J J, Li G R, Gao X P. Current status, problems and challenges in lithium-sulfur batteries. *J Inorg Mater*, 2013, 28: 1181–1186 [胡菁菁, 李国然, 高学平. 锂/硫电池的研究现状、问题及挑战. *无机材料学报*, 2013, 28: 1181–1186]
- 4 Ai X P, Cao Y L, Yang H X. Simple analysis and possible solution of the unusual interfacial reactions in Li-S batteries (in Chinese). *Electrochemistry*, 2012, 18: 224–228 [艾新平, 曹余良, 杨汉西. 锂-硫二次电池界面反应的特殊性与对策分析. *电化学*, 2012, 18: 224–228]
- 5 Lin Z, Liang C. Lithium-sulfur batteries: From liquid to solid cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 936–958
- 6 Yao Z D, Wei W, Wang J L, et al. Review of sulfur-based cathodes for high performance lithium rechargeable batteries (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2011, 27: 1005–1016 [姚真东, 魏巍, 王久林, 等. 锂硫二次电池正极研究进展. *物理化学学报*, 2011, 27: 1005–1016]
- 7 Zhang S S. Binder based on polyelectrolyte for high capacity density lithium/sulfur battery. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1226–A1229
- 8 Liu X, Huang J Q, Zhang Q, et al. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601759
- 9 Li J T, Wu Z Y, Lu Y Q, et al. Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701185
- 10 Liu X, Zhao H L, Xie J Y, et al. Polymer binder for high capacity electrode of lithium-ion battery (in Chinese). *Progr Chem*, 2013, 25: 1401–1410 [刘欣, 赵海雷, 解晶莹, 等. 锂离子电池高比容量负极黏结剂. *化学进展*, 2013, 25: 1401–1410]
- 11 Bao W Z, Zhang Z A, Gan Y Q, et al. Enhanced cyclability of sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries with Na-alginate as a binder. *J Nat Gas Chem*, 2013, 22: 790–794
- 12 Sun J, Huang Y, Wang W, et al. Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 930–933
- 13 Lacey M J, Jeschull F, Edström K, et al. Why PEO as a binder or polymer coating increases capacity in the Li-S system. *Chem Commun*, 2013, 49: 8531–8533
- 14 Kim H M, Hwang J Y, Aurbach D, et al. Electrochemical properties of sulfurized-polyacrylonitrile cathode for lithium-sulfur batteries: Effect of polyacrylic acid binder and fluoroethylene carbonate additive. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 5331–5337
- 15 Pan J, Xu G, Ding B, et al. Enhanced electrochemical performance of sulfur cathodes with a water-soluble binder. *RSC Adv*, 2015, 5: 13709–13714
- 16 Cheng M, Li L, Chen Y, et al. A functional binder-sulfonated poly(ether ether ketone) for sulfur cathode of Li-S batteries. *RSC Adv*, 2016, 6: 77937–77943
- 17 Cheng M, Liu Y, Guo X, et al. A novel binder-sulfonated polystyrene for the sulfur cathode of Li-S batteries. *Ionics*, 2017, 23: 2251–2258
- 18 Gao H, Lu Q, Yao Y J, et al. Significantly raising the cell performance of lithium sulfur battery via the multifunctional polyaniline binder. *Electrochem Commun*, 2017, 232: 414–421
- 19 Zeng F, Wang W, Wang A, et al. Multidimensional polycation  $\beta$ -cyclodextrin polymer as an effective aqueous binder for high sulfur loading

- cathode in lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 26257–26265
- 20 Bhattacharya P, Nandasiri M I, Lv D, et al. Polyamidoamine dendrimer-based binders for high-loading lithium-sulfur battery cathodes. *Nano Energy*, 2016, 19: 176–186
  - 21 Zhang L, Ling M, Feng J, et al. Effective electrostatic confinement of polysulfides in lithium/sulfur batteries by a functional binder. *Nano Energy*, 2017, 40: 559–565
  - 22 Li L, Pascal T A, Connell J G, et al. Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes. *Nat Commun*, 2017, 8: 2277
  - 23 Qiu T, Shao H, Wang W, et al. Development of a  $\gamma$ -polyglutamic acid binder for cathodes with high mass fraction of sulfur. *RSC Adv*, 2016, 6: 102626–102633
  - 24 Ling M, Zhang L, Zheng T, et al. Nucleophilic substitution between polysulfides and binders unexpectedly stabilizing lithium sulfur battery. *Nano Energy*, 2017, 38: 82–90
  - 25 Li G R, Ling M, Ye Y F, et al. Acacia senegal-inspired bifunctional binder for longevity of lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500878
  - 26 Lu Y Q, Li J T, Peng X X, et al. Achieving high capacity retention in lithium-sulfur batteries with an aqueous binder. *Electrochem Commun*, 2016, 72: 79–82
  - 27 Lacey M J, Österlund V, Bergfelt A, et al. A robust, water-based, functional binder framework for high-energy lithium-sulfur batteries. *ChemSusChem*, 2017, 10: 2758–2766
  - 28 Li G, Cai W, Liu B, et al. A multi functional binder with lithium ion conductive polymer and polysulfide absorbents to improve cycleability of lithium-sulfur batteries. *J Power Sources*, 2015, 294: 187–192
  - 29 Milroy C, Manthiram A. An elastic, conductive, electroactive nanocomposite binder for flexible sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 9744–9751
  - 30 Pang Q, Liang X, Kwok C Y, et al. A comprehensive approach toward stable lithium-sulfur batteries with high volumetric energy density. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601630
  - 31 Zhu X, Zhang F, Zhang L, et al. A highly stretchable cross-linked polyacrylamide hydrogel as an effective binder for silicon and sulfur electrodes toward durable lithium-ion storage. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705015
  - 32 Chen W, Qian T, Xiong J, et al. A new type of multifunctional polar binder: Toward practical application of high energy lithium sulfur batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605160
  - 33 Liu J, Galpaya D G D, Yan L, et al. Exploiting a robust biopolymer network binder for an ultrahigh-areal-capacity Li-S battery. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 750–755
  - 34 Wu F, Ye Y, Chen R, et al. Gluing carbon black and sulfur at nanoscale: A polydopamine-based “nano-binder” for double-shelled sulfur cathodes. *Adv Energy Mater*, 2016, 7: 1601591
  - 35 Wang L, Wang D, Zhang F, et al. Interface chemistry guided long-cycle-life Li-S battery. *Nano Lett*, 2013, 13: 4206–4211
  - 36 Chen W, Lei T, Qian T, et al. A new hydrophilic binder enabling strongly anchoring polysulfides for high-performance sulfur electrodes in lithium-sulfur battery. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702889
  - 37 Huang X J. An overview of xEVs battery technologies (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2016, 34: 28–31 [黄学杰. 电动汽车动力电池技术研究进展. 科技导报, 2016, 34: 28–31]
  - 38 Peng J Y, Liu Y L, Huang J, et al. Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries (XI)—Lithium air and lithium sulfur batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2014, 3: 526–543 [彭佳悦, 刘亚利, 黄杰, 等. 锂离子电池基础科学问题(XI)——锂空气电池与锂硫电池. 储能科学与技术, 2014, 3: 526–543]
  - 39 Sun T, Li Z J, Wang H G, et al. A biodegradable polydopamine-derived electrode material for high-capacity and long-life lithium-ion and sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10662–10666
  - 40 Hu G, Sun Z, Shi C, et al. A sulfur-rich copolymer@CNT hybrid cathode with dual-confinement of polysulfides for high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603835
  - 41 Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18510–18513
  - 42 Chen Y Q, Yang X F, Yu Y, et al. Key materials and technology research progress of lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2017, 6: 169–189 [陈雨晴, 杨晓飞, 于滢, 等. 锂硫电池关键材料与技术的研究进展. 储能科学与技术, 2017, 6: 169–189]
  - 43 Ma L, Zhuang H L, Wei S, et al. Enhanced Li-S batteries using amine-functionalized carbon nanotubes in the cathode. *ACS Nano*, 2016, 10: 1050–1059
  - 44 Hu C, Chen H, Shen Y, et al. *In situ* wrapping of the cathode material in lithium-sulfur batteries. *Nat Commun*, 2017, 8: 479
  - 45 Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
  - 46 Chai L L, Zhang L, Qu Q T, et al. Progress of electrode binder in lithium ion batteries (in Chinese). *Chem Bull*, 2013, 76: 299–306 [柴丽俐, 张力, 曲群婷, 等. 锂离子电池电极黏结剂的研究进展. 化学通报, 2013, 76: 299–306]
  - 47 Chen H, Ling M, Hencz L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chem Rev*, 2018, 118: 8936–8982

Summary for “高负载硫正极功能性黏结剂研究进展”

## Advances of the functional binders for high-loading sulfur cathodes

Li Zhang<sup>1,2\*†</sup>, Rashid Arif<sup>1,2†</sup>, Sha Li<sup>3,4</sup>, Qiaobao Zhang<sup>3,4</sup> & Chenglin Yan<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup> College of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China;<sup>2</sup> Key Laboratory of Advanced Carbon Materials and Wearable Energy Technologies of Jiangsu Province, Soochow University, Suzhou 215006, China;<sup>3</sup> College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;<sup>4</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

† These authors equally contributed to this work

\* Corresponding authors, E-mail: zhangli81@suda.edu.cn; c.yan@suda.edu.cn

Lithium-sulfur batteries have been deemed as one of the most promising high-energy-density secondary battery systems owing to their exceptional specific energy density (2600 Wh kg<sup>-1</sup>) and abundant reserve of sulfur. However, the intrinsic insulating nature of sulfur, as well as the special “solid-liquid-solid” phase transitions of sulfur cathode during cycling, would give rise to the dissolution and shuttle effect of long-chain lithium polysulfides (Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, 4 ≤ x ≤ 8) and considerable volume change (~79.2%). This might in turn result in the severe loss of active materials, lithium metal consumption, limited Coulombic efficiency and heavy polarization, rendering the high-loading sulfur cathodes to suffer from low capacity and poor cyclability.

To tackle these challenges, tremendous efforts have been devoted to the rational design of the composition and architecture of Li-S batteries in the past decade. Very recently, growing research efforts have manifested that a great deal of key battery characteristics, encompassing reversible capacity, rate capability, and stability, are critically dependent upon the electrically inactive components, such as functional binders. Generally, the functional binders have been proved to significantly promote the electrochemical performance of Li-S batteries through the following two aspects: (1) Restricting the dissolution and free diffusion of long-chain polysulfides into the electrolyte through functional polar groups, thus greatly inhibiting the shuttle effect of soluble polysulfides; (2) aiding to construct three-dimensional high-strength and high-conductivity skeleton to maintain the structural/electrical integrity of the sulfur cathodes during long-term cycling.

From a special perspective, this review summarizes and elaborates the important research progress of functional binders for high-loading sulfur cathodes in recent years from the key role of functional binders, the research status quo, *in situ* investigation of the working mechanism, the existing challenges and the future direction of development. First, we outline the critical role of functional binders in high-loading sulfur cathodes in three aspects including enhancing the mechanical properties of electrodes, capturing soluble polysulfides and suppressing the shuttle effect and maintaining the structural/electrical integrity of sulfur cathodes upon the repeated battery operations. Subsequently, we further subdivide the functional binders into four main types such as single-component binders, composite binders, 3D cross-linked high-strength binders and film-forming binders with strong adhesion on the basis of their different composition and functions, and then discuss in detail how these binders contribute to the electrochemical performance of high-sulfur-loading sulfur cathodes. We then present the mechanical and *in situ* spectroscopic characterization of functional binders for sulfur cathodes by case-studying the representative strategies including pulling test setup, X-ray absorption spectroscopy (XAS), ultraviolet-visible (UV-vis) and Raman spectroscopy. Finally, we conclude in the last section with an overview of the key challenges and prospects in this exciting field. In particular, we have put forward six urgent problems to be solved in the near future: (1) Effective combination and component optimization of high-strength and functional binders; (2) improving the weak interaction between the polymeric binders and sulfur materials; (3) enhancing the reversibility of the binder-captured soluble polysulfides; (4) optimization of electrochemical properties of high-loading sulfur cathodes under high power conditions; (5) investigation of the effect of functional binders on the practical reaction routes of high-loading sulfur cathodes with the aid of *in situ* characterization techniques; (6) rational control of the dosage of functional binders in the sulfur cathodes.

**lithium-sulfur battery, high-loading sulfur cathode, functional binder, volume effect, shuttle effect, *in situ* characterization**

doi: 10.1360/TB-2019-0455