

卟啉和酞菁化合物在 LiSOCl_2 电池中的应用研究进展

卢新生 朱开礼 祁小妮 党金宁 孙万军

(甘肃民族师范学院化学与生命科学系,合作 747000)

摘 要 锂/亚硫酰氯电池(Li/SOCl_2)电池是目前实际应用的电池中比能量最高的一次电池,但其安全性和电压滞后性问题亟待解决。研究表明,通过加入酞菁或卟啉化合物的电解液能显著增强 Li/SOCl_2 电池的放电电压和电池容量。基于此,综述了近年来酞菁配合物和卟啉配合物作为 Li/SOCl_2 电池正极添加剂的研究进展,介绍了这些添加剂改善 Li/SOCl_2 电池的效果和催化机理,并对其发展方向进行了展望。

关键词 Li/SOCl_2 电池,催化活性,酞菁配合物,卟啉配合物

Recent progress on porphyrin and phthalocyanine applied in LiSOCl_2 battery

Lu Xinsheng Zhu Kaili Qi Xiaoni Dang Jinning Sun Wanjun

(Department of Chemistry and Life Science, Gansu Normal University for Nationalities,
Hezuo 747000)

Abstract Li/SOCl_2 battery, as a high energy density among the realized chemical power sources and high working voltage, has been extensively used for military and commercial applications. However, the Li/SOCl_2 batteries suffer from two obvious problems in practical application-voltage delay and safety problem. Among these works, one promising method to obviously improve the performance of the battery is adding porphyrin compounds to the electrolyte. The research progress of phthalocyanine complexes and porphyrin complexes in the Li/SOCl_2 battery were summarized. The catalytic mechanisms and effects of the reduction of SOCl_2 by these additives were introduced. Future research goals were also presented.

Key words Li/SOCl_2 battery, catalytic activity, phthalocyanine, metalporphyrin

一次电池即原电池,是指放电后不能再充电重复使用的电池,例如碱性锌锰干电池($\text{Zn} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_4$)、锌银电池($\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{Ag}$)、锌空电池($2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{ZnO}$)、锂-二氧化锰电池($\text{Li} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2$)和锂亚硫酰氯电池($4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 \longrightarrow 4\text{LiCl} \downarrow + \text{S} + \text{SO}_2$)等^[1]。其中,锂/亚硫酰氯电池(Li/SOCl_2)工作电压约 3.3V,理论开路电压为 3.65V,具有放电时间长、能量密度大、放电电压平稳、储存寿命长(5~10 年)和工作温度范围宽(-55~85℃)等优点而备受关注,已作为电子设备被广泛应用于工业医疗、商业和军工等领域,

是目前实际应用电池中比能量最高的一次电池^[2-4]。但其存在电压滞后性和安全性问题,严重地限制了该类电池进一步的实际应用。其中安全性问题则较为复杂,一般不做研究;而电压滞后现象来自于锂负极表面形成的一层致密的氯化锂薄膜,从而妨碍了亚硫酰氯在电池正极上被还原的速度^[5]。

自从 1970 年法国萨夫特(SAFT)电池有限公司获得首个 Li/SOCl_2 电池专利开始,这种一次电池在国内外受到了广泛的关注,人们开展了对 Li/SOCl_2 电池体系的技术攻关,对 Li/SOCl_2 电池也有了较深的理解。我国武汉大学、武汉中原长江科技发展有限公司、惠州亿纬锂能股份有限公司、中国电子科技集团公司第十八研究所、成都建中锂电池有

基金项目:甘肃省高等学校科学研究项目(2018A-123);甘肃民族师范学院第八届教学科研双骨干项目(GSNU-SHGG-1805);甘肃民族师范学院教学成果培育项目(GNUNJXCGPY1808);甘肃民族师范学院校长科研基金项目(15-04,GSNUXM16-41)

作者简介:卢新生(1976-),男,硕士,副教授,主要从事电池材料及应用电化学研究。

限公司等一直致力于 Li/SOCl₂ 电池的研究开发。研究者主要通过锂阳极、碳阴极、电解液体系等对 Li/SOCl₂ 电池性能进行改善,其中包括通过加入正极催化剂来改善 Li/SOCl₂ 电池的性能,目前主要的正极电催化剂有酞菁、卟啉、席夫碱配合物、卤化物(BCX)以及金属单质等^[6-7]。笔者结合笔者课题组最近几年的研究成果,总结了近几年大环化合物酞菁化合物和卟啉作为正极添加剂对 Li/SOCl₂ 电池催化性能的研究进展,总结并展望了该领域所面临的挑战及发展前景。

1 酞菁类化合物

1.1 酞菁化合物

酞菁是由 4 个异吡咯单元组成,且具有 18 π 电子的大环共轭体系,属于苯并氮杂卟啉的范畴。酞菁及其衍生物因其优异的物理化学性质日益受到研究者的青睐,尤为引人注目的是对酞菁环进行功能化的修饰,与一些含有特定功能的结构单元连接而形成的一类具有特殊性质的功能酞菁性配合物。研究表明,通过加入酞菁化合物后能够有效地催化 SOCl₂ 的还原反应,从而改善 Li/SOCl₂ 电池性能^[8-10]。早在 1988 年,Nowak 课题组^[11] 研究结果发现,将酞菁铁(Fe-Pc)化合物溶于电解液中或吸附在电极表面,都能有效地延长使用寿命以及提高电池的电压。之后,Abraham 课题组^[12] 研究表明,含有非过渡金属的化合物对 Li/SOCl₂ 电池没有催化活性,而含有过渡金属的配合物对 Li/SOCl₂ 电池有催化活性。总之,当加入这些过渡金属配合物时,能够有效提高 Li/SOCl₂ 电池的放电电流、放电容量以及延长电池的放电时间。此外,Guo 等^[6] 研究了 BrCl 电池(含有 BrCl 的 Li/SOCl₂ 电池)体系,发现钴酞菁有利于改善 Li/SOCl₂ 电池的放电电压和电池容量,同时增强 Li/SOCl₂ 电池实际使用的稳定性。

1.2 亚酞菁化合物

亚酞菁是酞菁缩环类似物中被研究最为广泛的化合物之一,3 个异吡咯单元通过 3 个 N 原子连接所形成的大环共轭结构称为亚酞菁^[13-14],具有 14 π 电子体系和强烈的芳香性,以及独特的电学及光学性能^[15]。因此,将亚酞菁化合物应用于 Li/SOCl₂ 电池具有一定的应用价值。

Guo 等^[16] 合成了 7 种不同取代基的新型二聚亚酞菁化合物(RPhO-BSubPc(COOCH₃)₃)(R=H、OH、NO₂、NH₂、COOH、CHO、COOCH₃),当将

这些二聚亚酞菁配合物加入 Li/SOCl₂ 电池时,电池能量和容量分别增加了 3.27%~40.6% 和 10.9%~53.2%。通过比较扫描电镜(SEM)图发现,加入催化剂后,LiCl 薄膜变得疏松;同时,通过循环伏安法证实了在 Li/SOCl₂ 电池催化过程中,Li/SOCl₂ 电池经历了三步催化反应。

1.3 双核金属酞菁化合物

两个酞菁化合物通过共用芳环的方式,键合连接在一起从而形成了双核酞菁化合物。与单核酞菁相比,双核酞菁化合物不仅具有更多的 π 电子,进一步扩大了共轭体系,而且酞菁环上的电子云密度比较大,一方面易于电子的传递,另一方面易于和活性物质发生键合作用。因此,双核酞菁化合物显示出与单核酞菁化合物显著不同的电化学性质。

黄斯婷等^[17] 通过循环伏安法测试了单核和双核酞菁在 LiAlCl₄/SOCl₂ 电解液中的电催化行为。结果表明,双核钴锰酞菁化合物对 SOCl₂ 的还原比单核酞菁钴和酞菁铁具有更好的电催化活性。Jiang 等^[18] 通过微波反应法分别合成了对称和非对称的双核酞菁化合物[M₂(PcTN)₂ 和 M₂(PcTN)₂S],作为 Li/SOCl₂ 电池的正极催化剂,并对其电池催化性能进行了评价。结果表明,Li/SOCl₂ 电池的电池容量分别增加了 6.74%~67.26% 和 13.41%~84.36%,能量分别增加了 9.27%~65.72% 和 14.77%~88.15%。

1.4 酞菁与石墨烯复合功能材料

石墨烯作为一种新型的碳纳米材料在众多领域中已被广泛研究,如储能材料、染料敏化太阳能电池以及锂离子电池等^[19-24]。将具有电子接受能力的石墨烯和具有电子给予能力的酞菁类化合物通过共价或非共价的形式结合起来,可以实现石墨烯与酞菁之间的有效电子传递,在锂离子电池材料开发方面具有非常广阔的应用前景^[25-26]。

Liu 等^[27] 用 4-硝基苯二甲酰亚胺和 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐作为前驱体,采用液相法合成了两种双核金属酞菁化合物 M₂(PcTN)₂C(CF₃)₂ 和 M₂(PcTA)₂C(CF₃)₂,接着合成了金属酞菁/石墨烯复合功能材料 M₂(PcTN)₂C(CF₃)₂-Gr 和 M₂(PcTA)₂C(CF₃)₂-Gr,将它们作为 Li/SOCl₂ 电池的正极催化剂,并对其催化性能进行了评价。结果发现,Li/SOCl₂ 电池的容量增加了 4.651%~83.72%。

2 卟啉化合物

自 1950 年以来,科学家们成立研究小组对卟啉

以及金属卟啉类配合物的合成和应用进行了详细而广泛的研究,提出了很多新的不同的合成方法,卟啉广泛地渗透到了生物、化学、仿生、催化和特种材料等诸多领域^[28-33]。随着卟啉化学不断被深入研究,众多结构新颖、性能更优越的卟啉结构被发现,显示出极大的潜在价值。

目前关于改善锂亚硫酰氯电池性能的研究中,研究者大都把目光放在酞菁类大环化合物上。研究表明,通过加入含有金属酞菁配合物的电解液,能有效提高 Li/SOCl_2 电池的电池容量和放电电压^[34-37]。卟啉和酞菁类化合物都是高度共轭的大环类化合物,是电子传递的优秀载体。此外,在亚硫酰氯电解液中,因为溶液极性的影响,卟啉的溶解性一般要高于酞菁且易于分离提纯,从而有利于更多的卟啉分子参与到电池的催化反应中,从而增加 Li/SOCl_2 电池反应中的电子转移数目。因此,将卟啉化合物应用于 Li/SOCl_2 电池体系中,这对理论研究和实际应用具有一定的参考价值。

1989 年,武汉大学查全性院士课题组^[38]首次研究了四对甲氧基苯基金属卟啉对亚硫酰氯还原反应的电催化作用,发现其电催化作用主要来自于阻碍或延缓了 LiCl 薄膜在电极表面上的生成。随后,Choi 等^[39]用两种钴卟啉分别还原 SOCl_2 ,通过循环伏安法研究其动力学参数,发现催化剂浓度和电极浸泡时间对催化活性有重要影响,催化剂分子首先吸附在电极表面被其还原,反过来催化剂将 SOCl_2 还原,从而使催化剂复原,完成了整个循环过程。李珺课题组^[40]用 $\text{H}_2\text{Pp}(3)$ 、 $\text{CuPp}(3a)$ 及 $\text{ZnPp}(3b)$ 作为 Li/SOCl_2 电池的正极催化剂,分别对它们的催化性能进行了评价。结果表明,加入 $\text{H}_2\text{Pp}(3)$ 、 $\text{CuPp}(3a)$ 及 $\text{ZnPp}(3b)$ 后, Li/SOCl_2 电池的放电时间增加了 480~780s。

最近,本课题组合成了两种自由卟啉 $\text{H}_2\text{Pp}(a, b)$ 及其金属铜卟啉和锌卟啉和 $\text{CuPp}(a, b)$ 和 $\text{ZnPp}(a, b)$ 。研究发现,与空白电池相比,当加入含有自由卟啉 $\text{H}_2\text{Pp}(a, b)$ 的电解液时,能有效提高电池的放电时间与放电电压, Li/SOCl_2 电池的放电时间均增加了 240~1080s^[41]。

3 Li/SOCl_2 电池性能评价

本课题组通过平均电压(U_{av})、电池容量(C)和电池相对能量(X)对大环化合物的 Li/SOCl_2 电池的催化性能做了进一步分析,计算公式见式(1)、(2)、(3)。

$$U_{av} = \frac{\sum U \Delta t}{\sum \Delta t} \quad (1)$$

$$C = \int P dt = \int \frac{U_z}{R_e} dt = \frac{\sum U^2}{R_e} \Delta t = \frac{1}{R_e} \sum U^2 \Delta t \quad (2)$$

$$X(\%) = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, U_{av} 为平均电压, V; C 为电池容量, J; X 为电池相对能量, %。

4 Li/SOCl_2 催化机理

1990 年, Bernstein 等^[42]通过 EC' 催化反应研究表明, SOCl_2 氧化 $\text{Co}(\text{I})\text{Pc}$ 经过了一个两个电子转移过程,首先 $\text{Co}(\text{III})\text{Pc}$ 被还原为 $\text{Co}(\text{II})\text{Pc}$, 接着进一步被还原为 $\text{Co}(\text{I})\text{Pc}$ 。

赵建社课题组^[43]通过循环伏安测试来评价酞菁作用于 Li/SOCl_2 电池的催化活性,为催化过程的催化机理提供了初步的依据(图 1)。

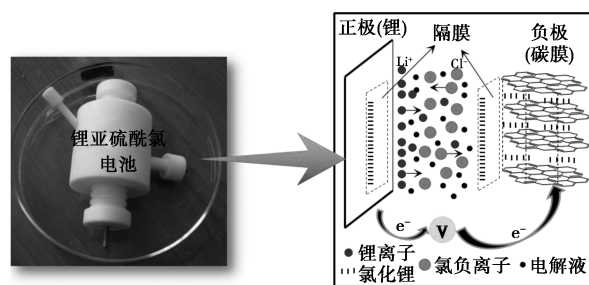


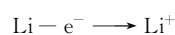
图 1 电池模型示意图

赵建社教授课题组^[43]还系统地研究了金属酞菁化合物 ML ($\text{ML} = \text{MPc}$ 、 MTAP 、 MPTpz , 其中 $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 及稀土酞菁类配合物)对 Li/SOCl_2 电池的催化性能,实验发现,含有金属酞菁配合物的电解液能显著增强 Li/SOCl_2 电池的放电电压和电池容量,因而提出了“双活性位点模型(DASM)”理论,很好地解释了金属酞菁配合物的结构与活性位点之间的相关性,从而提高了 Li/SOCl_2 的电池性能。

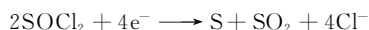
为什么这些酞菁和卟啉类大环化合物对 Li/SOCl_2 电池有如此高的催化活性以及稳定性? 本课题组以卟啉作为 Li/SOCl_2 电池正极的添加剂,分析了可能原因,并预测了其催化机理^[41]。

在 Li/SOCl_2 电池体系中,活性物质 SOCl_2 为正极,金属 Li 为负极, $\text{LiAlCl}_4(\text{SOCl}_2)$ 作为电解液,碳极作为惰性电极,电池反应如下所示。

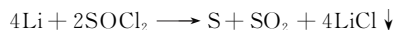
负极:



正极:



电池总反应:



首先,卟啉加入后加速了 SOCl_2 的分解;其次,卟啉本身及其功能化的外围取代基都可以作为电池催化活性的位点,这种协同作用使得 Li/SOCl_2 电池的电化学性能得到改善,具体机理如下:



最后,在 Li/SOCl_2 电池放电过程中,在锂负极表面会形成一层致密的 LiCl 薄膜,产生电压滞后现象;而卟啉的加入则延缓或阻碍了 LiCl 薄膜的形成,内阻减小,提高了氧化还原反应发生的效率,使得电池电压和放电时间得到了改善^[42,44-45]。Zhang 等^[46]将含有酞菁化合物的碳正极与 SOCl_2 进行反应,SEM 分析发现,加入酞菁配合物后的碳膜变的疏松,说明酞菁化合物的加入有效地加速了 SOCl_2 的分解。

5 结语与展望

目前关于 Li/SOCl_2 电池的反应机理尚不够明晰,而且缺乏必要的表征手段和检测手段,使得在开发新型高效 Li/SOCl_2 电池材料方面缺乏有效的指导。基于上述分析,如何进行有效的结构设计和定向合成制备出具有特定功能的卟啉和酞菁催化材料是一项挑战(图 2)。相信在不久的将来,通过研究者的不懈努力, Li/SOCl_2 电池一定会突破其产业化瓶颈,作为新一代高能电池,最终走向市场。

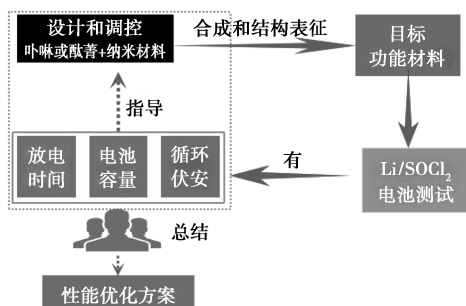


图 2 Li/SOCl_2 电池的总研究思路和技术路线图

本课题组认为,设计合成含有特定结构功能取代基的卟啉或酞菁大环化合物对 Li/SOCl_2 电池的实际应用尤为关键。通过设计合成特定结构的卟啉或酞菁/纳米复合功能材料,对 Li/SOCl_2 电池进行测试,研究卟啉或酞菁/纳米复合功能材料的结构与

Li/SOCl_2 电池性能的关系;从理论计算和实验相结合的角度探究明确的金属卟啉/石墨烯复合功能材料对 Li/SOCl_2 电池催化反应机理,建立模型,这对推进 Li/SOCl_2 电池催化材料的研究进程具有重要意义。

参考文献

- [1] 杨林.解读一次电池的市场与发展[J].资源再生,2014(3):52-54.
- [2] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chem. Rev. 2004. 4245-4270.
- [3] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review [J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [4] Rangasamy E, Li J, Sahu G, et al. Pushing the theoretical limit of $\text{Li}-\text{CF}_x$ batteries: a tale of bifunctional electrolyte [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(19): 6874-6877.
- [5] Abraham K M. Directions in secondary lithium battery research and development [J]. Electrochim Acta, 1993, 38(9): 1233-1248.
- [6] Guo Y S, Ge H H, Zhou G D, et al. Comparative study on carbon cathodes with and without cobalt phthalocyanine in $\text{Li}/(\text{SOCl}_2 + \text{BrCl})$ cells [J]. J Power Sources, 2009, 194(1): 508-514.
- [7] Che T L, Gao Q C, Zhao J S, et al. Synthesis, structure and characterization of schiff base metal complexes and their electrochemical properties of thionyl chloride reduction [J]. Chin J Chem, 2008, 26(6): 1079-1084.
- [8] Baturina O A, Kanevsky L S, Bagotzky V S, et al. Influence of macrocyclic compounds on the electrochemical reduction of thionyl chloride at glassy carbon cathodes [J]. J Power Sources, 1991, 36(2): 127-136.
- [9] Abraham K M, Alamgir M, Willstaedt E B, et al. Metal phthalocyanine-catalysed Li/SOCl_2 cells [J]. Electrochim Acta, 1992, 37(3): 531-543.
- [10] Kim W S, Sim W J, Chung K, et al. Studies on electrochemical properties of thionyl chloride reduction by Schiff base metal (II) complexes [J]. J Power Sources, 2002, 112(1): 76-84.
- [11] Nowak R J, Rolison D R, Smith J J, et al. Role of Fe-Pc in a discharging $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ cell [J]. Electrochim Acta, 1988, 33(10): 1313-1319.
- [12] Abraham K M, Alamgir M, Willstaedt E B, et al. Metal phthalocyanine-catalysed Li/SOCl_2 cells [J]. Electrochim Acta, 1992, 37: 531-543.
- [13] 赵鲁阳. 新型手性亚酞菁、酞菁的设计合成、理论模拟与性质研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [14] Wang Z, Fu X. Synthesis, characterization, and reactivity studies of subphthalocyanine boron triflate [J]. Organometallics, 2017.
- [15] 宋超. 亚酞菁化合物的设计合成及其对锂/亚硫酸氯电池催化性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2013.
- [16] Guo R, Dong Z, Xu B, et al. Catalytic activity of a series of

- subphthalocyanines in the electrolyte of Li/SOCl_2 battery[J]. *J Solid State Electr*, 2015, 19(2): 345-353.
- [17] 黄斯婷, 袁中直. 双核钴锰酞菁对 SOCl_2 还原反应的电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(08): 1599-1604.
- [18] Jiang Q Q, Li S W, Yang F, et al. Synthesis and catalytic activity to Li/SOCl_2 battery of asymmetric and symmetric binuclear metal phthalocyanines[J]. *Russ J Electrochem*, 2016, 52(2): 136-142.
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [20] Wan X, Huang Y, Chen Y. Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and graphene oxide at large scale[J]. *Accounts Chem Res*, 2012, 45(4): 598-607.
- [21] Yen M Y, Hsiao M C, Liao S H, et al. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells[J]. *Carbon*, 2011, 49(11): 3597-3606.
- [22] Zhang X, Feng Y, Tang S, et al. Preparation of a graphene oxide-phthalocyanine hybrid through strong π - π interactions[J]. *Carbon*, 2010, 48(1): 211-216.
- [23] Lu C H, Yang H H, Zhu C L, et al. A graphene platform for sensing biomolecules[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 121(26): 4879-4881.
- [24] He Q, Wu S, Yin Z, et al. Graphene-based electronic sensors[J]. *Chem Sci*, 2012, 3(6): 1764-1772.
- [25] Liu X F, Li R X, Ren X T, et al. Synthesis of bio-inspired mononuclear nickel hydrogen production catalysts and photocatalytic efficiency improvement with porphyrin covalently functionalized graphene nanohybrid[J]. *J Catal*, 2017, 348: 314-320.
- [26] Li Q, Zeng Q, Gao L, et al. Self-assembly of urchin-like porphyrin/graphene microspheres for artificial photosynthetic production of formic acid from CO_2 [J]. *J Phys Chem A*, 2017, 121(1): 155-164.
- [27] Liu Z, Jiang Q, Zhang R, et al. Graphene/phthalocyanine composites and binuclear metal phthalocyanines with excellent electrocatalytic performance to Li/SOCl_2 battery[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 187: 81-91.
- [28] Thomsa A P, Bahu P S S, Nair S A, et al. Meso-tetrakis(*p*-sulfonatophenyl) *n*-confused porphyrin tetrasodium salt: a potential sensitizer for photodynamic therapy[J]. *J Med Chem*, 2012, 55(11): 5110-5120.
- [29] Imahori H, Umeyama T, Kurotobi K, et al. Self-assembling porphyrins and phthalocyanines for photoinduced charge separation and charge transport[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(34): 4032-4045.
- [30] Li L L, Diao E W G. Porphyrin-sensitized solar cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(1): 291-304.
- [31] Panda M K, Ladomenou K, Coutsolelos A G. Porphyrins in bio-inspired transformations: light-harvesting to solar cell[J]. *Coord Chem Rev*, 2012, 256(21-22): 2601-2627.
- [32] Peng X B, Huang Y Y, Gao C, et al. Macroscopic films of porphyrin nanowell-arrays via solvent diffusion-induced self-assembly[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(43): 18449-18454.
- [33] Yang X L, Xie M H, Zou C, et al. Porous metalloporphyrinic frameworks constructed from metal 5, 10, 15, 20-tetrakis (3, 5-biscarboxylphenyl) porphyrin for highly efficient and selective catalytic oxidation of alkylbenzenes[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(25): 10638-10645.
- [34] Li X, Huang X, Gao R, et al. Improved performance of Li/SOCl_2 batteries using binuclear metal azaphthalocyanines as electrocatalysts[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 203-211.
- [35] Liu Z, Jiang Q, Zhang R, et al. Graphene/phthalocyanine composites and binuclear metal phthalocyanines with excellent electrocatalytic performance to Li/SOCl_2 battery[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 187: 81-91.
- [36] Li B, Yuan Z, Xu Y, et al. N-doped graphene as an efficient electrocatalyst for lithium-thionyl chloride batteries[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 523: 241-246.
- [37] Liu Z, Gao R, Jiang Q, et al. Excellent electrocatalytic activity of binuclear phthalocyanines in the electrolyte of lithium/thionyl chloride battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(8): A1503-A1511.
- [38] 李长明, 查全性, 杨林等. 金属卟啉配合物对亚硫酸氢还原反应的电催化行为[J]. *高等学校化学学报*, 1989, 10: 1022.
- [39] Kim W S, Choi Y K, Chjo K H. Studies on electrochemical properties of lithium/oxyhalide cell: electrocatalytic effects on the reduction of thionyl chloride[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 1994, 15(6): 456-460.
- [40] Su X, Li J, Yao G, et al. The synthesis and catalytic activity to Li/SOCl_2 battery of two new porphyrins[J]. *Catal Commun*, 2013, 37: 23-26.
- [41] Li N, Dang C, Sun W, et al. Metal-free and metal porphyrins: a highly efficient catalysts to Li/SOCl_2 battery[J]. *J Porphyr Phthalocya*, 2015, 19(12): 1219-1224.
- [42] Bernstein P A, Lever A B P. Two-electron oxidation of cobalt phthalocyanines by thionyl chloride. Implications for lithium/thionyl chloride batteries[J]. *Inorg Chem*, 1990, 29(4): 608-616.
- [43] Xu Z, Zhang G, Cao Z, et al. Effect of N atoms in the backbone of metal phthalocyanine derivatives on their catalytic activity to lithium battery[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2010, 318(1): 101-105.
- [44] Lü X, Hu N, Li J, et al. Catalytic activity to lithium-thionyl-chloride battery of different transitional metal carboxylporphyrins[J]. *J Porphyr Phthalocya*, 2014, 18(04): 290-296.
- [45] 李娜, 张增奇, 党金宁等. 金属酯基锌卟啉的合成及其对 Li/SOCl_2 电池的影响[J]. *石河子大学学报(自然科学版)*, 2018, 36(06): 722-727.
- [46] Zhang W, Zhang X, Wang C, et al. Experimental and computational research on the thermal conductivities of Li/SOCl_2 batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(5): A675-A681.