

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.11.018

## 用于锂硫电池的均相催化剂四氨基钴酞菁

卢茂超<sup>1</sup>, 孔祥华<sup>1</sup>, 汤锐<sup>1</sup>, 金洪昌<sup>2</sup>, 金松<sup>2</sup>, 季恒星<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学技术大学 应用化学系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:**文章通过将四氨基钴酞菁(CoTaPc)溶解在DOL/DME电解液中构成用于锂硫电池的均相催化剂,促进可溶性多硫化锂(LiPSs)转化从而增强硫正极的反应动力学。利用紫外可见吸收光谱法、红外光谱仪、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、循环伏安(cyclic voltammetry, CV)法和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)分析CoTaPc在电解质中的添加量、稳定性和电催化活性,并进一步采用恒流充放电法研究CoTaPc对锂硫电池性能的影响。结果表明,CoTaPc是一种稳定的均相催化剂,能够有效促进LiPSs的电化学转化反应,可以使锂硫电池在0.1C放电倍率下的首次放电比容量达到1395 mA·h/g,100次循环后容量仍保持在781 mA·h/g,库仑效率接近100%,同时放电倍率为1.0C时的首次放电容量达到976 mA·h/g。

**关键词:**四氨基钴酞菁(CoTaPc);均相催化剂;穿梭效应;锂硫电池;循环伏安(CV)

**中图分类号:**O646.21 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)11-1549-06

### Tetraaminocobalt phthalocyanine as a homogeneous catalyst for lithium-sulfur batteries

LU Maochao<sup>1</sup>, KONG Xianghua<sup>1</sup>, TANG Rui<sup>1</sup>, JIN Hongchang<sup>2</sup>, JIN Song<sup>2</sup>, JI Hengxing<sup>2</sup>  
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** In this paper, tetraaminocobalt phthalocyanine(CoTaPc) was dissolved in DOL/DME electrolyte to form a homogeneous catalyst for lithium-sulfur batteries, which promoted the conversion of soluble lithium polysulfides(LiPSs) and enhanced the reaction kinetics of sulfur cathode. With the assistance of ultraviolet-visible absorption spectroscopy, infrared spectroscopy, transmission electron microscope(TEM), cyclic voltammetry(CV) and electrochemical impedance spectroscopy(EIS), the content, stability and electrocatalytic activity of CoTaPc in electrolyte were analyzed, and the constant current charge and discharge method was used to study the effect of CoTaPc on the performance of lithium-sulfur batteries. The results show that CoTaPc is a stable homogeneous catalyst that can effectively promote the electrochemical conversion reaction of soluble LiPSs. It can make the first discharge specific capacity of the lithium-sulfur battery at a discharge rate of 0.1C reach 1395 mA·h/g. The capacity remains at 781 mA·h/g after 100 cycles, and the Coulombic efficiency is close to 100%. At the same time, the first discharge specific capacity reaches 976 mA·h/g at 1.0C.

**Key words:** tetraaminocobalt phthalocyanine(CoTaPc); homogeneous catalyst; shuttle effect; lithium-sulfur battery; cyclic voltammetry(CV)

锂硫电池由于高质量能量密度以及硫的廉价无毒性,有很大潜力应用于下一代可充电电池体

系<sup>[1-2]</sup>。然而,硫正极在锂化过程中涉及到复杂的多步反应过程,其实际电池表现受制于反应过程

收稿日期:2021-04-27;修回日期:2023-09-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U2032202;21975243);安徽省自然科学基金资助项目(2308085MB45)

作者简介:卢茂超(1996—),男,山东邹城人,合肥工业大学硕士生;

孔祥华(1980—),女,安徽合肥人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:kongxh@hfut.edu.cn;

季恒星(1980—),男,安徽合肥人,博士,中国科学技术大学教授,博士生导师。

中可溶性多硫化锂(LiPSs)在阴阳极之间的穿梭效应<sup>[3-5]</sup>。各种碳材料和金属化合物被用为硫正极载体,通过物理限制和化学固定的方法限制LiPSs的穿梭,虽然实现了较为稳定的循环,但其容量发挥以及倍率性能依然受限<sup>[6]</sup>。采用催化策略促进LiPSs的转化被认为是提升硫转化动力学、限制LiPSs溶解和穿梭的有效方法<sup>[7-8]</sup>。一系列非均相催化剂(如金属颗粒、金属硫化物、金属氮化物以及单原子催化剂)被相继应用于锂硫电池体系,促进了LiPSs的转化,抑制了LiPSs的穿梭效应并使得电池表现出良好的倍率性能<sup>[9-11]</sup>。

金属钴酞菁(CoPc)是一类具有18 $\pi$ 芳香共轭体系的二维大环共轭配合,已经被发现在ORR等多种反应体系中发挥催化作用<sup>[12]</sup>。研究发现,钴酞菁分子亲Li的含N酞菁环和亲S的中心原子Co可以对LiPSs提供很高的亲和力,是捕获LiPSs的良好支架<sup>[13]</sup>。本文将四氨基钴酞菁(CoTaPc)分子分散在DOL/DME电解液中构成均相催化剂,溶解在电解液中的CoTaPc分子可以提高与易溶的LiPSs反应的选择性,更好地促进LiPSs的转化。将CoTaPc应用于锂硫全电池,进一步发现CoTaPc作为均相催化剂可以改善硫正极反应动力学。

## 1 实验

### 1.1 CoTaPc 均相催化剂的制备

将商业购买的5 mg CoTaPc粉末溶解于5 mL DOL/DME的有机溶液(DOL与DME的体积比为1:1)中,随后添加1.0 mol/L的LiTFSI和质量分数2%的LiNO<sub>3</sub>,超声分散均匀获得其上清液,即所需CoTaPc均相催化剂。

### 1.2 还原石墨烯上不同聚集程度的钴酞菁制备

将制得的100 mg还原石墨烯(rGO)粉末在100 mL的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)里分散溶解,得到1 mg/mL rGO-DMF溶液;分别取10、20、100 mg的钴酞菁溶解在20、40、100 mL的DMF。在超声条件下,将0.5 mg/mL钴酞菁的DMF溶液逐滴缓慢加入至rGO-DMF溶液中,超声后常温下搅拌、离心分离,并分别用DMF、乙醇、水洗涤,真空干燥,得到3种不同钴酞菁聚集程度的石墨烯复合材料。

### 1.3 对称电池组装与测试

#### 1.3.1 CoTaPc 催化性能测试

将80%的还原石墨烯(rGO)和20%的聚偏1,1-二氟乙烯(PVDF)混磨制得适宜浆料,并用

涂膜器在Al箔上均匀涂覆,真空烘烤后剪裁成半径为5 mm、负载量为1 mg/cm<sup>2</sup>的电极薄片待用。选取等质量的电极片作为正负极,电解液为溶解CoTaPc和0.25 mol/L Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>的DOL/DME溶液,构成2032对称电池测试催化性能。对比组不含CoTaPc,以相同的方法构成对称电池。两组电池分别用1 mV/s扫描速率并在-1.4~1.4 V的电压区间内进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试。

#### 1.3.2 不同聚集程度的钴酞菁催化性能测试

将1.2节中制得的3种还原石墨烯/钴酞菁复合材料与PVDF分别以4:1的质量比磨混制得适宜浆料,并将其使用涂膜器涂覆于Al箔,真空烘烤后剪裁成半径为5 mm、负载量为1 mg/cm<sup>2</sup>的电极圆片待用,组装对称电池进行循环伏安测试,电解液为0.25 mol/L Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>的DOL/DME溶液,测试条件与1.2节一致。

### 1.4 锂硫电池组装与测试

将还原石墨烯和升华硫以7:3的质量比混合均匀,在Ar条件下,155 °C加热10 h得到还原石墨烯/硫正极材料。将该正极材料、科琴黑、PVDF以7:2:1的质量比并滴加一定数量NMP混磨成适宜的浆液,随后涂覆于Al箔。真空烘烤后剪裁成5 mm半径的圆形电极片待用,S单位面积负载量为1.2 mg/cm<sup>2</sup>。在Ar气氛下,将制备的正极圆片、锂片、Celgard2 400聚丙烯PP隔膜、含有CoTaPc均相催化剂的电解液组装成扣式电池,对比组电解液不含CoTaPc。在新威CT-4000电池测试仪器进行恒流充放电测试,电压区间设定在1.7~2.8 V。在普林斯顿PARSTAT 4000A电化学工作站测试锂硫电池CV性能,电池的CV曲线以0.1 mV/s的扫描速率和1.7~2.8 V的电压区间设定条件进行测试;电池的EIS曲线使用PARSTAT 4000A在断路电压时,频率区间100 000~0.01 Hz内及振幅在5 mV时的条件下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CoTaPc 的均相催化作用分析

CoTaPc溶解在DOL/DME电解液的光学图像如图1所示。由图1可知,含CoTaPc的溶液整体呈绿色透明状,表现出良好的分散稳定性。

经电感耦合等离子体(inductive coupled plasma, ICP)光谱仪测试得知CoTaPc的质量浓度约为0.015 mg/mL。溶解CoTaPc的DOL/

DME 电解液的紫外可见吸收测试结果如图 2 所示。由图 2 可知,CoTaPc 展示出与 CoPc 相似的紫外吸收峰;相比 CoPc,CoTaPc 的紫外峰位置整体出现红移,这是由 CoTaPc 配体环上给电子基团—NH<sub>2</sub> 取代基导致的。

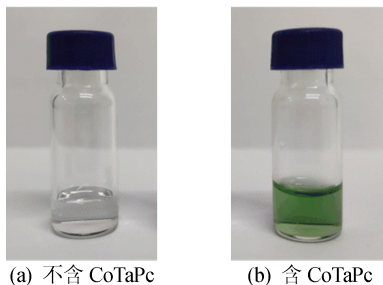


图 1 不含与含 CoTaPc 的 DOL/DME 电解液的光学图像

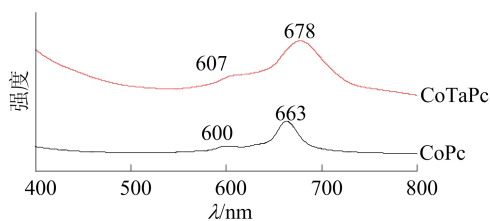


图 2 含 CoTaPc 的 DOL/DME 电解液紫外可见吸收光谱图

CoTaPc 的红外光谱测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出:与 CoPc 相比,CoTaPc 在 3 202.59 cm<sup>-1</sup> 处有明显的包峰,这是来源于 CoTaPc 的 4 个氨基取代带来的 N—H 伸缩振动峰;而在 1 606.48、1 065.36 cm<sup>-1</sup> 的尖峰来源于酞菁类物质芳香环上 C=N 和 C—N 伸缩振动,表明酞菁配体环的存在。图 2 和图 3 结果表明,CoTaPc 在 DOL/DME 电解液里的分子结构具有稳定性。

为了验证 CoTaPc 对多硫化锂(LiPSs)转化的均相催化作用,本研究组装对称电池进行 CV 测试,结果如图 4 所示。由图 4 可知,未加入 CoTaPc 时 CV 曲线没有表现出氧化还原峰,且电流密度较小,而在引入 CoTaPc 后,对称电池 CV 曲线展现出 4 个明显的氧化还原峰和更大的电流密度(5 mA/mg)。前期研究结果表明,CV 曲线上 4 个氧化还原峰代表工作电极和对电极上 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>→Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S 和 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>→S<sub>8</sub> 的氧化还原反应,氧化还原峰的出现表明溶解在 DOL/DME 电解液中的 CoTaPc 分子可以促进多硫化锂(LiPSs)转化。值得注意的是,引入 CoPc 的对称电池表现出明显的氧化还原峰,但引入 CoTaPc 的对称电池 CV 曲线氧化还原峰峰电位更小。较

小的峰电位意味着更低的催化电位,说明 CoTaPc 比 CoPc 在液相条件下更能够促进多硫化锂(LiPSs)的转化。

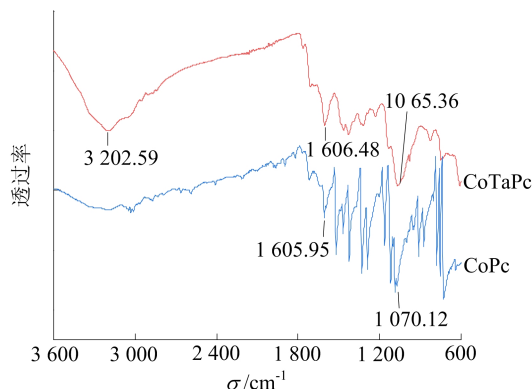


图 3 CoTaPc 的红外光谱图

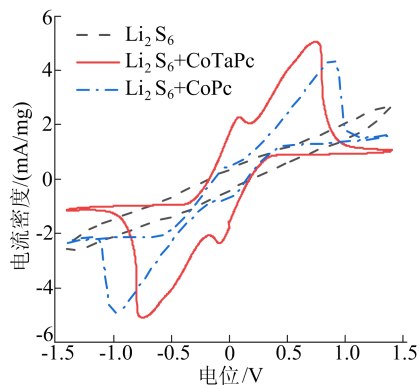


图 4 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 对称电池 CV 曲线

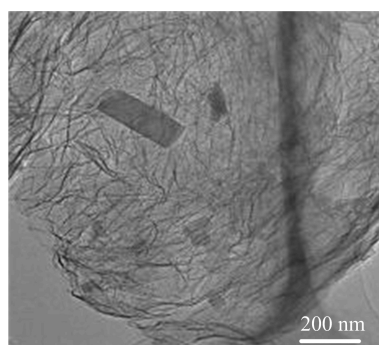
## 2.2 不同聚集程度的钴酞菁催化性能分析

为了解释 CoTaPc 产生催化作用的原因,本文做出如下假设:酞菁由于自身 π-π 作用,分子间会产生严重的自聚集现象,这是限制其催化活性重要因素;CoTaPc 的均相催化作用可能来源于其在电解液里克服了分子间的自聚集,实现了单分子分散,更大程度地释放出其活性催化中心。

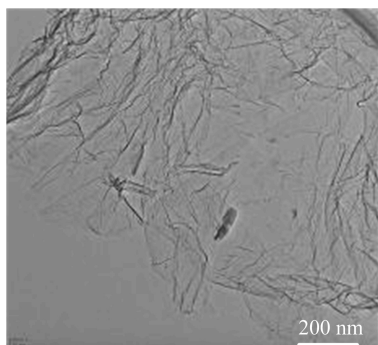
为了验证上述假设,同时考虑到 CoTaPc 的高成本,通过控制还原石墨烯和钴酞菁的质量比,在还原石墨烯上合成 3 种不同聚集程度的钴酞菁并验证它们的催化活性,这 3 种还原石墨烯/钴酞菁复合材料的 TEM 图如图 5 所示。由图 5 可知,随着钴酞菁与还原石墨烯质量比逐渐降低,还原石墨烯表面钴酞菁自聚集棒状结构逐渐减少;当钴酞菁与还原石墨烯质量比降至 1:10 时,在还原石墨烯的表面观察不到钴酞菁聚集棒状结构,钴酞菁可能以单分子级分散。

复合材料的 X 射线能谱图(energy dispersive

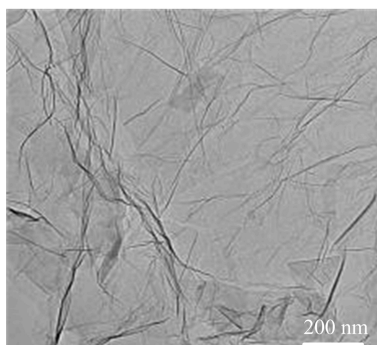
spectroscopy,EDS)中 C、N、Co 元素均匀分布,如图 6 所示。



(a) 1:1



(b) 1:5



(c) 1:10

图 5 还原石墨烯/酞菁钴复合材料 TEM 图

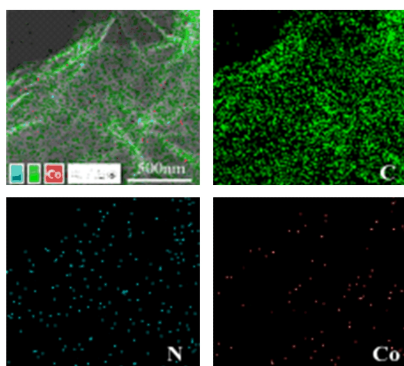


图 6 还原石墨烯/酞菁钴复合材料 EDS 图

图 6 证明了酞菁钴在还原石墨烯表面的存在以及分子级分散。酞菁钴与还原石墨烯质量比为 1:10 时复合材料的 XPS 谱图如图 7 所示,由

图 7 可知,出现的 C、N、Co 谱峰也进一步证明了 1:1 质量比下复合材料中酞菁钴分子的存在。

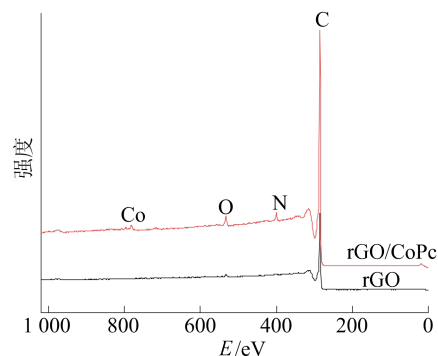


图 7 还原石墨烯/酞菁钴复合材料 XPS 谱图

将上述 3 种不同酞菁钴分子聚集程度的复合材料作为电极材料组装对称电池,测试酞菁钴聚集程度对可溶性多硫化锂转化作用的影响。3 种复合材料对称电池 CV 曲线如图 8 所示,从图 8 可以看出,与图 4 中纯还原石墨烯材料组成的对称电池的 CV 曲线(无峰虚线)相比,3 种还原石墨烯/酞菁钴复合材料对称电池 CV 曲线峰电流均有明显增加,这是酞菁钴作用的结果;当酞菁钴与还原石墨烯投料质量比为 1:1 和 1:5 时,复合材料的对称电池出现不明显的氧化还原峰,表明酞菁钴分子存在自聚集时并不能使  $\text{Li}_2\text{S}_6$  转化动力学得到非常大的改善;相比之下,酞菁钴呈现分子级分散时(投料质量比为 1:10),对称电池的氧化还原峰峰电流更大且极化更小,这意味着酞菁钴类物质保持分子分散形式能够更好地催化  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的转化。

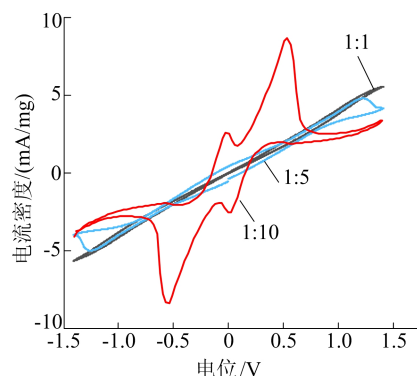


图 8 不同投料质量比复合材料对称电池 CV 曲线

结果表明:酞菁钴类物质的分子分散形式是影响其催化作用的重要因素;当酞菁钴保持单分子分散,能更大程度释放出其活性中心,表现出更好的催化性能。由此可以解释  $\text{CoTaPc}$  均相催化作用

来源于其溶解在 DOL/DME 电解液中打破分子间的自聚集形式,触发四氨基酞菁钴的催化活性。

### 2.3 锂硫电池电化学测试结果分析

对组装的锂硫电池进行循环伏安测试,进一步验证 CoTaPc 对锂硫电池中硫还原反应的影响。锂硫电池电化学测试结果如图 9 所示。

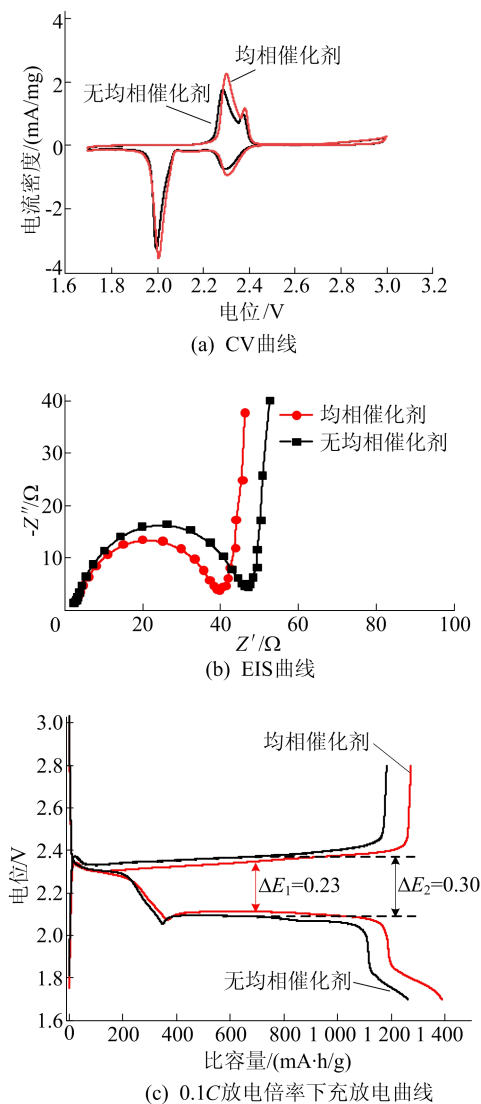


图 9 锂硫电池电化学测试结果

由图 9a 可知,加入 CoTaPc 的锂硫电池循环伏安曲线在 2.31、2.01 V 处有 2 个还原峰,而未引入 CoTaPc 的锂硫电池的 2 个还原峰峰位置则在 2.28、1.99 V 处,两者相比,CoTaPc 的加入使得锂硫电池还原峰峰电位出现右移,说明 CoTaPc 的加入能够促进  $S_8$  分子至液相  $LiPS$  至固态的  $Li_2S_2/Li_2S$  的转化,从而提升了相应转化过程的反应动力学。由图 9b 可知,加入 CoTaPc 均相催化剂的锂硫电池的界面电荷传递阻抗为  $39 \Omega$ ,低于由纯电解液组成的锂硫电池  $46 \Omega$ ,表明 CoTaPc

的存在加快了电池内部的电子转移。由图 9c 可知,加入 CoTaPc 的锂硫电池的容量为  $1395 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,高于对照组电池  $1287 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的放电比容量,且电压迟滞由  $0.30 \text{ V}$  降低至  $0.23 \text{ V}$ ,说明 CoTaPc 构成的均相催化剂在促进多硫化锂转化的同时也提升了锂硫电池整体的反应动力学,表现出更大的实际电池容量。

将  $1.0C$  放电倍率下充放电后的均相催化剂 CoTaPc 进行紫外吸收测试,以评估其在催化过程中分子结构的稳定性,结果如图 10 所示。由图 10 可知,与充放电前相比,充放电后的 CoTaPc 在  $600 \sim 800 \text{ nm}$  波长范围内表现出相似的 Q 带吸收峰,表明 CoTaPc 的基本分子结构并未随着充放电过程被破坏。

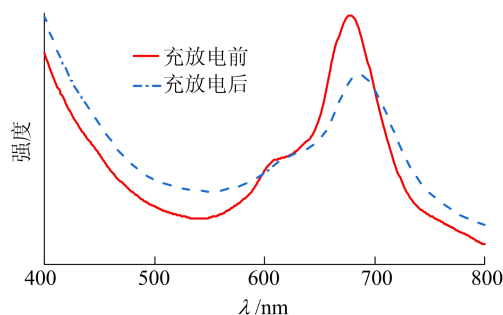


图 10 充放电前、后 CoTaPc 紫外吸收谱图

为了探究 CoTaPc 均相催化剂对锂硫电池循环性能的影响。锂硫电池于  $0.1C$  放电倍率下 100 次循环曲线如图 11 所示。

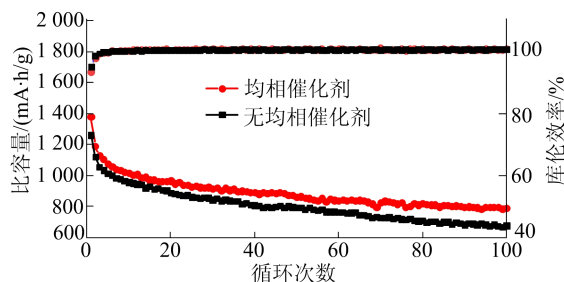


图 11 锂硫电池循环曲线

由图 11 可知,加入均相催化剂后,锂硫电池的首次放电容量为  $1395 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,放电 100 次后,其容量为  $781 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;在相同的条件下,不含均相催化剂组装的电池起始放电对于未含均相催化剂组成的电池,其容量为  $1287 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,循环 100 次后,其可逆容量只有  $678 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。较高的可逆放电比容量和稳定的循环性能说明 CoTaPc 均相催化剂可以减弱多硫化锂的“穿梭效应”,电池循环性能得到改善。

将电池放电倍率提升至 0.2C、0.5C、1.0C、2.0C 时考察电池的倍率性能,如图 12a 所示。由图 12a 可知,加入 CoTaPc 催化剂组装的锂硫电池在 0.2C、0.5C、1.0C、2.0C 放电倍率下释放出更大的循环容量和循环可逆性,说明 CoTaPc 的加入改善了电池倍率性能。在 1.0C 的充放电电流下,将电池充放电 200 次继而评估电池的长循环稳定性,如图 12b 所示。由图 12b 可知,加入 CoTaPc 均相催化剂组合成锂硫电池的最初放电容量为 976 mA·h/g,200 次连续充放电后,其容量为 694 mA·h/g,充放电效率保持在 99.7% 以上;在相同的条件下,不含 CoTaPc 均相催化剂的锂硫电池首圈放电容量仅为 709 mA·h/g,且会出现快速衰减。结果表明,CoTaPc 均相催化剂能够使得电池在 1.0C 时表现出高可逆放电比容量和较好的循环稳定性。

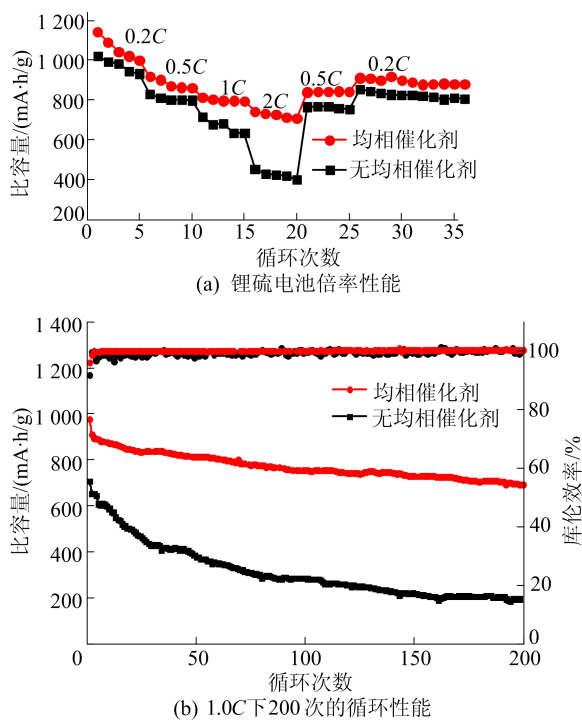


图 12 锂硫电池倍率性能和循环曲线

### 3 结 论

本文采用 CoTaPc 作为锂硫电池中的均相催化剂以抑制可溶性多硫化锂穿梭。CoTaPc 在液相条件下单分子分散形式促进了可溶性多硫化锂的转化,由它作为电解质添加剂组成的锂硫电池能够在 0.1C、1.0C 的放电倍率下发挥了较高的首次放电容量和较好的循环稳定性。本文通过使用可溶于 DOL/DME 电解液的均相催化剂加速

电化学反应,从而为减缓锂硫电池穿梭效应提供了一种新的解决方案。

### [参 考 文 献]

- [1] ZHANG M, CHEN W, XUE L, et al. Adsorption-catalysis design in the Lithium-Sulfur Battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(2): 1903008.
- [2] YAN R, OSCHATZ M, WU F. Towards stable Lithium-Sulfur battery cathodes by combining physical and chemical confinement of polysulfides in core-shell structured nitrogen-doped carbons[J]. *Carbon*, 2020, 161: 162-168.
- [3] KANG N, LIN Y, YANG L, et al. Cathode porosity is a missing key parameter to optimize Lithium-Sulfur Battery energy density[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4597.
- [4] YANG T, QIAN T, LIU J, et al. A new type of electrolyte system to suppress polysulfide dissolution for Lithium-Sulfur Battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9067-9073.
- [5] WANG Z Y, WANG L, LIU S, et al. Conductive CoOOH as carbon-free sulfur immobilizer to fabricate sulfur-based composite for Lithium-Sulfur Battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(23): 1901051.
- [6] ZHAO M Q, ZHANG Q, HUANG J Q, et al. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3410.
- [7] LI F, LIU Q, HU J, et al. Recent advances in cathode materials for rechargeable Lithium-Sulfur Batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(33): 15418-15439.
- [8] CHEN Y, ZHANG W, ZHOU D, et al. CoFe mixed metal phosphide nanocubes with highly interconnected-pore architecture as an efficient polysulfide mediator for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4731-4741.
- [9] DU Z, CHEN X, HU W, et al. Cobalt in nitrogen-doped graphene as single-atom catalyst for high-sulfur content Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3977-3985.
- [10] YE C, JIAO Y, JIN H, et al. 2D MoN-VN heterostructure to regulate polysulfides for highly efficient Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(51): 16703-16707.
- [11] WU Y, ZHU X, LI P, et al. Ultradispersed WxC nanoparticles enable fast polysulfide interconversion for high-performance Li-S Batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 636-643.
- [12] YANG X, LI X T, ZHAO C F, et al. Promoted deposition of three-dimensional Li<sub>2</sub>S on catalytic Co phthalocyanine nanorods for stable high-loading Lithium-Sulfur Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 32752-32763.
- [13] SHI Z, WANG L, XU H, et al. A soluble single atom catalyst promotes lithium polysulfide conversion in Lithium-Sulfur Batteries [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(80): 12056-12059.

(责任编辑 闫杏丽)