[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201312201

www.whxb.pku.edu.cn

苯硫酚盐基溶液的可充镁电池电解液

卞沛文 努丽燕娜* 再娜甫古丽 杨 军 王久林

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 将4-甲基苯硫酚、4-异丙基苯硫酚和4-甲氧基苯硫酚(RSH)分别与格氏试剂 C_2H_5MgCl/THF (四氢呋喃) 反应制得的苯硫酚氯化镁($RSMgCl$) (分别标记为 MBMC、IPBMC 和 MOBMC)/THF 和进一步与 Lewis 酸 $AlCl_3$ 反应制得的 $(RSMgCl)_n-AlCl_3/THF$ ($n=1, 1.5, 2$) 苯硫酚盐基溶液用作可充镁电池电解液, 采用循环伏安和恒电流充放电测试研究了电解液的镁沉积-溶出性能和氧化分解电位. 结果表明, 苯硫酚上的基团种类和 $RSMgCl$ 与 $AlCl_3$ 的比例对其电化学性能有影响. 其中, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (IPBMC) $_{1.5}-AlCl_3/THF$ 溶液具有最佳的电化学性能, 其氧化分解电位适宜 (2.4 V (vs Mg/Mg^{2+})), 镁沉积-溶出循环效率稳定, 过电位低, 电导率较高 ($2.48\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), 与正极材料 Mo_6S_8 相容性良好, 且具有一定的空气稳定性, 配制方便, 有希望应用于实际的可充镁电池体系中.

关键词: 可充镁电池; 电解液; 电化学性能; 空气稳定性; 兼容性

中图分类号: O646

Benzenethiolate-Based Solutions for Rechargeable Magnesium Battery Electrolytes

BIAN Pei-Wen NULI Yan-Na* Zainapuguli YANG Jun WANG Jiu-Lin

(School of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China)

Abstract: The benzenethiolate-based solutions $(RSMgCl)_n-AlCl_3/tetrahydrofuran$ (THF) ($R=4\text{-methylbenzene}$, $4\text{-isopropylbenzene}$, 4-methoxybenzene ; $n=1, 1.5, 2$, respectively) were obtained by the simple reaction of benzenethiol compounds with the Grignard reagent C_2H_5MgCl/THF and $AlCl_3$ in THF, and the electrochemical performance as the rechargeable magnesium battery electrolytes are reported. First, 4-methyl-benzenethiolate magnesium chloride (MBMC)/THF, 4-isopropylbenzenethiolate magnesium chloride (IPBMC)/THF, and 4-methoxybenzenethiolate magnesium chloride (MOBMC)/THF solutions (termed as $RSMgCl/THF$) were synthesized by the reaction of 4-methylbenzenethiol, 4-isopropylbenzenethiol, and 4-methoxybenzenethiol compounds, respectively, with C_2H_5MgCl/THF via a hydrogen metal-radical exchange with rapid evolution of ethane gas. Furthermore, $(RSMgCl)_n-AlCl_3/THF$ solutions were obtained by the reaction of $RSMgCl/THF$ with $AlCl_3/THF$ at different molar ratios of $RSMgCl:AlCl_3$. The benzenethiolate-based solutions as electrolytes for rechargeable magnesium batteries were characterized in term of anodic stability and reversibility of magnesium deposition-dissolution using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge techniques. Furthermore, the compatibility of the solutions with Mo_6S_8 cathode material was verified using coin cells with a Mo_6S_8 cathode, Mg anode, and benzenethiolate-based electrolyte. It is concluded that both the substituents on benzenethiol and the ratio of $RSMgCl:AlCl_3$ have an effect on the electrochemical performance. $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (IPBMC) $_{1.5}-AlCl_3/THF$ shows the best electrochemical performance with 2.4 V (vs Mg/Mg^{2+}) anodic stability, a low voltage for magnesium deposition-dissolution, a high cycling reversibility, and good compatibility with the Mo_6S_8 cathode. Moreover, the air insensitive character and easy preparation make it a promising candidate for rechargeable battery electrolytes.

Received: September 24, 2013; Revised: December 20, 2013; Published on Web: December 20, 2013.

*Corresponding author. Email: nlyn@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-5474-5887-16.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21273147) and Shanghai Municipal Science and Technology Commission, China (11JC1405700).

国家自然科学基金(21273147)和上海市科委(11JC1405700)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Rechargeable magnesium battery; Electrolyte; Electrochemical performance; Air insensitive character; Compatibility

1 引言

近年来,能源、材料和信息已然成为人类社会发展中的三大重要产业,其中能源是实现整个世界向前发展和经济快速增长最基本的动力.在现有的化学电源技术中,锂离子电池因其能量密度大、技术成熟而被广泛应用于各个领域,但由于存在安全性较低和成本较高的问题,在大型电能储存设备和电动汽车动力电池方面的应用受到一定限制.人们开始注意到在元素周期表上与锂处于对角线位置的镁,根据对角线规则,二者具有较为相似的物理和化学性能,且镁储量十分丰富,具有成本低、电极电位较低、理论容量较高、加工处理方便、对环境无污染等诸多优点,因此以金属镁为负极的可充镁电池被认为在大型电能储存设备和电动汽车动力电池方面很有发展前景.

由于镁的反应活性较高,在大多数电解液中都会形成表面钝化膜,致使镁离子无法穿过,从而难以进行可逆的镁沉积和溶出,限制了其电化学活性.研究表明,在格氏试剂(RMgX , R 为烷基或芳基, X 为卤素)、 $^{1-4} \text{Mg}(\text{BR}_2\text{R}')_2$ (其中 R 、 R' 为烷基或芳基)、 $^{5-7} \text{Mg}(\text{AX}_{4-n}\text{R}_n\text{R}')_2$ 络合物(其中 $\text{A}=\text{Al}$, B , Sb , P , As , Fe , Ta 等; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , F ; R 、 R' 为烷基或芳基, $0 < n < 4$, $n' + n'' = n$) $^{8-13}$ 和氨基镁卤化物 $^{5-7}$ 等溶于醚形成的有机溶液体系中,可以实现镁的可逆沉积.其中突破性的进展是由Aurbach等 $^{8-13}$ 提出的 $\text{Mg}(\text{AlCl}_3\text{-}n\text{R}_n\text{R}')_2$ (其中 R 和 R' 为烷基)的醚溶液体系,在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF}$ (其中 Bu 为丁基, Et 为乙基, THF 为四氢呋喃)的铝基电解液(被称为“一代”电解液,该电解液由Lewis碱 MgBu_2 和Lewis酸 AlEtCl_2 按1:2摩尔比反应制得)中,呈现出极高的镁沉积-溶出的可逆性,其氧化分解电位为 2.5 V (vs Mg/Mg^{2+}) (研究中发现电解液在不同电极上的氧化分解电位差异较大,不特别说明时表示的是对铂电极而言 14),室温电导率为 $1\text{--}2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.此体系主要的问题是合成过程复杂,所用溶剂 THF 挥发性较大,使电解液不宜长期放置,氧化分解电位仍然较低.Aurbach小组 $^{15-17}$ 接着将烷基卤铝络合物中的烷基基团全部换为苯基,得到了全苯基镁铝卤络合物/ THF 的铝基电解液(被称为“二代”电解液),该电解液由Lewis碱 PhMgCl (其中 Ph 为苯基)和Lewis酸

AlCl_3 按2:1摩尔比在 THF 中反应制得.相比于“一代”电解液,该电解液的氧化分解电位可达到 3 V (vs Mg/Mg^{2+}),电导率也显著提高,镁离子能够较快、可逆地插入到 Mo_6S_8 正极材料中.Muldoon等 7,18 将氨基镁氯化物 HMDSMgCl (其中 HMDS 为 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$)与 AlCl_3 反应改性后,电解液的氧化分解电位可达 3.2 V (vs Mg/Mg^{2+}).我们课题组 19,20 提出的硼基电解液 $\text{Mes}_3\text{B}-(\text{PhMgCl})_2/\text{THF}$ (其中 Mes_3B 为三(3,5-二甲基苯基)硼烷),可将电解液的阳极稳定性提高到 3.5 V (vs Mg/Mg^{2+}),但这些电解液均对湿气具有敏感性,不能暴露于空气中.另外,考虑到制备过程简单易行、原材料价格便宜,我们还利用格氏试剂与活泼氢的反应,分别制备并研究了吡咯烷基和苯酚盐基电解液,其氧化分解电位可分别达到 2.3 和 2.6 V (vs Mg/Mg^{2+}),具有稳定的镁沉积-溶出性能, 21,22 并进一步采用具有两个活泼氢的乙烯硫脲与不同类型的格氏试剂相反应,研究了格氏试剂类型对电解液的氧化分解电位和镁的沉积-溶出效率、循环稳定性影响. 23 本文将常见的格氏试剂与含有活泼氢的三种苯硫酚反应,并分别进一步与 AlCl_3 在不同比例下混合生成具有一定空气稳定性的苯硫酚盐基电解液,研究了苯硫酚上的基团种类和 RSMgCl 与 AlCl_3 的摩尔比对其电化学性能的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

4-甲基苯硫酚(98%)、4-异丙基苯硫酚(95%)、4-甲氧基苯硫酚(97%)购于上海百灵威化学技术有限公司, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}/\text{THF}$ 格氏试剂和镁条(纯度 $>99.99\%$)购于Aldrich, 无水 AlCl_3 (98%)购于Alfa Aesar, 四氢呋喃使用之前经实验室自组装设备重蒸纯化处理去除微量水.所有试剂放置于氩气手套箱(MBRAUN, 德国UNILAB)中备用.铂(Pt)盘($d=2 \text{ mm}$)电极购于上海仙仁仪器仪表有限公司.

使用CHI660电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)作循环伏安扫描测试, LAND-CT2001A系统测试扣式电池中电解液的镁沉积与溶出循环特性. FE30电导率仪和inLab710电极(Mettler Toledo, Switzerland)测试电解液的电导率. D/max-2200/PC型X射线衍射仪(XRD, 日本Rigaku公司)分析沉积

在金属表面的组分。

2.2 实验方法

2.2.1 电解液配置

在氩气手套箱内, 室温条件下, 取 2 mmol 的 4-甲基苯硫酚、4-异丙基苯硫酚、4-甲氧基苯硫酚分别加入到干净的圆底烧瓶中, 加入 1 mL 的 THF 搅拌后, 再加入 1 mL 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}/\text{THF}$ 溶液(反应物的摩尔比为 1:1)搅拌, 得到三种 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RSMgCl/THF 溶液, 其中 RSMgCl 分别命名为 MBMC (4-methyl-benzenethiolate magnesium chloride, 4-甲基苯硫酚氯化镁), IPBMC (4-isopropylbenzenethiolate magnesium chloride, 4-异丙基苯硫酚氯化镁), MOBMC (4-methoxybenzenethiolate magnesium chloride, 4-甲氧基苯硫酚氯化镁)。反应式(1)为 4-甲基苯硫酚和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ 的反应, 其它两种苯硫酚与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ 反应与(1)式类似,

再将 AlCl_3 通过搅拌溶于 THF 中(摩尔比为 1:2), 分别与 RSMgCl/THF 在不同摩尔比下混合, 得到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{RSMgCl})_n\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ ($n=1, 1.5, 2$)。

2.2.2 Mo_6S_8 正极材料的制备

首先通过熔盐法合成 Chevrel 相 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, 反应如(2)式所示:²⁴

按照化学计量比称取 $\text{CuS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 MoS_2 、 Mo 粉末以及熔盐 KCl (反应物与熔盐摩尔比为 1:2), 研磨使其均匀混合, 在氩气气氛保护下于 850°C 的温度下烧结 60 h, 升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后自然冷却至室温。所得粉末用热的去离子水超声清洗 3~4 次, 离心后 110°C 下真空干燥 2 h, 得到 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 。

将 1.2 g 的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 材料放入 20 mL 的盐酸水溶液($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 体积比为 1:1)中, 在室温下搅拌 2~4 天, 过程中通 7 h O_2 ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)以加速反应进行, 其反应方程式如式(3)所示。²⁵ 之后将该溶液离心, 用 100 mL 去离子水清洗 3~4 次, 离心后 120°C 下真空干燥 2 h, 得到 Mo_6S_8 正极材料。

2.2.3 电化学性能的测试

电解液中镁的电化学沉积-溶出性能通过循环伏安(CV)曲线来测定, 测试过程均在室温、氩气手套箱中进行。实验采用三电极体系, 工作电极为铂盘电极, 使用前用三氧化铝粉末进行抛光处理, 然后用去离子水及无水乙醇清洗, 烘干后使用。参比电极、对电极均采用表面用 800Cw 砂纸打磨处理干净的镁条。测试用的三电极管及塞子均经过烘干处理。测量时, 从开路电位开始向负方向扫描, 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

通过 CR2016 扣式电池的恒电流充放电测试电解液中镁的电化学沉积-溶出循环性能。扣式电池的组装在氩气气氛手套箱中进行。采用的正极为铜箔(99.99%)、负极为镁条(使用前用 800Cw 砂纸打磨光亮), 隔膜为 Entek PE 膜; 电池组装后在室温放置 4 h 后进行测量。充放电过程中的电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 镁的沉积过程通过放电时间控制, 而镁的脱出通过充电极限电位到 0.8 V 来控制, 每次充电与放电过程之间缓冲时间为 30 s。

按质量比 8:1:1 称取正极活性材料 Mo_6S_8 、Super-P 导电碳和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂(PVDF 预先溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中配成浓度为 $0.02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液)置于小烧杯中, 磁力搅拌 4 h 得到混合均匀的粘稠浆料。将浆料均匀涂敷于 Cu 箔集流体上, 冲成均一的极片, 并在 120°C 下真空干燥 5 h 后, 迅速转移至氩气手套箱中, 以打磨光亮的镁片为负极, Entek PE 膜为隔膜, 与上面自制的电解液一起组装成 CR2016 扣式可充镁电池。组装好的电池在室温下静置 4 h, 使电解液完全浸润后进行充放电性能测试。

2.2.4 XRD 测试

恒电流条件下进行镁在金属 Cu 基质上的沉积, 沉积电量为 $85.68 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。实验采用两电极体系, 室温条件下在氩气气氛的手套箱中进行测定, 仪器设备采用 CHI660C 电化学工作站; 正极为铜片, 表面用无水乙醇擦拭干净; 负极为镁条, 使用前用 800Cw 砂纸打磨光亮。

将沉积好的扣式电池在氩气气氛手套箱中打开, Cu 片上的沉积样品用重蒸后的 THF 溶剂进行冲洗, 晾干后密封取出, 使用 X 射线衍射仪(Cu 靶)对铜基质上的电沉积物进行 XRD 检测, 扫描范围为 $30^\circ\text{--}75^\circ$, 扫描速率为 $4.0 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 RSMgCl/THF 电解液

图1为4-甲基苯硫酚、4-异丙基苯硫酚、4-甲氧基苯硫酚与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ /THF格氏试剂以1:1摩尔比反应配制的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RSMgCl (MBMC、IPBMC和MOBMC)/THF溶液在铂盘电极上的循环伏安曲线. 三种溶液中都可以进行镁的电化学沉积和溶出, 且沉积-溶出曲线差别不大. 在从开路电位向负向扫描的过程中, 从 -0.2 V (vs Mg/Mg^{2+})以下开始出现沉积电流, 沉积过程中呈现一个典型的由过电位驱动产生晶核及晶核生长的成核环; 正向扫描时, 从 0 V (vs Mg/Mg^{2+})左右电流开始上升, 表示镁开始溶出, 在 0.7 V (vs Mg/Mg^{2+})附近出现的峰为镁的氧化溶出峰; 然后, 电流值趋于稳定, 基本不变, 表明镁溶出过程结束; 继续向正方向扫描, 重新开始出现电流上升, 此时的过程为电解液的氧化分解, 刚开始出现电流明显上升所对应的电位为电解液的氧化分解电位. 从图中可以得出 MBMC/THF、IPBMC/THF、MOBMC/THF 溶液的氧化分解电位分别为 1.55 、 1.65 和 1.85 V (vs Mg/Mg^{2+}). 硫酚中苯环上取代基的类型对电解液的氧化分解电位有明显影响. 在苯环相同的对位上引入供电子基团, 离域的电子可与苯环形成稳定的共轭结构, 从而稳定

图1 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MBMC/THF、IPBMC/THF、MOBMC/THF 电解液中镁在铂盘电极上沉积-溶出的典型循环伏安曲线

Fig.1 Typical cyclic voltammetry (CV) curves of Mg deposition-dissolution on Pt disk electrode in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MBMC/THF, IPBMC/THF, and MOBMC/THF electrolytes
MBMC: 4-methyl-benzenethiolate magnesium chloride; IPBMC: 4-isopropylbenzenethiolate magnesium chloride; MOBMC: 4-methoxybenzenethiolate magnesium chloride; THF: tetrahydrofuran

R-Mg 键, 提高其电化学稳定性. 文中采用了供电子能力差异明显的三种基团, 其中, 甲氧基供电子能力最强, 其次为异丙基, 最后为甲基, 因此电解液的氧化分解电位顺序为 MOBMC/THF>IPBMC/THF>MBMC/THF.

3.2 (RSMgCl)₂-AlCl₃/THF 电解液

鉴于“二代”电解液由 Lewis 碱 PhMgCl 和 Lewis 酸 AlCl_3 反应的制备思路, 我们接着将以上三种 RSMgCl/THF 溶液分别与 AlCl_3 /THF 以 2:1 摩尔比配制成 $(\text{RSMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 电解液, 比较了其中的镁沉积-溶出性能. 图2为三种 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{RSMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ /THF 电解液在铂盘电极上的循环伏安曲线. 可以看出, 加入 AlCl_3 /THF 后, 电解液仍具有镁的沉积-溶出性能, 且电解液体系沉积-溶出电流值变大, 阳极氧化分解电位有了很明显的改善, 分别从 1.55 、 1.65 和 1.85 V 上升到了 2.3 、 2.4 和 2.2 V . 其中, $(\text{IPBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF 氧化分解电位与“一代”电解液相当, 且具有优异的镁沉积-溶出性能, 下文对 IPBMC 与 AlCl_3 形成的电解液体系进行更深入的研究.

3.3 (IPBMC)_n-AlCl₃/THF ($n=1, 1.5, 2$) 电解液

Aurbach 小组¹⁰在对铝基电解液的研究过程中发现, 不同路易斯酸碱的摩尔比对电解液的电化学性能有显著的影响. 基于此考虑, 我们将上面得到的 IPBMC 路易斯碱与 AlCl_3 路易斯酸以不同摩尔比

图2 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{MBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF、 $(\text{IPBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF、 $(\text{MOBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF 电解液中镁在铂盘电极上沉积-溶出的典型循环伏安曲线

Fig.2 Typical CV curves of Mg deposition-dissolution on Pt disk electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{MBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF, $(\text{IPBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF, and $(\text{MOBMC})_2\text{-AlCl}_3$ /THF electrolytes

混合, 比较了其中的镁沉积-溶出性能. 图3为三种 $(\text{IPBMC})_n\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ ($n=1, 1.5, 2$) 电解液中镁沉积-溶出的循环伏安性能. 图中显示, 不同比例电解液的氧化分解电位相差不大, 均为 2.4 V 左右, 但电流密度随着比例的上升而下降. 电导率测试表明三种溶液的电导率值分别为 2.98、2.48 和 1.57 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与图3中的镁沉积-溶出的电流密度大小相符. 当 IPBMC 与 AlCl_3 摩尔比为 1:1 时, 氧化还原电流密度值是最高的, 但该电解液放置一段时间后会现沉淀, 因而 $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液为较佳的选择.

3.4 $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液

鉴于现开发的可充镁电池电解液体系多在空气中不稳定, 接触空气后就不再能够进行镁的可逆沉积和溶出, 电化学活性丧失. 因此, 我们进一步考察了苯硫酚盐基电解液体系在空气中的稳定性. 图4为将 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_1\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液暴露在空气中 1 h 后的循环伏安曲线. 可以看出, 镁仍能够在该电解液中进行可逆的沉积和溶出, 且氧化分解电位与在真空操作条件下的差别不大, 镁的沉积-溶出电流稍有降低(溶出峰电流密度从 $17\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降为 $12\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 说明该电解液体系对空气中的氧气和水分敏感性不强烈, 在空气中具有一定的稳定性. 但实验中将电解液暴露在空气中超过 1 h 后,

图3 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_1\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 、 $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 、 $(\text{IPBMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液中镁在铂盘电极上沉积-溶出的典型循环伏安曲线

Fig.3 Typical CV curves of Mg deposition-dissolution on Pt disk electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_1\text{-AlCl}_3/\text{THF}$, $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$, and $(\text{IPBMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ electrolytes

图4 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液在空气中放置 1 h 后在铂盘电极上的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of Pt disk electrode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ electrolyte exposed to air for 1 h

电解液不再有电化学活性. 电解液在空气中的稳定性有利于电解液制备过程的简化以及实际应用中电池的组装.

图5为在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液中, 以 $85.68\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电量在 Cu 基底表面沉积所得到沉积物的 XRD 图谱. 图中在 32.2° 、 34.4° 、 36.6° 、 47.8° 、 57.4° 、 63.1° 、 68.7° 和 70.0° 处的衍射峰为金属镁的特征峰(JCPDS 35-0821), 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 为铜基底的衍射峰, 除此之外没有别的峰, 这说明了铜基底上的沉积物确实是金属镁.

镁电极在电解液体系中可逆沉积-溶出的过程是表征可充镁电池电解液电化学性能的一个重要参数, 可以通过扣式电池的恒电流循环充放电方法测试. 图6显示了 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 溶液中 Cu 基底上镁的沉积-溶出循环曲线和效率

图5 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 电解液体系中在 Cu 基底上沉积物的 X 射线衍射(XRD)谱图

Fig.5 X-ray diffraction (XRD) pattern of the electrodeposited compound on Cu substrate in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{IPBMC})_{1.5}\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ electrolyte

图6 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (IPBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF 电解液中 Cu 基底上的镁沉积-溶出循环曲线(a)和循环效率(b)

Fig.6 Mg deposition-dissolution cycling curves (a) and efficiency (b) on Cu substrate in 0.5 mol L^{-1} (IPBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF electrolyte

Inset in the figure (a) is a typical galvanostatic curve.

(镁溶出的电量和镁沉积的电量之比). 由图中可以看出稳定循环过程中镁的沉积、溶出电位约为 $\pm 0.1 \text{ V}$, 镁在 Cu 基底上的首次沉积-溶出效率为 75.4%, 从第二个循环开始接近 90%, 循环稳定后效率可达到 98.9%. 说明该电解液具有较高的镁可逆沉积-溶出循环效率.

为了证明所开发的苯硫酚盐基电解液体系可以用于可充镁电池, 我们测试了 (IPBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF 电解液与 Chevrel 相正极材料 Mo $_6$ S $_8$ 的兼容性. 采用 Chevrel 相的 Mo $_6$ S $_8$ 作为正极, 打磨光亮的镁片作为负极, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (IPBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF 溶液作为电解液组装成 CR2016 型扣式电池, 并对其进行充放电性能测试. 测试条件采用 $0.37C$ ($1C=122 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 倍率, 充放电截止电压分别设为 1.7 和 0.5 V, 结果如图 7 所示. 从图中可以看出, 该电池在较大倍率 ($0.37C$) 下能够很好地进行充放电循环, 放电

图7 室温下 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (IPBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF 电解液中 Mg/Mo $_6$ S $_8$ 扣式可充镁电池在 $0.37C$ 倍率下的充放电曲线

Fig.7 Charging and discharging curves of the rechargeable Mg/Mo $_6$ S $_8$ coin-cell in 0.5 mol L^{-1} (PBMC) $_{1.5}$ -AlCl $_3$ /THF electrolyte at a current rate of $0.37C$ at room temperature

曲线表现出两个特征电压平台, 分别为 1.1 和 0.9 V, 平均放电容量约为 $30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些结果证明苯硫酚盐基电解液与正极材料具有较好的兼容性, 有望应用于实际的可充镁电池体系中.

4 结 论

本文通过简单的方法制备了一类含苯硫酚盐的 THF 溶液作为可充镁电池的新型电解液, 运用循环伏安、充放电测试对该类电解液中镁可逆沉积-溶出性能和阳极氧化分解电位进行了系统的测试, 研究表明该电解液体系具有较高的电导率、较高的阳极氧化分解电位、可逆的镁沉积-溶出过程, 并具有一定的空气稳定性, 与常用的可充镁电池正极材料 Mo $_6$ S $_8$ 具有好的兼容性, 能够应用于可充镁电池中.

References

- (1) Genders, J. D.; Pletcher, D. J. *Electroanal. Chem. Interfa. Electrochem.* **1986**, *199*, 93. doi: 10.1016/0022-0728(86)87044-9
- (2) Liebenow, C. J. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 221. doi: 10.1023/A:1018464210084
- (3) Lu, Z.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *466*, 203. doi: 10.1016/S0022-0728(99)00146-1
- (4) Aurbach, D.; Moshkovich, M.; Schechter, A.; Turgeman, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 31.
- (5) Gregory, T. D.; Hoffman, R. J.; Winterton, R. C. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 775. doi: 10.1149/1.2086553
- (6) Liebenow, C.; Yang, Z.; Lobitz, P. *Electrochem. Commun.* **2000**,

- 2, 641. doi: 10.1016/S1388-2481(00)00094-1
- (7) Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Oliver, A. G.; Sugimoto, T.; Matsui, M.; Kim, H. S.; Allred, G. D.; Zajicek, J.; Kotani, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5941. doi: 10.1039/c2ee03029b
- (8) Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich, M.; Levi, E. *Nature* **2000**, *407*, 724. doi: 10.1038/35037553
- (9) Aurbach, D.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Cohen, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1004.
- (10) Aurbach, D.; Gizbar, H.; Schechter, A.; Chusid, O.; Gottlieb, H. E.; Gofer, Y.; Goldberg, I. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A115.
- (11) Gizbar, H.; Vestfrid, Y.; Chusid, O.; Gofer, Y.; Gottlieb, H. E.; Marks, V.; Aurbach, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3826. doi: 10.1021/om049949a
- (12) Vestfried, Y.; Chusid, O.; Gofer, Y.; Aped, P.; Aurbach, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 3130. doi: 10.1021/om061076s
- (13) Viestfried, Y.; Levi, M. D.; Gofer, Y.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 183. doi: 10.1016/j.jelechem.2004.09.034
- (14) Chen, Q.; Nuli, Y. N.; Yang, J.; Kailibinuer, K.; Wang, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2625. [陈强, 努丽燕娜, 杨军, 凯丽比努尔·克日木, 王久林. 物理化学学报, **2012**, *28*, 2625.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201208032
- (15) Aurbach, D.; Suresh, G. S.; Levi, E.; Mitelman, A.; Mizrahi, O.; Chusid, O.; Brunelli, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4260.
- (16) Mizrahi, O.; Amir, N.; Pollak, E.; Chusid, O.; Marks, V.; Gottlieb, H.; Larush, L.; Zinigrad, E.; Aurbach, D. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A103.
- (17) Pour, N.; Gofer, Y.; Major, D. T.; Aurbach, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6270. doi: 10.1021/ja1098512
- (18) Kim, H. S.; Arthur, T. S.; Allred, G. D.; Zajicek, J.; Newman, J. G.; Rodnyansky, A. E.; Oliver, A. G.; Boggess, W. C.; Muldoon, J. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 427. doi: 10.1038/ncomms1435
- (19) Guo, Y. S.; Zhang, F.; Yang, J.; Wang, F. F. *Electrochem. Commun.* **2012**, *18*, 24. doi: 10.1016/j.elecom.2012.01.026
- (20) Guo, Y. S.; Zhang, F.; Yang, J.; Wang, F. F.; Nuli, Y. N.; Hirano, S. I. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9100. doi: 10.1039/c2ee22509c
- (21) Zhao, Q. S.; Nuli, Y. N.; Guo, Y. S.; Yang, J.; Wang, J. L. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6530. doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.114
- (22) Wang, F. F.; Guo, Y. S.; Yang, J.; Nuli, Y. N.; Hirano, S. I. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10763. doi: 10.1039/c2cc35857c
- (23) Bian, P. W.; Nuli, Y. N.; Chen, Q.; Yang, J.; Wang, J. L. *Electrochemistry* **2014**, *20*, 1. [卞沛文, 努丽燕娜, 陈强, 杨军, 王久林. 电化学, **2014**, *20*, 1.]
- (24) Lancry, E.; Levi, E.; Mitelman, A.; Malovany, S.; Aurbach, D. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1879. doi: 10.1016/j.jssc.2006.02.032
- (25) Lancry, E.; Levi, E.; Gofer, Y.; Levi, M.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2832. doi: 10.1021/cm034944+