

Effect of Substituent Groups in Phenyl Grignard Reagent Electrolytes on Electrochemical Performance*

Yongsheng Guo, Fan Zhang, Jun Yang[#]

Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai
Email: [#]yangj723@sjtu.edu.cn

Received: Jan. 23rd, 2013; revised: Feb. 20th, 2013; accepted: Feb. 28th, 2013

Copyright © 2013 Yongsheng Guo et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Mg can be reversibly deposited from ethereal solutions of Grignard salts of the RMgX type (R = alkyl, aryl groups and X = Cl, Br etc.). However, effect of different substituent groups on the electrochemical properties of Grignard electrolyte is rarely studied. In this paper, we synthesized a series of phenyl Grignard reagents with substituent groups in different positions and investigated their electrochemical performance. The results show that the Mg deposition/dissolution reversibility and electrochemically stable window of the phenyl Grignard reagent electrolytes are greatly influenced by fluorine or methyl group in different positions on the phenyl ring. These findings pave the way to develop new electrolyte systems for rechargeable magnesium battery.

Keywords: Grignard Reagent; Substituent; Magnesium Deposition-Dissolution; Anodic Stability; Rechargeable Magnesium Battery

取代基对苯基格氏试剂电解液电化学性能的影响*

郭永胜, 张帆, 杨军[#]

上海交通大学化学化工学院, 上海
Email: [#]yangj723@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2013年1月23日; 修回日期: 2013年2月20日; 录用日期: 2013年2月28日

摘要: 镁能够在格氏试剂 RMgX(R 为烷基和苯基等, X 为卤素)的醚溶液中实现可逆沉积-溶出, 然而, 对于不同取代基对格氏试剂电解液的电化学性能影响却很少有人研究。在本文中, 我们合成了一系列氟或甲基在不同位置取代的苯基格氏试剂电解液, 并研究了他们的电化学性能。结果表明, 苯环上不同位置被氟或甲基取代对苯基格氏试剂电解液的镁沉积-溶出可逆性和电化学稳定窗口有显著影响。这些发现为开发新的可充镁电池电解液体系打下了基础。

关键词: 格氏试剂; 取代基; 镁可逆沉积-溶出; 阳极稳定性; 可充镁电池

1. 引言

随着化石能源的减少和环境污染的不断加重, 迫切需要科学家开发出具有高能量, 高安全性以及低成本

*资助信息: 本项目得到科技部 973 项目(项目编号: 2007CB209700)资助。

[#]通讯作者。

本的新型的二次电池, 以满足电动汽车及和储能电站等对动力电池的要求^[1]。金属镁具有理论比容量高 (2205 mAh·g⁻¹, 3832 mAh·cm⁻³), 电极电位较负(-2.37 V vs. SHE), 和金属锂相比, 具有价格便宜(约为锂的 1/25), 易加工处理, 安全性高, 不容易产生枝晶等优点。因此, 以镁为负极的可充镁电池在大负荷用途方

面具有潜在的优势(安全、便宜、长寿命等),成为近年来新型化学电源研究领域的焦点之一,越来越受到人们的重视^[2-4]。然而,可充镁电池的研究还处于初级阶段,阻碍其发展的主要瓶颈之一就是缺乏具有宽电化学稳定窗口且能够可逆沉积镁的电解液体系^[5]。

镁是一种活泼金属,能够和多种质子溶剂发生反应。镁在不同电解质溶液中的电化学性质已经研究的比较深入, Lossius L. P.等曾经考察了 9 种镁盐分别在 20 种极性非质子有机溶剂以及 70 种它们的混合溶液中的电导率及镁沉积-溶出特性^[6]。Aurbach 等^[7]用循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、石英晶体微天平(EQCM)等方法研究了镁在一系列不同极性非质子有机电解液中的电化学行为。研究结果表明,镁在绝大部分电解质溶液中都会像锂一样产生一层表面钝化膜,但不同的是,锂的表面膜是锂离子的优良导体,而镁表面生成的这种钝化膜却是镁离子的不良导体,致使镁的沉积-溶出难以顺利进行。

众所周知,镁电极在格氏试剂的醚溶液中能够避免生成致密的钝化膜,从而实现镁的可逆沉积。1986 年 Genders 等^[8]用微电极技术研究了金属镁在四氢呋喃(THF)溶液和碳酸丙烯酯(PC)溶液中的沉积溶出情况。发现格氏试剂乙基溴化镁(EtMgBr)(0.5 mol·dm⁻³)的四氢呋喃(THF)溶液用做电解液时, Mg/Mg²⁺离子对的平衡电位比 Li/Li⁺离子对高出约 0.85 V,金属镁在 1 mA·cm⁻² 电流密度下能以较高的库伦效率实现可逆沉积。而在溴化镁(MgBr₂)和高氯酸镁(Mg(ClO₄)₂)的 THF 或碳酸丙烯酯(PC)溶液中则不能实现。1997 年, Liebenow 等^[9]研究了基质材料对镁在格氏试剂电解液中沉积形貌的影响。研究发现,在 EtMgBr 的 THF 溶液中,镁的沉积-溶出效率取决于镁的沉积形貌,而镁的沉积形貌与基质材料有很大关系,如在镍和铜上得到的是不规则的树枝状镁结晶,沉积-溶出效率为 70%~90%;在银和金基质上,则可以得到光滑致密的镁沉积层,镁的沉积-溶出效率接近 100%。Aurbach 小组^[7]对镁在格氏试剂中可逆沉积-溶出的机理进行了分析,结果表明,由于镁既不与格氏试剂盐(RMgX)发生反应,也不与醚类溶剂(如 THF)反应,在镁/电解液界面几乎不存在钝化膜,因此镁能够进行可逆沉积与溶出。但电化学阻抗谱分析测试表明,镁界面的阻抗非常之大^[10],达到几万欧姆。因为镁在格氏试剂的

醚溶液中不生成钝化膜,所以高的界面阻抗不太可能是由于沉积层的表面钝化膜所引起的,镁界面阻抗高的原因可能是由于某种吸附现象造成的^[11]。EQCM^[7]及 *in-situ* FTIR^[12]研究也证实了这个观点:即镁在格氏试剂电解液中的沉积-溶出过程远非简单的两电子迁移过程,而是伴随有与高阻抗有关的复杂的吸附与脱吸附过程。2010 年,我们首次对电子效应对格氏试剂电解液电化学性质的影响进行了研究^[13],发现在苯基格氏试剂的对位上引入强吸电子的 F 元素,可以显著提高其电化学窗口及其他电化学性质。但并未对不同位置取代及不同取代基团对格氏试剂电化学性能的影响进行深入研究。

本文合成了一系列具有不同取代基团和取代位置的苯基格氏试剂醚溶液,并对其电化学性能进行了系统研究,得到了一些有意义的结果,为设计新型可充镁电池电解液提供了理论基础。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

扣式电池的组装在惰性气氛手套箱(布劳恩,德国)中进行,水氧含量均小于 1 ppm。采用电化学工作站(CHI650C)进行循环伏安测量,利用梅特勒 FE30 电导率仪及 Inlab710 电极测试格氏试剂电解液的电导率。利用武汉蓝电(Land-CT2001A)充放电测试系统镁的沉积-溶出过程。

所有的氟取代溴苯及甲基取代溴苯都购买于上海达瑞精细化学品有限公司(98%,分析纯)、镁条购买于阿拉丁试剂有限公司(纯度 99.5%)、高纯四氢呋喃(THF)由 Na 和二苯甲酮回流下重蒸纯化制得。

2.2. 格式试剂合成

格氏试剂由有机卤代物(卤代烷、卤代芳烃等)和金属镁在干燥的醚类溶剂(如 THF)中反应而成^[14],其合成路线如图 1 所示:

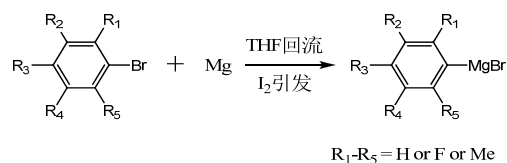


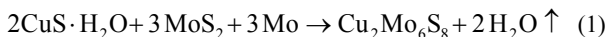
Figure 1. Synthesis route of Grignard reagents
图 1. 格氏试剂的合成路线

采用标准的 Schlenk 技术(无水无氧操作技术)来制备格氏试剂, 具体合成操作方法如下:

首先将整个系统抽真空(<0.3 mbar), 在抽真空状态下用高温电吹风从下至上加热整个系统, 以除去玻璃仪器上的痕量水分。冷却至室温后, 充入高纯氮气, 在保持系统正压时, 加入一定量的 Mg 条(0.264 g, 11 mmol), 少量 I₂(作为引发剂)至 50 mL 的三口烧瓶中。称取定量的对溴甲苯(1.71 g, 10 mmol)加入到恒压滴液漏斗中, 然后加入 10 mL 的高纯四氢呋喃形成约 1 mol·L⁻¹ 的溶液。在三口烧瓶中加入少量上述溶液(以刚好盖住 Mg 条为宜), 之后稍微加热引发反应(引发前不要搅拌), 反应引发后开启磁力搅拌, 在回流下缓慢滴加反应液, 使烧瓶中保持微沸。滴加完后, 继续搅拌, 油浴加热(65℃)回流 1~2 小时, 然后冷却至室温得产品。格氏试剂的浓度采用酸碱滴定法进行标定。同样的方法来其它不同取代基的芳基格氏试剂。

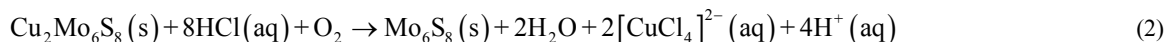
2.3. Chevrel 相 Mo₆S₈ 正极材料的合成

首先通过熔盐法合成 Chevrel 相 Cu₂Mo₆S₈, 反应方程式如下^[15]:



按照化学计量比称取 CuS·H₂O、MoS₂、Mo 粉以及熔盐 KCl(反应物与熔盐比例为 1:2)。然后将这些称好的粉末放在一起研磨 30 分钟, 使其均匀地混合在一起。将研磨好的粉末压成薄片放入石英舟中, 然后置于管式电阻炉中, 在氩气气氛保护下, 850℃ 温度下烧结 60 小时, 升温速率为 2℃·min⁻¹, 然后随炉自然冷却至室温后取出。所得粉末用热的去离子水超声清洗 3 次。离心后所得产物即为 Cu₂Mo₆S₈, 该物质在 110℃ 温度下真空干燥 2 小时后做 XRD 分析。

为了得到 Mo₆S₈ 正极材料, 我们将 1.2 g 的 Cu₂Mo₆S₈ 材料混入盛有 20 ml 的盐酸水溶液(HCl:H₂O = 1:1)的烧杯中, 在室温下搅拌 2~4 天, 其反应方程式如式(2)所示^[16]。为了加速反应的进行, 在搅拌过程中可以通 O₂(100 c·min⁻¹)7 个小时, 之后将该溶液离心, 用 100 ml 去离子水清洗 3~4 次后得到 Mo₆S₈ 正极材料, 120℃ 下真空干燥 2 小时后做 XRD 分析。



2.4. 电化学测试

格氏试剂电解液的电化学可逆沉积镁特性首先通过循环伏安曲线(CV)来判断。整个实验在氩气气氛的手套箱中进行, 采用三电极体系测试。工作电极为 Pt 盘电极(直径 2 mm, 工作面积为 0.0314 cm²)。对电极和参比电极均采用打磨光亮的镁条。测量时, 从开路电位(OCV)开始向负方向扫描, 扫描速率为 50 mV·s⁻¹。所有电极均采用纳米三氧化铝粉末(500 nm)进行抛光处理, 然后用依次用丙酮, 去离子水, 丙酮进行清洗, 彻底除去整个电极表面的杂质。将清洗好的电极真空干燥 3 小时后, 放入手套箱中备用。

镁在金属基质上的沉积-溶出循环效率通过组装 CR2016 扣式电池来进行测试。工作电极为抛光的 Cu 电极, 对电极采用打磨光亮的镁片。隔膜为标准的 Clegard 2400 膜, 电解液为格氏试剂的 THF 溶液。电池组装好后, 在室温下静置 2~4 小时后再进行测量。整个测试过程在 Land 充放电测试系统上进行。放电时工作电极上发生的是镁的电化学沉积反应, 电流密度采用 0.5 mA·cm⁻², 采用时间控制(放电 1 小时); 充电过程则是对应沉积在工作电极上的镁的溶出反应, 电流密度为 0.5 mA·cm⁻², 采用电压控制(充电至 0.8 V vs. Mg RE)。

3. 实验结果与讨论

格氏试剂镁盐(RMgX)在 THF 溶液中由于能够形成稳定的离子对, 从而能够保证具有可逆沉积镁的特性, 其电化学稳定窗口主要由 R 基团或卤素的种类决定, 从卤素(F, Cl, Br, I)的标准电极电位来看, 普通格氏试剂镁盐电解液的电化学稳定窗口远没有达到卤素氧化的电位^[17]。所以卤素的种类对其电化学稳定窗口影响是次要因素。因此, 在研究中, 卤素固定为 Br 元素, 改变不同 R 基团, 合成一系列苯基格氏试剂镁盐电解液, 研究不同取代基及不同取代位置对苯基格氏试剂的电化学性能影响。

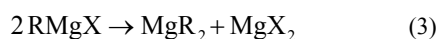
3.1. 不同位置 F 取代苯基格式试剂

首先我们合成了一系列不同位置氟取代的苯基

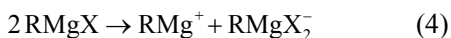
格氏试剂电解液，并对它们之间的电化学性能进行了对比，图 2 为典型的三种氟代格氏试剂电解液在 Pt 电极上的循环伏安曲线。从图中可以看出，在对位取代和间位取代的氟苯基溴化镁的 THF 溶液中均可以实现镁的可逆沉积与溶出，其电化学窗口分别为 2.4 V 和 2.35 V。镁的可逆沉积 - 溶出峰电流在对位取代的氟苯基溴化镁电解液中最大，而邻位取代的氟苯基格氏试剂电解液几乎没有电化学活性，仅有很微弱的镁沉积峰，并没有观察到镁的溶出峰(如图 2 的插图所示)。

我们也测试了多 F 离子取代的苯基格氏试剂的电化学性质，如图 3 所示。在苯基邻位上没有 F 原子取代的 3,5-二氟苯基溴化镁中，仍然能够实现镁的可逆沉积 - 溶出过程(图 3(a))，而邻位上有 F 取代的 2,4,5-三氟苯基溴化镁与邻氟苯基溴化镁一样，也没有电化学活性，镁在其中不能进行可逆沉积 - 溶出，也仅有微弱的沉积峰(如图 3(b)所示)。同样，其他有 F 在邻位上取代的苯基格氏试剂也发现存在相似的现象，即只要是邻位上有 F 取代的苯基格氏试剂都没有电化学活性，不能实现镁的可逆沉积。

镁在格氏试剂的沉积溶出的反应相当复杂，格氏试剂(RMgX)在其醚溶液中并非以 RMgX 为单个分子存在，而是以多种平衡所解离的各种各样化合物存在，其中最为重要的一个平衡为 Schlenk 平衡^[18]：

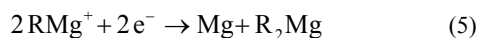


格氏试剂 RMgX 在醚溶液中的基本解离平衡为：

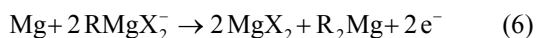


镁在格氏试剂的醚溶液中的可逆沉积 - 溶出电化学反应行为可以用以下两个反应表示：

镁的沉积过程：



镁的溶出过程：



在格氏试剂电解液中，存在很多种离解平衡的产物，其中对可逆沉积镁特性起决定性作用的活性离子主要为 RMg^+ ， RMgX_2^- 。而邻位取代的氟苯基溴化镁不能进行镁的可逆沉积与溶出，其原因可能是由于氟原子具有很强的吸电子性，导致邻氟苯基溴化镁在醚溶液中多以二聚体的形式存在(其可能结构如图 4 所

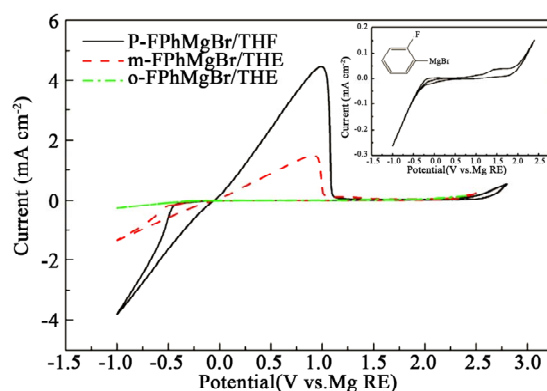


Figure 2. Typical cyclic voltammetric behavior of Pt electrode in three F-substituted phenyl Grignard reagent electrolytes. (Black) p-FPhMgBr, (Red) m-FPhMgBr, (Green) o-FPhMgBr. The inset is enlarged CVs of o-FPhMgBr/THF solution.

图 2. 几种典型的在不同位置 F 取代的苯基格氏试剂电解液在铂电极上的循环伏安曲线。(黑色)对氟苯基溴化镁，(红色)间氟苯基溴化镁，(绿色)邻氟苯基溴化镁。插图为邻氟苯基溴化镁的放大图

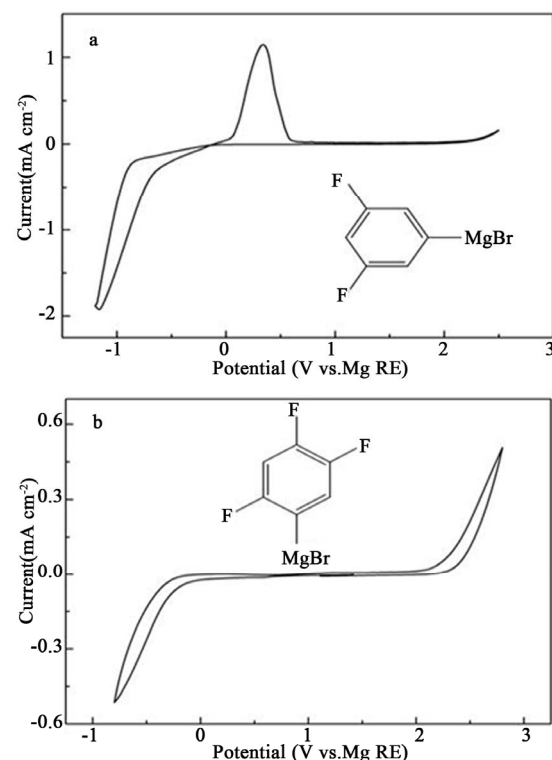


Figure 3. Typical steady-state voltammograms of Pt electrode in two multi F-substituted phenyl Grignard reagent electrolytes: (a) 3,5-diFPhMgBr/THF solution; (b) 2,4,5-triFPhMgBr/THF solution scanning rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 3. 两种多氟取代苯基格氏试剂电解液在 Pt 电极上的循环伏安曲线：(a) 3,5-二氟苯基溴化镁的 THF 溶液；(b) 2,4,5-三氟苯基溴化镁的 THF 溶液，扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

示)，不能在溶液中有效形成离子对 RMg^+ ， RMgX_2^- 。从而致使邻位取代的氟苯基溴化镁没有电化学活性。由此可以推测，对于苯基格氏试剂来说，只要是苯环

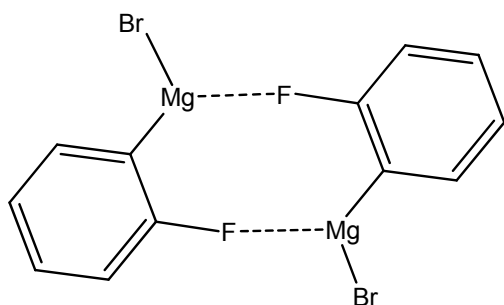


Figure 4. The possible chemical structure for dimer of o-FPhMgBr
图 4. 邻氟苯基溴化镁的二聚体的可能化学结构

邻位有氟取代, 其电化学活性就会消失, 不能进行可逆沉积镁特性。

表 1 总结了不同位置 F 取代苯基格氏试剂电解液的电导率数据和从循环伏安曲线中得出的一些其它电化学数据。电导率是反映电解液中离子数量的一个重要参数, 尽管格氏试剂中 Mg-C 键倾向于共价键的性质, 其仍然表现出一定的导电能力。从表 1 中不同氟取代苯基格氏试剂电解液的一定浓度下的电导率的测试结果来看, 大部分氟代苯基格氏试剂的电导率都在 $10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 这个数量级。然而, 我们发现, 邻位有氟元素取代的苯基格式试剂其电导率只有 $10^{-5} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比其它位置取代的苯基格氏试剂要小一个数量级。这些结果进一步证明了邻位有氟元素取代的

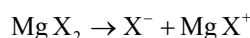
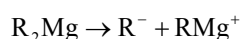
Table 1. Conductivity data and electrochemical properties of phenyl Grignard reagent electrolytes F-substituted in different positions

表 1. 不同位置 F 取代苯基格式试剂电解液电导率及电化学特性

格式试剂 Grignard reagent	浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	循环效率 /% Efficiency	电化学 稳定窗 口/V
	1	3.98×10^{-4}	98	2.4
	1	3.62×10^{-4}	97	2.35
	1	3.35×10^{-5}	0	2.0
	1	3.2×10^{-4}	93	2.2
	1	2.87×10^{-5}	0	2.1

苯基格氏试剂在醚溶液中存在极少的活性离子, 导致其没有电化学活性, 电导率极低。

早在 1942 年, Ward V. E. 等^[19]就研究了格氏试剂 (RMgX) 中的离子特性, RMgX 的醚溶液中离子存在的状态跟与 Mg 相连的卤素 X⁻ 离子和有机 R 基团的特性有关。THF 溶剂由于 O 原子上存在孤对电子, 严格意义上说是电子供体分子, RMgX、MgX₂ 以及 R₂Mg 由于卤素原子 X 具有两个稳定的未成键轨道, 也是电子供体分子, 但是卤素原子的供电子能力与 O 原子相比要小很多。因此会发生下列离解平衡:



Mg²⁺ 在低介电常数的溶剂中不可能独立存在。只有当溶剂化能够克服阴阳离子间的静电吸引时才能发生离子化。带正电荷的阳离子肯定会和 THF 发生溶剂化。因为 MgX⁺ 及 MgR⁺ 等阳离子至少有三个稳定的成键轨道, 因此至少会有三个 THF 分子与之配位。具有未成对电子的 R⁻ 或 X⁻ 会取代 THF 分子而和含有 Mg 的一些分子 RMgX、R₂Mg 及 MgX₂ 形成稳定的阴离子结构 R₂MgX⁻、RMgX₂⁻、R₃Mg⁻、MgX₃⁻ 等。这与大部分格氏试剂的 THF 溶液都呈现出一定的电导率相一致。从电化学窗口来看, 不同位置 F 取代或取代的 F 原子个数对苯基格氏试剂的氧化稳定性有一定影响, 综合来看, 对氟苯基溴化镁的 THF 溶液表现出优异的电化学性能, 电化学窗口达到 2.4 V (vs. Mg RE)。以上所有结果表明, 不只是电子效应对格氏试剂电化学性能有影响, 而且空间效应(取代位置)对格氏试剂醚溶液的电化学性能也有很大影响。

为了和 F 取代苯基格氏试剂作对比, 我们合成了一系列甲基在不同位置取代的苯基格氏试剂, 并研究了甲基取代对其电化学性能的影响, 图 5 所示。从图中可以看出, 不同位置甲基取代的苯基格氏试剂都能够可逆沉积-溶出金属镁, 有趣的是, 邻位 F 取代苯基格氏试剂不具有电化学活性, 而邻位甲基取代不仅具有电化学活性, 能够高效率的可逆沉积-溶出镁, 而且其电化学窗口也达到 2.2 V, 比单纯的苯基格氏试剂高出 0.4 V。对位 F 取代苯基格氏试剂具有 2.4 V 的窗口, 而对位甲基取代的苯基格氏试剂却只有 1.4 V。这些对比结果进一步表明, 格氏试剂的电化学性

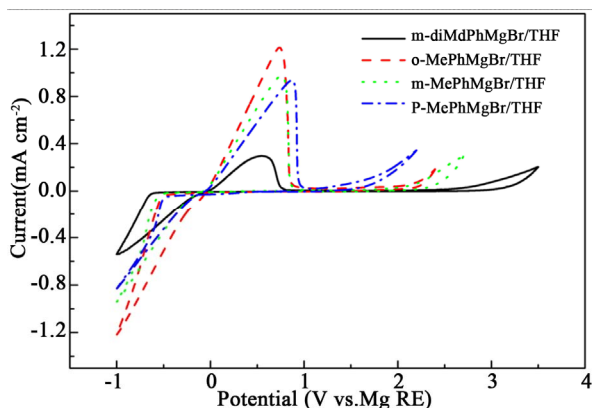


Figure 5. Typical cyclic voltammetric behavior of Pt electrode in three methyl-substituted phenyl Grignard reagent electrolytes. (Black) 3,5-diMePhMgBr, (Red) o-MePhMgBr, (Green) m-MePhMgBr, (Blue) p-MePhMgBr

图 5. 几种典型的在不同位置甲基取代的格氏试剂电解液在铂电极上的循环伏安曲线。(黑色)二间甲苯苯基溴化镁, (红色)邻甲苯基溴化镁, (绿色)间甲苯基溴化镁, (蓝色)对甲苯基溴化镁

能受到多种因素的影响, 不仅受到电子效应和空间效应协同影响, 而且也受到有机基团种类以及中间产物离子的影响。

不同位置甲基取代的苯基格氏试剂的电导率及其他电化学数据如表 2 所示, 该表中的电导率数据能够很好的解释图 5 的循环伏安曲线中各种格氏试剂的峰电流密度及极化过电位的不同。


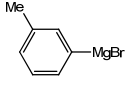
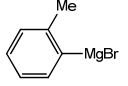
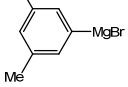
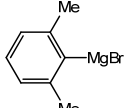
3.3. Chevrel 相正极材料 Mo_6S_8 的结构表征

Aurbach 等^[16]报道一种能够可逆嵌入/脱出镁离子的 Chevrel 相硫化物正极材料 Mo_6S_8 。该材料在一系列非水有机电解液中, 都可以较快的进行嵌入/脱出镁离子的电化学反应, 为目前文献所报道的最为可靠的一种正极材料。为了配合我们开发的新型电解液, 我们首先采用熔盐法进行合成 Chevrel 相结构的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 材料, 然后将 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 材料在盐酸水溶液中离去 Cu^+ 得到 Mo_6S_8 正极材料(具体合成方法见实验部分 2.3)。

图 6 为熔盐法合成的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (熔盐为 KCl)以及在盐酸水溶液中离去 Cu^+ 后的 Mo_6S_8 的 XRD 图谱。从图 6(a)中可以看出, 以熔盐法合成的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 具有很好的结晶度, 主要的衍射峰对应于单一有序的斜方六面体结构的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (空间群: R-3)^[15], 与该材料的标准 PDF 卡(JCPDS-ICDD, 47-1519)完全吻合。少量杂峰对应于 MoS_2 的衍射峰, 说明所合成样品中, 有少量的 MoS_2 存在。从图 6(b)中可以看出, 和预想的

Table 2. Conductivity data and electrochemical properties of phenyl Grignard reagent electrolytes methyl-substituted in different positions

表 2. 不同位置甲基取代苯基格氏试剂电解液的电导率及电化学特性

格氏试剂 Grignard reagent	浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	可逆性/% Reversibility	电化学 稳定窗 口/V
	1	1.723×10^{-4}	97	1.4 V
	1	1.175×10^{-4}	98	2.2V
	1	1.241×10^{-4}	98	2.2V
	1	1.05×10^{-4}	98	2.25V
	1	1.075×10^{-4}	98	2.5V

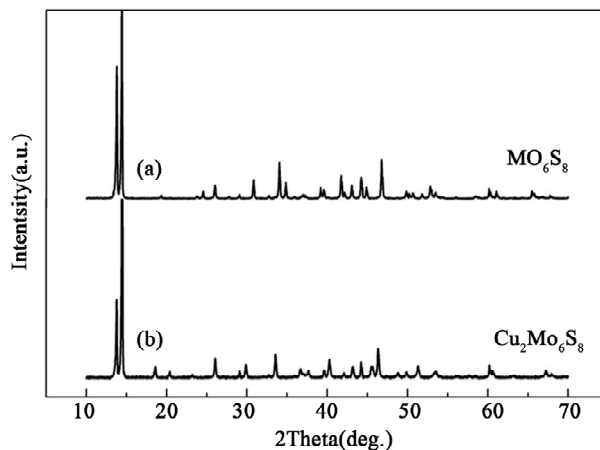


Figure 6. A typical XRD patterns of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ as synthesized using molten salt method (a) and Mo_6S_8 after the Cu^{2+} was leached out in HCl acid solution (b)

图 6. 熔盐法合成的 Chevrel 相 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (a)以及在盐酸水溶液中离去 Cu^{2+} 后的 Mo_6S_8 (b)的 XRD 图谱

一样, 离去 Cu^{2+} 后的 Mo_6S_8 正极材料的 XRD 图的衍射峰与标准谱图(JCPDS-ICDD 27-0319)完全吻合。以上结果表明, 我们成功合成了 Mo_6S_8 正极材料。

图 7 比较了熔盐法合成的 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 以及离去 Cu^{2+} 后的 Mo_6S_8 正极材料的 SEM 照片。从图中可以看出, 经过盐酸溶液离去 Cu^{2+} 后的 Mo_6S_8 正极材料的颗粒形貌以及颗粒间的聚集状态与离去前并没有发生

变化, 仍然保持了原有的晶体结构。

3.4. 格氏试剂与正极材料的兼容性研究

以往的研究都认为, 格氏试剂因为其电化学稳定窗口太窄而无法用于可充镁电池中^[20]。我们通过对苯基格氏试剂进行改性, 在对位进行 F 取代, 或者在间位进行甲基取代, 发现其电化学窗口能够达到 2.4 V(vs. Mg RE)以上, 理论上能够满足 Chevrel 相 Mo_6S_8 正极材料对电解液电化学窗口的要求。因此, 我们用该正极材料与格氏试剂 p-FPhMgCl/THF 电解液组装成扣式电池, 并对其进行恒电流充放电测试。结果发现该扣式电池并不能进行可逆的充放电(如图 8 所示)。

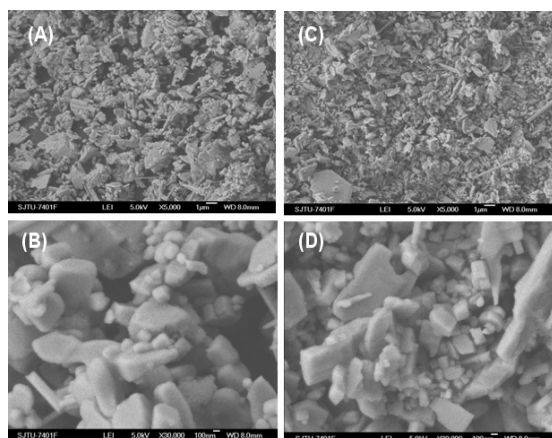


Figure 7. Typical SEM images of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ as synthesized using molten salt method (A), (B) and Mo_6S_8 after the Cu^{2+} was leached out in HCl acid solution (C), (D)

图 7. 熔盐法合成的 Chevrel 相 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (A)、(B)以及在盐酸水溶液中离去 Cu^{2+} 后的 Mo_6S_8 正极材料(C)、(D)的 SEM 照片

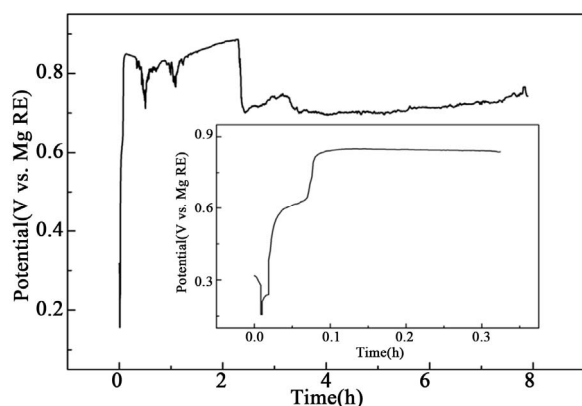


Figure 8. Charge-discharge profiles $\text{Mg}/\text{Mo}_6\text{S}_8$ coin-cells during cycling at constant currents (0.05 C), the electrolyte is $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ p-FPhMgCl/THF solution. Current collector is Ni

图 8. $\text{Mg}/\text{Mo}_6\text{S}_8$ 扣式可充镁电池在 0.05 C 倍率下的充放电循环曲线, 电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ p-FPhMgCl/THF 溶液, 集流体为 Ni

3,5-二甲基苯基溴化镁格氏试剂作为电解液的扣式电池也具有相似的现象。这些实验结果表明, 电化学窗口窄并不是格氏试剂不能用于可充镁电池中的主要原因, 而是由于格氏试剂本身的亲核性与还原性使得它们与正极材料之间不兼容才导致格氏试剂不能用于可充镁电池中。

4. 结论

本文采用金属有机方法合成了一系列具有不同取代基的格氏试剂电解液。对不同有机基团电子效应, 不同取代基, 以及不同取代位置对格氏试剂电化学性能的影响进行了系统研究。研究发现, 对位 F 取代的苯基格氏试剂具有良好的可逆沉积镁特性、较高的电化学稳定窗口(2.4 V vs. Mg RE)以及较高的电导率。而邻位 F 取代的苯基格氏试剂不具有电化学活性, 不能实现镁的可逆沉积-溶出。有趣的是, 甲基取代的苯基格氏试剂都具有很好的可逆沉积镁特性, 然而对位甲基取代的苯基格氏试剂具有较窄的电化学窗口(1.4 V)。而其他位置甲基取代的苯基格氏试剂的电化学窗口都在 2.0 V 以上(比普通的 PhMgCl 格氏试剂要高)。特别值得关注的是, 两个间位都有甲基取代的苯基格氏试剂 3,5-二甲基苯基溴化镁其电化学窗口达到 2.5 V (vs. Mg RE)。这些研究为开发新一代具有宽电化学窗口的新型可充镁电池电解液打下了基础。

采用熔盐法成功合成了 Chevrel 相 Mo_6S_8 正极材料, 并用该正极材料与格氏试剂组装成扣式电池, 研究两者之间的兼容性。结果表明, 电化学窗口窄并不是格氏试剂不能用于可充镁电池中的主要原因, 而是由于格氏试剂本身的亲核性与还原性使得它们与正极材料之间不兼容才导致格氏试剂不能单独用于可充镁电池中。

参考文献(References)

- [1] 郭炳琨, 李新海, 杨松青. 化学电源[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
- [2] J. M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] T. D. Gregory, R. J. Hoffman and R. C. Winterton. Nonaqueous electrochemistry of magnesium applications to energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(3): 775-780.
- [4] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature*, 2000, 407(6805): 724-

- 727.
- [5] N. Amir, Y. Vestfrid, O. Chusid, et al. Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1234-1240.
- [6] L. P. Lossiusb, F. Emmenegger. Plating of magnesium from organic solvents. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(3): 445-447.
- [7] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, et al. On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 466(2): 203-217.
- [8] J. D. Genders, D. Pletcher. Studies using microelectrodes of the Mg(II)/Mg couple in tetrahydrofuran and propylene carbonate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986, 199(1): 93-100.
- [9] C. Liebenow. Reversibility of electrochemical magnesium deposition from Grignard solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(2): 221-225.
- [10] D. Aurbach, Y. Cohen and M. Moshkovich. The study of reversible magnesium deposition by in situ scanning tunneling microscopy. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(8): A113.
- [11] D. Aurbach, A. Schechter, M. Moshkovich, et al. On the mechanisms of reversible magnesium deposition processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(9): A1004-A1014.
- [12] D. Aurbach, T R. urgeman, O. Chusid, et al. Spectroelectrochemical studies of magnesium deposition by in situ FTIR spectroscopy. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(5): 252-261.
- [13] Y. S. Guo, J. Yang, Y. N. NuLi, et al. Study of electronic effect of Grignard reagents on their electrochemical behavior. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(12): 1671-1673.
- [14] D. Seyferth. The Grignard reagents. *Organometallics*, 2009, 28(6): 1598-1605.
- [15] E. Lancry, E. Levi, A. Mitelman, et al. Molten salt synthesis (MSS) of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ —New way for large-scale production of Chevrel phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(6): 1879-1882.
- [16] E. Lancry, E. Levi, Y. Gofer, et al. Leaching chemistry and the performance of the Mo_6S_8 cathodes in rechargeable Mg batteries. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(14): 2832-2838.
- [17] G. Milazzo, S. Caroli, V. Sharma, et al. 标准电极电位数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [18] G. S. Silverman, P. E. Takita. *Handbook of grignard reagents*. New York: Marcel Dekker, 1996.
- [19] W. V. Evans, R. Pearson. The ionic nature of the grignard reagent. *Journal of the American Chemical Society*, 1942, 64(12): 2865-2871.
- [20] O. Chusid, Y. Gofer, H. Gizbar, et al. Solid-state rechargeable magnesium batteries. *Advanced Materials*, 2003, 15(7-8): 627-630.