

2012-02-28

Electrochemical Characterization of (PhMgCl)₂-AlCl₃/Mixed Ether Electrolytes

Fei-Fei WANG

Yong-Sheng GUO

Jun YANG

Li-Yan-Na NU

Jiu-Lin WANG

Recommended Citation

Fei-Fei WANG, Yong-Sheng GUO, Jun YANG, Li-Yan-Na NU, Jiu-Lin WANG. Electrochemical Characterization of (PhMgCl)₂-AlCl₃/Mixed Ether Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(1): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2880

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss1/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

$(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 在混合醚溶剂中的 电化学性能研究

王菲菲, 郭永胜, 杨 军*, 努丽燕娜, 王久林

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 制备了全苯基有机铝镁盐 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$, 研究以 3 种不同混合醚, 即 dimethoxyethane (DME) + THF、Diglyme (DG) + THF 和 Tetraglyme (TG) + THF 作溶剂对全苯基有机铝镁盐在不同金属电极上的电化学性能的影响. 结果表明, 和 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 体系相比, $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{DG} + \text{THF}(3:2)$ 仍具有较高的离子电导率 ($1.605 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、良好的可逆沉积镁特性及阳极抗氧化性能 (电化学窗口 $> 2.8 \text{ V}$). 且该 DG + THF 混合溶剂还可大幅降低电解液的饱和蒸汽压 (由 23.46 kPa 降低到 9.41 kPa), 减少了电池使用过程电解液的挥发, 从而提高了可充镁电池的安全性能. 比较 Pt、Ni、Cu 和 Al 等不同金属基质电极, 发现 Pt 的电化学性能最好, 而 Al 最差.

关键词: 电解液; 蒸汽压; 可逆镁沉积; 可充镁电池

中图分类号: TM911

文献标识码: A

镁的化学性质和离子半径与锂有很多相似之处, 具有较高的理论比容量 ($2205 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 且其价格低廉、熔点高 ($649 \text{ }^\circ\text{C}$)、易加工处理、对环境友好、安全性更高, 因此以镁为负极的可充镁电池体系越来越受到人们的关注^[1-3]. 和锂离子电池相比, 可充镁电池在价格和安全上具有显著的优势, 是一种极具发展潜力的绿色环保电池, 有望成为新一代大容量、大输出功率的动力电池体系^[4-5].

可充镁电池的发展一直受到 2 个主要因素的制约. 一是镁离子的离子半径很小, 且因其带 +2 价电荷, 溶剂化作用强, 可供镁离子嵌入的基质材料很少, 使得该电池对正极材料的选择受到一定的限制. 其次, 金属镁在绝大多数电解液中都会生成钝化膜, 此乃 Mg^{2+} 离子的不良导体, 因此, 很难找到合适的具有良好可逆沉积镁及宽电化学窗口的可充镁电池电解液体系.

虽然镁电极在格氏试剂/醚溶液中不会生成钝化膜, 具有良好的可逆沉积镁特性, 但由于普通格氏试剂的电化学稳定窗口太窄而不能应用于可充镁电池^[6-8]. 2000 年, 《Nature》杂志报道了 Aur-

bach 等^[9]研发的一种可用于镁二次电池的新型电解液体系, 提到镁可在 $\text{Mg}(\text{AX}_{4-n}\text{R}_n)_2$ 的醚溶液中实现可逆沉积. 其中, A = Al、B、As、P、Sb 等; X = Cl、Br, R 为烷基; $0 < n < 4$, $n' + n'' = n$. 这一新型配合物可以看做是由路易斯酸 $\text{RR}'\text{Mg}$ 和路易斯碱 $\text{AX}_{3-n}\text{R}_n\text{R}'_n$ 反应得到, 并被 Aurbach 小组命名为“一代电解液”. 这一体系相对于格式试剂来讲, 在 $0.3 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解质溶液中, 室温电导率有很大的提高, 同时阳极稳定性也有很大改善. 2007 年底, Aurbach 小组成功合成全苯基镁铝卤络合物的 THF 溶液电解液体系, 并称其为“二代电解液”^[10]. 该电解液由路易斯碱 PhMgCl 和路易斯酸 AlCl_3 按 2:1 比例在四氢呋喃溶剂中反应制得, 其电化学窗口可以达到 3 V 以上, 镁沉积的过电位低于 0.2 V, 而且溶液的电导率较以往的体系有明显的提高. 但该体系的 THF 溶剂沸点低 ($65.4 \text{ }^\circ\text{C}$), 极易挥发 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸汽压为 23.46 kPa), 易燃易爆, 使电池存在安全隐患. 不言而喻, 溶剂的选择对于电解液体系十分重要^[11-12].

本文分别将乙二醇二甲醚 (DME, 沸点为

124.1 °C)、二乙二醇二甲醚(DG, 沸点为 159.8 °C)、四乙二醇二甲醚(TG, 沸点为 275.3 °C)与 THF 以不同比例混合作为全苯基镁铝卤络合物的溶剂,研究了 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 在上述混合醚溶剂中的电化学循环特性,为拓宽可充镁电池电解液的选择提供参考依据。

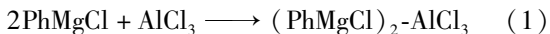
1 实验

1.1 试剂与仪器

$2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PhMgCl/THF}$ 溶液及镁条(纯度 > 99.99%, Aldrich 公司); AlCl_3 (TCI 公司); 乙二醇二甲醚(DME)、二乙二醇二甲醚(DG)、四乙二醇二甲醚(TG, 纯度 > 99.5%, 阿拉丁试剂公司),经分子筛除水后,置于手套箱中备用;四氢呋喃(THF)使用之前经实验室自组装设备重蒸纯化处理去除微量水. 电解液的配置及扣式电池(CR2016)的组装均在氩气气氛手套箱(MBRAUN, 德国 UNILAB, 氧气和水的含量均小于 1×10^{-6})中进行. 使用 CHI604 电化学工作站作循环伏安扫描等测试, LAND-CT2001A 系统测试扣式电池的镁沉积与溶解循环特性。

1.2 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ /混合醚电解液的制备

在手套箱中将一定量的 AlCl_3 溶解于 3 mL 混合醚中,然后边搅拌边滴加 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PhMgCl/THF}$ 溶液. 随着 PhMgCl 滴加量的增加, AlCl_3 混合醚溶液先出现浑浊而后澄清透明. 以上反应过程中放出大量的热,表示如下:



1.3 电化学测试与仪器分析

1) 镁在不同金属基质上的电化学沉积~溶出性能

分别以面积为 3.14 mm^2 不同金属(Pt、Ni、Cu 及 Al)的圆盘电极作工作电极,处理过的镁条(99.99%)为对电极以及参比电极组成三电极体系,进行循环伏安曲线(CV)测试. 实验在氩气气氛的手套箱中进行,测量时,从开路电位开始负向扫描,扫描速率 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 实验之前,各圆盘电极均经三氧化铝粉末($0.1 \mu\text{m}$)抛光处理,然后依次用丙酮、去离子水清洗,彻底去除电极表面杂质,最后在真空烘箱中干燥约 3 h 后直接放入氩气气氛的手套箱中待用。

2) 镁在电解质溶液中的沉积~溶出实验

以镁片作对电极,铜片作研究电极,组装成扣式电池. 先以 0.1 mA 恒电流电沉积 0.5 h ,之后再反向 0.1 mA 恒电流溶出镁,当电压升高至 0.8 V (极限控制电压)后,静置 30 s ,再进行下一个循环。

3) XRD 测试

使用型号为 D/max-2200/PCXRD 衍射仪, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线(0.15406 nm , 扫描速率 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$). 测试样品预处理如下:恒电流沉积镁一定时间后将放电态的电池拆开,迅速用碳酸二甲酯(DMC)将金属基质表面电解液洗干净,滤纸将 DMC 吸干,立即开始实验。

2 结果与讨论

2.1 混合醚中 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 的电化学行为

与单纯以 THF 作溶剂的电解液体系相比,于 THF 加入 DME 或 DG、TG 后,均可引起 Mg 在铂盘电极上电沉积~溶出的电流密度减小、过电位增加,但电化学窗口几乎未发生改变. 这可能是由于强的极化作用引发了副反应,影响镁的沉积和溶出效果. 从图 1A 可以看出,随着混合醚中 DME 量增加,其电流密度降低,但镁的沉积电位、溶出电位和电化学窗口几乎未发生改变. 对 DG 和 THF 混合体系,本文直接使用 3 mL 的 DG 溶解 AlCl_3 , 然后加入 2 mL 的 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PhMgCl/THF}$, 配制成 DG 与 THF 比为 3:2 的混合醚溶液,其对应的 CV 扫描如图 1B 所示,可见循环特性良好. 另外,再将配制的 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 溶液在惰性气体保护下蒸除 THF,之后配成含单一 DG 溶剂的电解液, CV 测试显示该溶液仍有部分可逆性,但过电位较大 (-0.9 V),电导率很小 ($0.789 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),这就验证了 THF 在溶液中的配位作用是至关重要的^[13-14]. 图 1C 示明,随着 TG 含量增加,镁在铂盘电极上电化学沉积和溶出时电流密度变小,沉积或溶出的速率都变慢,初始沉积电位负移. 这可能是由于 TG 分子量较大,溶液粘度增加,造成电导率下降和极化作用增强所致。

2.2 混合溶剂的电导率

表 1 给出,于 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 体系加入第 2 溶剂(DME, DG, TG)时电导率的变化. 由表可知,加入 20%~40% 线性分子结构的 DME 或 DG 电解液,其电导率均高于单纯以环性分子结构的

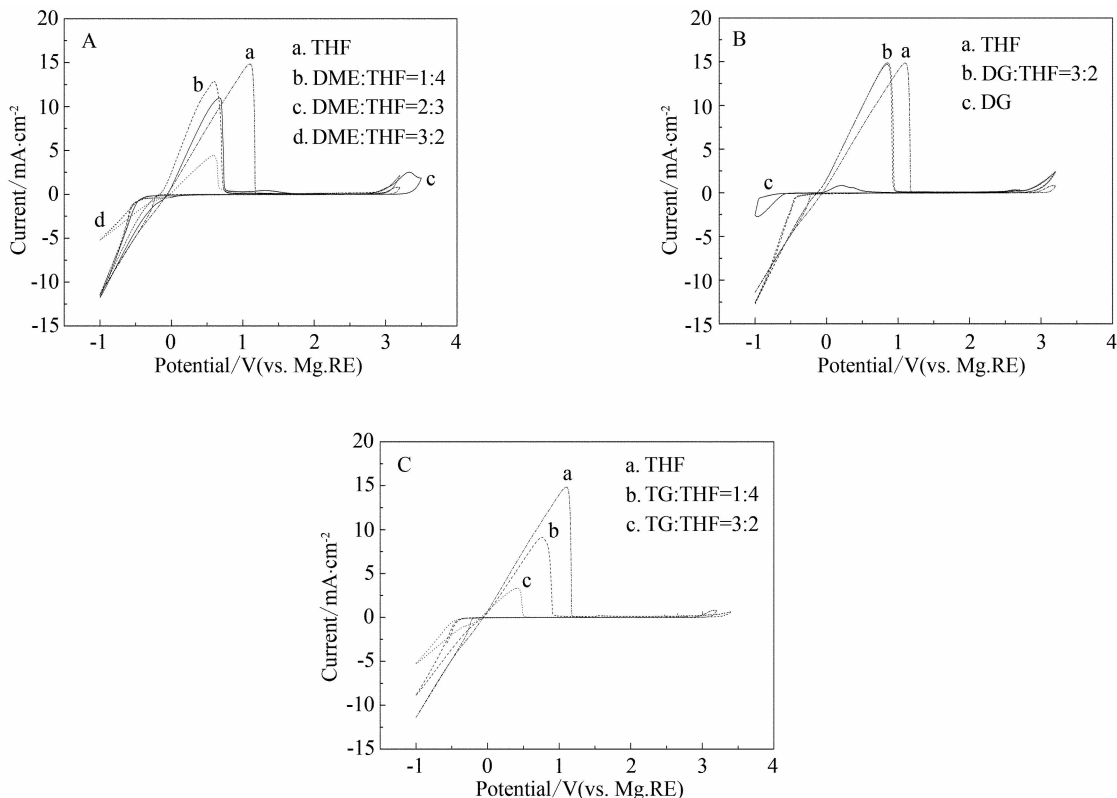


图 1 铂盘电极在含不同混合溶剂 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 中的循环伏安曲线
A. DME/THF; B. DG/THF; C. TG/THF

Fig. 1 Typical cyclic voltammograms of Pt electrode in $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ solutions containing different solvents
A. DME/THF; B. DG/THF; C. TG/THF

表 1 第 2 溶剂对 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 体系电导率的影响

Tab. 1 Effects of the second solvent on the conductivity of $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ system

$m:n$ (by volume)	$G_{(\text{DME})m/(\text{THF})n}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$G_{(\text{DG})m/(\text{THF})n}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$G_{(\text{TG})m/(\text{THF})n}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
1:4	3.061×10^{-3}	2.109×10^{-3}	1.695×10^{-3}
2:3	2.290×10^{-3}	2.031×10^{-3}	1.337×10^{-3}
3:2	0.808×10^{-3}	1.605×10^{-3}	0.794×10^{-3}

THF 作溶剂的 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 体系的电导率 ($1.647 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 这可能是由于在粘度相近的情况下, 环性和线性溶剂分子共存改变了电解液的溶剂化效应所致. 镁离子半径较小, 在溶液中强烈溶剂化, 可结合 2~6 个溶剂分子, 形成半径较大的溶剂化层. 溶剂化层内的镁离子同溶剂分子之间存在着较强的相互作用, 因此溶剂分子也随着镁离子进行迁移. 线性分子结构溶剂 (DME、DG) 的加入对于环性溶剂分子 (THF) 轴应力有贡献作用, 有利于形成线性偶极, 使得离子迁移阻力减小, 移动速率变快, 电解液电导率提高. 但如

DME 或 DG 的含量过多, 由于溶液的粘度增加则有可能引起溶剂化效应出现新的变化. 实验表明, 含量 60% 的 DG 的混合溶剂电解液的电导率与纯 THF 的电导率差别不大. 对于这一混合溶剂体系, 考虑到非理想液体在系统压力不高情况下, 波印丁因子接近于 1, 气相逸度系数也较接近于 1, 这时, $f_i^l = p_i^0$, 假定气相仍服从道尔顿分压定律, 则气液平衡关系为:

$$P_A = P_A^0 x_A r_A = 0.051 \times 0.6 = 0.0301 \text{ kPa} \quad (2)$$

$$P_B = P_B^0 x_B r_B = 23.46 \times 0.4 = 9.384 \text{ kPa} \quad (3)$$

则 $P = P_A + P_B = 0.0301 + 9.384 = 9.4141 \text{ kPa}$, 即

该混合溶液的 25 °C 饱和蒸汽压为 9.4 kPa, 比纯 THF 溶剂的饱和蒸汽压(23.46 kPa)低很多. 实际的电解液体系由于盐的存在会使饱和蒸汽压有所下降, 但它们的很大差别仍然存在. 据图 1B, 该混合溶剂电解液的电化学窗口虽比单一的 THF 电解液的低 0.1 V, 初始循环的过电位高 0.2 V, 但溶液的挥发性降低了许多, 可使电池安全性得到改善. 又从 CV 扫描及电导率数据看, 使用 DME 混合溶液均不如使用 DG 的效果好. 从多因素综合考虑, 以 THF + DG 混合溶剂制备的电解液体系较为理想.

2.3 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{DG}:\text{THF} = 3:2)$ 在不同金属电极上的电化学行为

图 2 给出 Pt、Ni、Al 和 Cu 4 种金属电极在 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{DG}:\text{THF} = 3:2)$ 电解液体系中的 CV 曲线. 可以看出, 镁在这 4 种金属基质上都能够发生电化学沉积和溶出, 并以 Pt 电极上的沉积~溶出动力学性能最好, 其次为 Ni、Cu、Al. 电化学窗口稳定性大小依次为 Pt、Ni、Cu、Al, 即 Pt 电极的阳极稳定性最好, 其电解液的分解电压高达 2.8 V (vs. Mg/Mg^{2+}) 以上. 锂离子电池通常是以铝、铜或镍作为正极集流体, 因为在这些金属集流体表面容易形成抗腐蚀保护层, 但在 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{DG}:\text{THF} = 3:2)$ 电解液中, 铝的抗氧化稳定性最差, 可能是铝的氧化产物容易溶入电解液. 而从铜的标准电极电位看, 铜的氧化分解电位应约在 3 V (vs. Mg/Mg^{2+}), 但在上述电解液中, 于 2 V

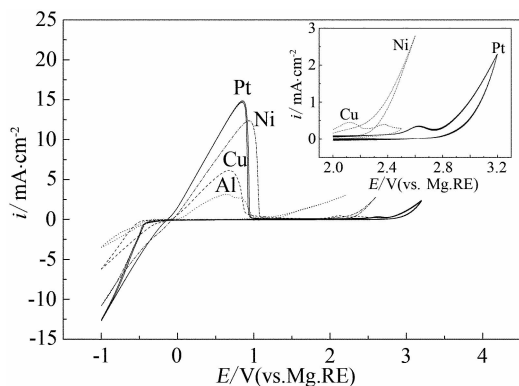


图 2 不同金属电极在 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{THF}:\text{DG} = 2:3)$ 电解液中的 CV 曲线

Fig. 2 Typical cyclic voltammograms of different metal electrodes in $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{THF}:\text{DG} = 2:3)$ electrolyte solutions

附近就开始出现反应电流(见图 2 插图). 然而微小的电流峰尚不能指认这是属于电解液的分解, 有关该电流峰的起因仍在研究中. 尽管以 Pt 为集流体阳极稳定性最好, 但其价格很高, 实际上不可能应用于商品化可充镁电池, 因此需要更多考虑廉价的 Cu、Ni 或其它导电材料作为电池正极集流体.

2.4 镁在 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{DG}:\text{THF} = 3:2)$ 电解液中的沉积~溶出循环测试

作为集流体, 金属镁沉积是否会引发电解液分解或其它副反应必须加以考察. 本实验以刚打磨的镁片作对电极, 以经过表面处理的铜片作工作电极组装成扣式电池, 测定镁沉积~溶出特性. 前 9 次沉积~溶出循环变化如图 3 所示. 随着循环次数增多, 过电位呈减小的趋势, 但重复性很好. 首次沉积过电位 0.22 V, 而经 400 多次循环后, 沉积过电位减至小于 0.1 V. 上述镁的沉积过程不是简单的失电子, 而是包含了复杂的吸附脱附过程^[15], 吸附物往往决定镁沉积的形貌, 对循环效率有很大影响, 同时也影响沉积~溶出的过电位. 实验表明, 在 THF 中加入重醚并不会影响 Mg 的可逆沉积~溶出特性.

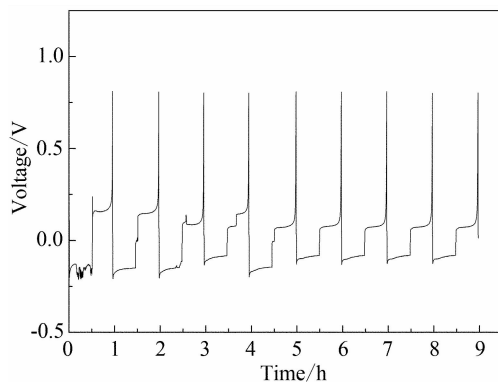


图 3 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{THF}:\text{DG} = 2:3)$ 电解液中镁在 Cu 片上沉积~溶出的前 9 次循环曲线

Fig. 3 The first 9 cycles of magnesium deposition ~ dissolution on Cu in $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 / (\text{THF}:\text{DG} = 2:3)$ electrolyte solutions

使用 Land 充放电仪, 恒电流控制镁金属的沉积与溶出. 实验时, 由控制时间固定镁的沉积量(每次沉积时间为 0.5 h), 溶出过程由控制极限电压以确保每一循环没有多余的镁在基质表面剩余, 沉积与溶出的电流密度均为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 循

环效率指溶出时间与沉积时间的比值. 图 4 给出 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{DG}/\text{THF}$ (3:2) 电解质中镁在 Cu 基质上前 30 次循环的库仑效率. 如图 4, 镁在铜基质上的首次循环效率为 87.6%, 随着循环次数增加效率逐渐增加, 20 次以后效率在 98% 左右, 最终稳定时效率可达 100%. 此结果表明, 早期循环存在少量副反应, 可能是电解液杂质 (如微量水) 或电解液组分本身所为. 随着杂质因反应而消耗或者有利的吸附膜逐渐形成, 镁沉积~溶出效率能够提高. 相应的 XRD 测试表明, 位于 34.45° 、 36.79° 、 47.99° 、 57.61° 、 63.30° 和 68.73° 等处的衍射峰的出现正好印证了金属镁 (JCPDS file 350821) 的电沉积 (见图 5).

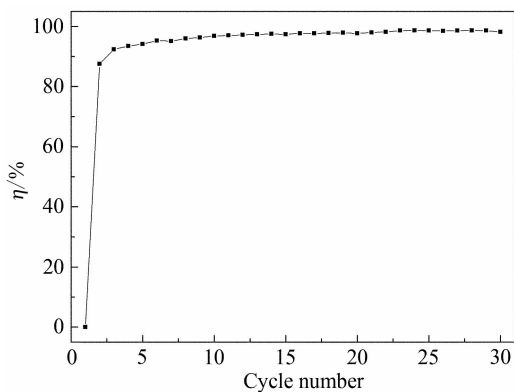


图 4 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/(\text{THF}:\text{DG}=2:3)$ 电解质体系中镁在 Cu 片上前 30 次循环的沉积~溶出效率

Fig. 4 The first 30 cyclic efficiencies of magnesium deposition~dissolution on Cu in $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/(\text{THF}:\text{DG}=2:3)$

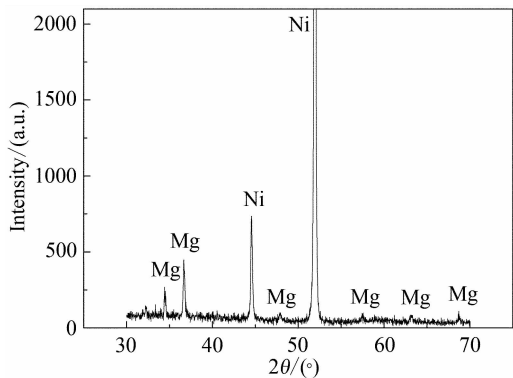


图 5 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/(\text{THF}:\text{DG}=2:3)$ 电解质体系中镁在 Ni 基质上沉积 4 h 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of the electrodeposited Mg on Ni substrate for 4 h from $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/(\text{THF}:\text{DG}=2:3)$ electrolyte solutions

3 结 论

分别以 DME、DG、TG 与 THF 按比例混合作 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3$ 溶剂, 发现在这些混合醚溶剂中 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{DG} + \text{THF}$ (3:2) 电解液的电导率、阳极抗氧化性以及镁沉积~溶出效率等均与 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 相差不大. 但该溶液的饱和蒸汽压较小, 降低了电解液的挥发性, 有望改善电池的安全性. 而就常见的 Ni、Cu 和 Al 集流体言, Al 不宜在上述电解液体系中作为正极或负极的集流体.

参考文献 (References):

- [1] Besenhard J O, Winter M. Advances in battery technology: rechargeable magnesium batteries and novel negative electrode materials for lithium ion batteries [J]. *ChemPhysChem*, 2002, 3(2): 155-159.
- [2] Gregory T D, Hoffman R J, Winterton R C. Development of an ambient secondary magnesium battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(3): 775-780.
- [3] Levi E, Gofer Y, Aurbach D. On the Way to rechargeable Mg batteries: The challenge of new cathode materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 860-868.
- [4] Lossius L P, Emmenegger F. Plating of magnesium from organic solvents [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(3): 445-447.
- [5] Aurbach D, Gofer Y, Lu Z, et al. A comparison between the electrochemical behavior of reversible magnesium and lithium electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97(8): 269-273.
- [6] Liebenow C. Reversibility of electrochemical magnesium deposition from Grignard solutions [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(2): 221-225.
- [7] Liebenow C, Yang Z, Lobitz P. The electrodeposition of magnesium using solutions of organomagnesium halides, amidomagnesium halides and magnesium organoborates [J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2(9): 641-645.
- [8] Guo Y S, Yang J, NuLi Y N, et al. Study of e-electronic effect of Grignard reagents on their electrochemical behavior [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(2): 1671-1673.
- [9] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype system for rechargeable magnesium batteries [J]. *Nature*, 2000, 407(6805): 724-727.
- [10] Mizrahi O, Amir N, Pollak E, et al. Electrolyte solutions

- with a wide electrochemical window for recharge magnesium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 155(2) : A103-A109.
- [11] Aurbach D, Gizbar H, Schechter A, et al. Electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries based on organo-magnesium chloroaluminate complexes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(2) : A115-A121.
- [12] Kakibe T, Yoshimoto N, Egashira M, et al. Optimization of cation structure of imidazolium-based ionic liquids as ionic solvents for rechargeable magnesium batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(11) : 1630-1633.
- [13] Pour N, Gofer Y, Major D T, et al. Structural analysis of electrolyte solutions for rechargeable Mg batteries by stereoscopic means and DFT calculations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(16) : 6270-6278.
- [14] Francis S. Amalraj, Aurbach D. The use of in situ techniques in R&D of Li and Mg rechargeable batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(5) : 877-890.
- [15] Aurbach D, Schechter A, Cohen Y, et al. On the mechanisms of reversible magnesium deposition processes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(9) : A1004-A1014.

Electrochemical Characterization of (PhMgCl)₂ -AlCl₃ /Mixed Ether Electrolytes

WANG Fei-fei, GUO Yong-sheng, YANG Jun* , NULI Yan-na, WANG Jiu-lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The (PhMgCl)₂-AlCl₃ salts were prepared and the electrochemical properties of (PhMgCl)₂-AlCl₃ electrolytes containing dimethoxyethane(DME) + THF, Diglyme(DG) + THF and Tetraglyme(TG) + THF solvents with different proportions on various metal electrodes were studied. Compared with (PhMgCl)₂-AlCl₃/THF, the (PhMgCl)₂-AlCl₃/DG + THF(3:2) solvents showed high ionic conductivity of $1.605 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, good reversible Mg deposition behavior and anodic anti-oxidation performance with an electrochemical window wider than 2.8 V. In addition, the DG + THF mixed solvent could greatly lower the saturated vapor pressure by reducing from 23.46 kPa to 9.41 kPa, which suppresses volatilization of the electrolyte and improves the overall safety of rechargeable battery. Among Pt, Ni, Cu and Al electrodes, Pt offers the best electrochemical properties, while Al the worst.

Key words: electrolyte solution; vapor pressure; reversible Mg deposition; rechargeable magnesium battery