

DOI: 10.13208/j.electrochem.130726

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 128-133

Artical ID:1006-3471(2014)02-0128-06

Http://electrochem.xmu.edu.cn

PP₁₄TFSI 离子液体在可充镁电池电解液的应用

朱金杰, 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, 平野材料创新研究所, 上海 200240)

摘要: 制备了可充镁电池电解质苯酚基镁盐, 以四氢呋喃(THF)与 N-甲基-N-丁基-哌啶-双三氟甲基磺酰胺(PP₁₄TFSI)离子液体混合物代替四氢呋喃作为该电解质的溶剂。当 THF 与 PP₁₄TFSI 体积配比为 1:1 时, 该苯酚基镁盐电解液镁可逆溶出性能最佳, 电化学窗口宽(2.7 V vs. Mg), 离子电导率高(7.77 mS·cm⁻¹)。此外, 热重测试表明离子液体的加入大大降低了 THF 溶剂的挥发性, 提高了可充镁电池的安全性能。四氢呋喃 + N-甲基-N-丁基-哌啶-双三氟甲基磺酰胺混合溶剂有望作为可充镁电池电解液的首选溶剂。

关键词: 苯酚基镁盐; N-甲基-N-丁基-哌啶-双三氟甲基磺酰胺; 可充镁电池; 混合溶剂; 电解液

中图分类号: O646

文献标识码: A

可充镁电池拥有高比容量(3861 mAh·g⁻¹)、价格便宜、易加工处理等特点^[1-4]。另外, 和锂离子电池相比, 镁电池安全性更佳^[5], 是一种极具潜力的绿色新型环保能源, 有望成为新一代大型动力电池。

可充镁电池的工作原理与锂离子电池工作原理基本一致, 但是由于镁离子半径很小, 且带两个正电荷, 溶剂化作用强, 故可供镁离子可逆脱嵌的基质材料很少。其次, 金属镁在大多数溶剂中均会生成钝化膜, 且与锂电池生成的 SEI 膜能够良好地传导锂离子不同, 镁电池钝化膜是镁离子的不良导体, 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^[6]。

离子液体具有低饱和蒸汽压、宽电化学窗口以及高热稳定性, 在锂离子电池中得到了广泛的应用^[7]。Aurbach 等曾经报道, 在咪唑盐四氟化硼的离子液体中金属镁表面会形成钝化膜, 不能实现镁的可逆沉积溶出^[8]。Morita 等选用一种改进的咪唑盐的离子液体作为四氢呋喃的替代溶剂, 实现了镁的可逆沉积, 但是未提及电解液的电化学窗口^[9]。另外, 他们发现在四氢呋喃和一种季铵盐离子液体混合溶剂中, 镁可以可逆溶出, 且电导率大大增加, 但该电解液的电化学窗口不宽, 难以实际用于可充镁电池^[10]。

作者课题组曾报道酚基电解液(2-叔丁基-4-甲基苯酚基氯化镁)₂-三氯化铝/四氢呋喃溶液((BMPMC)₂-AlCl₃/THF)是一种优良的可充镁电池

电解液, 但由于 THF 的高挥发性, 仍难以得到实际应用^[11]。离子液体 N-甲基-N-丁基-哌啶-双三氟甲基磺酰胺(PP₁₄TFSI)的电导率高, 电化学稳定性较好, 极适用于锂离子电池电解液^[7]。据以上研究, 本文选取 THF + PP₁₄TFSI 混合液作为可充镁电池电解液溶剂, 研究金属镁在该电解液中的电化学性能, 并研究了镁在四氢呋喃与另外 3 种离子液体混合溶剂中的沉积-溶出电化学可逆性及电解液的电化学稳定窗口, 以期新型可充镁电池电解液溶剂的选择提供参考依据。

1 实 验

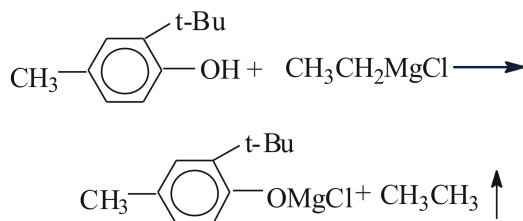
1.1 试剂与仪器

2-叔丁基对甲基苯酚(99%); 乙基氯化镁; AlCl₃; 四氢呋喃(THF)、二乙二醇二甲醚(Diglyme, DG, 纯化去除微量水); N-甲基-N-丁基-哌啶-双三氟甲基磺酰胺(PP₁₄TFSI); N-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼(BMimBF₄); N-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷(BMimPF₆); N-丁基吡啶四氟化硼(BPyBF₄); 4A 分子筛。配制电解液和组装 CR2016 扣式电池均在氩气气氛手套箱(德国布劳恩)中, 水氧含量均控制于 2×10⁻⁶ 以下。使用 CHI604 电化学工作站作循环伏安测试。LAND-CT2001A 系统测试扣式电池的镁沉积溶出循环性能。

1.2 电解液的制备

在氩气手套箱中, 将 0.3285 g(2 mmol)2-叔丁

基-4-甲基苯酚溶于 1 mL THF 中,得澄清透明溶液,再滴加 1 mL EtMgCl(2 mol·L⁻¹)的 THF 溶液,该反应放热,并产生大量气泡,搅拌(6~8 h)得淡黄色的 2-叔丁基-4-甲基苯氧基氯化镁溶液(BMPMC, 1 mol·L⁻¹);反应如下:



将 0.1333 g(1 mmol)三氯化铝溶于 2 mL THF,磁力搅拌至溶液澄清透明,缓慢滴入 1 mol·L⁻¹ BMPMC 溶液中,搅拌 6~8 h 得到 0.5 mol·L⁻¹ 的 2-叔丁基-4-甲基苯氧基氯化镁铝络合物/四氢呋喃电解液((BMPMC)₂-AlCl₃/THF)^[11].

离子液体及高沸点溶剂经 4A 分子筛除水后与(BMPMC)₂-AlCl₃ 的四氢呋喃溶液按 THF:离子液体(高沸点溶剂)不同体积配比混合.

1.3 仪器表征与电化学测试

1)混合溶剂热重分析

使用 TGA2050 型热重分析仪(美国 TA 公司)测试混合溶剂温度升高过程的重量.温度范围为室温~600 °C,升温速率 20 °C·min⁻¹,N₂ 气氛测试.

2)镁可逆沉积溶出

在氩气气氛中,Pt 盘作为工作电极(面积为 3.14 mm²,实验前用三氯化铝抛光,分别用丙酮和去离子水清洗再真空干燥,去除表面杂质),以新打磨的镁条为对电极和参比电极,以(BMPMC)₂-AlCl₃ 的四氢呋喃+离子液体溶液为电解液,组成三电极体系,并测试其循环伏安曲线(CV),扫描速率 50 mV·s⁻¹.

3)电导率

用梅特勒-托利多 FE30 型电导率仪及 In-lab710 电极在氩气氛下分别测试不同四氢呋喃和离子液体体积配比的电解液电导率,测试温度为(25±2) °C.

4)镁沉积溶出效率

以新打磨的镁片做负极,Ni 片做研究电极,组装成 CR2016 扣式电池.0.1 mA 恒电流沉积镁 0.5 h,再反向 0.1 mA 恒电流溶出,电位升高至 0.8 V 时,静止 30 s,进行第 2 次循环.

5)XRD 测试

使用 D/max-2200/PCXRD 仪(铜靶,K_α 射线,0.15406 nm,扫描速率 6°·min⁻¹).测试样品如下:在 Ni 基底恒电流沉积镁后将其在氩气氛中拆除,用碳酸二甲酯(DMC)清洗金属基底表面,滤纸吸干,即转移进行 XRD 测试.

6)全电池测试

以金属镁作负极,MoS₈ 电极作正极,组装 CR2016 电池测试镁在电解质溶液中可逆嵌脱行为.充放电截止电压相对于 Mg/Mg²⁺ 为 0.5~1.7 V.

2 结果与讨论

2.1 混合溶剂热重分析

不同配比混合溶剂的热重曲线如图 1 所示.由图 1 看出,100%离子液体在 370 °C 之前几乎没有明显的质量损失,表明 PP₁₄TFSI 有良好的热稳定性,而高于 370 °C 时其曲线呈明显下降趋势,此时离子液体开始分解.纯 THF 溶剂的沸点仅 66 °C,而不同体积配比的 3 种混合溶剂在 350 °C 才开始有质量损失,表明离子液体的加入抑制了溶剂挥发.这可能是由于 PP₁₄TFSI 和 THF 之间可能存在着强烈的相互作用,阻止了 THF 的挥发.此外,随着离子液体含量逐增,起始损失温度逐增,表明随着离子液体含量的增加,有机溶剂含量降低,溶剂挥发性减弱.

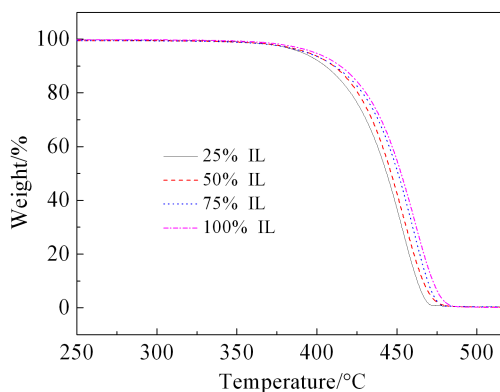


图 1 THF 与 PP₁₄TFSI 离子液体混合溶剂的热重曲线

Fig. 1 TG curves of the mixed solvent of THF and PP₁₄TFSI

2.2 电化学测试

图 2 是铂电极在 (BMPMC)₂-AlCl₃ 的不同 THF/PP₁₄TFSI 混合溶剂中的循环伏安曲线.由图 2 可知,在 THF 与 PP₁₄TFSI 体积比为 1:1 时,其镁沉积溶出峰电流最强,过电位最小,可逆性能最佳.电

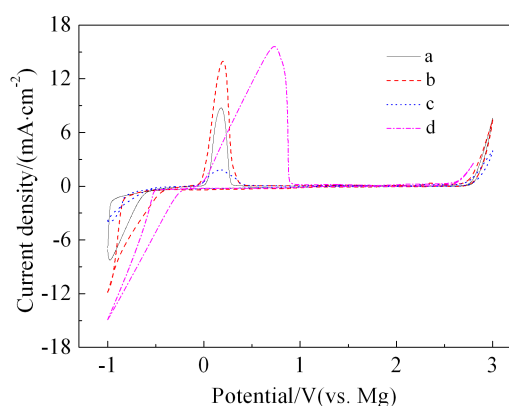


图 2 铂电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$ 的循环伏安曲线 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

体积比: a. 混合溶剂 THF:PP₁₄TFSI = 1:0.5; b. 混合溶剂 THF:PP₁₄TFSI = 1:1; c. 混合溶剂 THF:PP₁₄TFSI = 1:2; d. 纯 THF 溶剂, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt electrodes in mixed solvents with different volume ratios of THF/PP₁₄TFSI containing $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$: a. 1:0.5; b. 1:1; c. 1:2; d. Pure THF, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Scanning rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

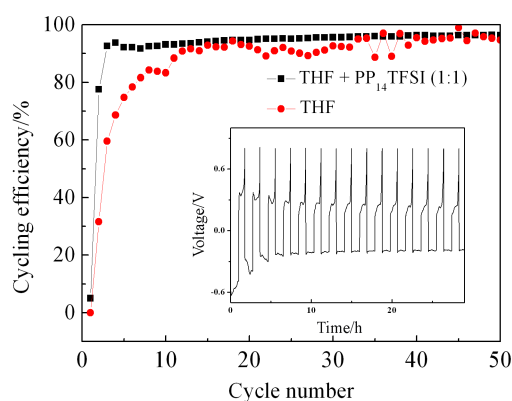


图 3 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ (1:1) 溶液和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ 溶液中镁在 Ni 上的可逆沉积溶出循环效率(插图是镁在 THF + PP₁₄TFSI (1:1) 混合溶剂中的前 15 次循环的沉积溶出曲线)

Fig. 3 The cycling efficiency of Mg deposition-dissolution on Ni in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ (1:1) solution and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ solution (the inset shows the initial 15-cycle chronopotentiograms of Mg deposition-dissolution in THF + PP₁₄TFSI (1:1) solution)

解液的电导率、粘度和溶剂与镁盐的作用强度等对镁沉积溶出的 CV 特性有直接影响. 另外, 相对于纯 THF 溶剂的 $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$ 电解液, 混合电解液有更宽的电化学窗口.

如图 3 所示, 在 $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ (1:1) 电解液 (Ni 基底上) 镁可逆沉积溶出的循环效率逐渐增加, 30 周期循环之后达到 98%, 可逆沉积性能极佳, 且相对于 THF 溶剂, 该电解液的首次效率更高, 稳定性更好. 故 THF 和 PP₁₄TFSI 体积比为 1:1 时, 混合溶剂为该苯酚镁盐最佳的溶剂选择.

表 1 表明, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 有最高的离子电导率, 达 $7.77 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与纯 THF 溶剂相比, 该新型电解液的离子电导率

激增.

图 4 所示为 Ni 基底沉积一定量的 Mg 的 XRD 谱图 (恒电流 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积 5 h, 电量 $1.8 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$). 从谱图看出, 衍射角在 $2\theta = 32.36^\circ$ 、 34.52° 、 36.86° 、 57.4° 、 63.12° 以及 68.54° 的衍射峰对应于六方晶系的金属镁 (JCPDS file 350821), 而在 44.62° 和 51.73° 的衍射峰属金属 Ni (JCPDS file 04-0783), 无其它杂质峰.

图 5 为铂工作电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$ 的 THF 与 Diglyme (DG) 混合溶剂中的循环伏安曲线. 由图 5 可知, 与纯 THF 作溶剂的电解液相比, $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{DG}$ 电解液的沉积溶

表 1 不同浓度 $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$ 的 THF/PP₁₄TFSI 电解液中的离子电导率
Tab. 1 Ionic conductivity for different concentrations of $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3$ in mixed solvents

Solvent	$(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ (1:1)			
		$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ionic conductivity/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.67	7.77	7.38	5.56	Precipitation

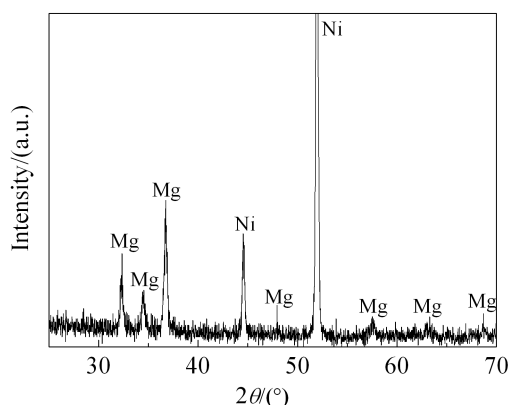


图4 电解液体系中 Ni 基底 Mg 沉积的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of the electrodeposited Mg on a Ni substrate in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{Mg}-\text{AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ solution. The charge amount is $1.8 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

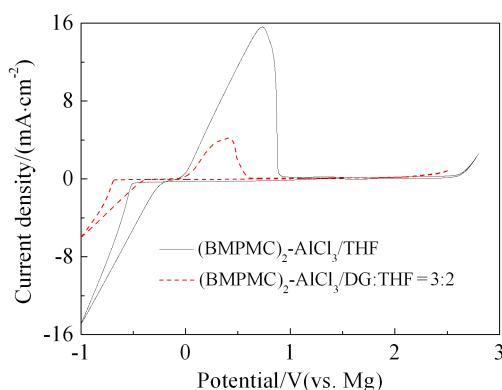
图5 铂工作电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2-\text{AlCl}_3$ 的 THF 和 DG 混合溶剂中的循环伏安曲线 扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt electrodes in mixed solvents of diglyme (DG) and THF containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2-\text{AlCl}_3$. Scanning rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

出峰电流密度显著减小,加入 DG 使镁的可逆沉积溶出性能变差。

图6为铂工作电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2-\text{AlCl}_3$ 的 THF + BMimBF₄、THF + BMimPF₆ 和 THF + BPyBF₄ 混合溶剂(体积比均为 1:1)中的循环伏安曲线。由图6可知,在这3种混合溶剂中,镁难以可逆沉积溶出,故离子液体的选择对该酚基电解液的镁可逆沉积溶出起关键作用。

由图7可知,THF 和 BMimBF₄、BMimPF₆、BPyBF₄

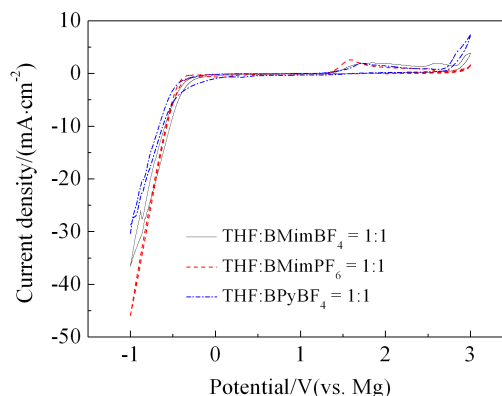
图6 铂工作电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2-\text{AlCl}_3$ 的 THF/BMimBF₄ (1:1)、THF/BMimPF₆ (1:1) 和 THF/BPyBF₄ (1:1)混合溶剂中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt electrodes in mixed solvents of THF/BMimBF₄ (1:1), THF/BMimPF₆ (1:1) and THF/BPyBF₄ (1:1) containing $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2-\text{AlCl}_3$.

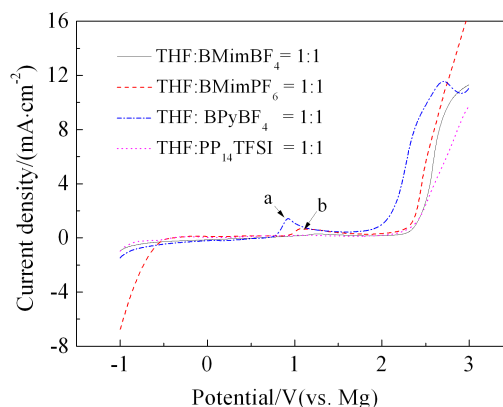


图7 铂电极在 THF 分别与 4 种离子液体混合的溶液中的线性扫描曲线

Fig. 7 Linear sweep voltammetric curves of Pt electrodes in the mixtures of THF and ILs.

和 $\text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 混合溶液的 electrochemical window 分别为 2.2 V、2.3 V、1.9 V 和 2.3 V, 其中 THF + BPyBF₄ 和 THF + BMimPF₆ 的线性扫描曲线分别出现了 a、b 两个峰,猜测可能是由于此两种离子液体在电场下产生某种副反应,当溶入镁盐时,金属镁在 THF + BPyBF₄ 和 THF + BMimPF₆ 中不呈现可逆性能。除此之外,对于 THF + BMimBF₄ 和 THF + BPyBF₄ 混合溶剂,BF₄⁻ 的存在还可能导致金属镁表面出现钝化,从而影响其可逆电化学性能^[8]。

为表征 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 电解液与嵌入型正极材料的兼容性,作者用熔盐法自行合成了目前最为稳定的 Cheverel 相正极材料 Mo_6S_8 , 并以其作正极,以金属镁片作负极, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 溶液作电解液,组装 2016 型扣式电池,对其进行充放电性能测试. 图 8 显示了 0.05C 下该电池第 1 次、第 20 次以及第 60 次的充放电曲线. 由图 8 可见,该电池在 0.05C 倍率下能够很好地进行充放电循环,可以实现镁的电化学嵌入和脱出,首次放电容量在 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,放电电压对应 1.1 V 和 0.9 V 两个平台,实验结果证明该电解液与 Mo_6S_8 正极材料具有很好的兼容性,可以作为可充镁电池电解液.

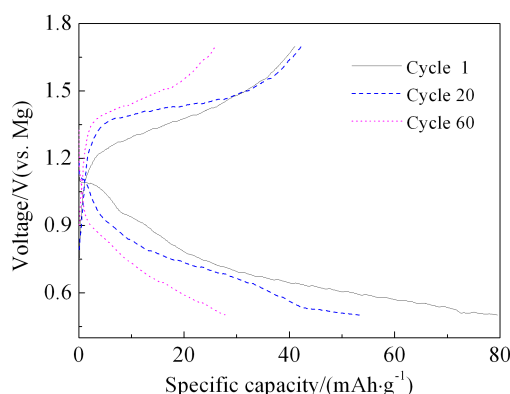


图 8 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 为电解液, Mo_6S_8 为正极材料, 金属 Mg 为负极组装电池在 0.05C 倍率下的充放电曲线(25°C)

Fig. 8 Cycling behaviors of rechargeable $\text{Mg}/\text{Mo}_6\text{S}_8$ coin-cell using $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ electrolyte solution at current rate of 0.05C rate (25°C)

3 结 论

研究发现, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF} + \text{PP}_{14}\text{TFSI}$ (1:1) 的镁沉积溶出峰电流最大,可逆性能最佳,并与纯 THF 作为溶剂的电解液相比,该新型电解液的电化学窗口略有拓宽. 另外,该电解液离子电导率达 $7.77 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可与锂离子电池电解液的电导率相媲美. 用此电解液组装可充镁电池,可逆性良好,更重要的是 THF + $\text{PP}_{14}\text{TFSI}$ 体系可成功

抑制电解液溶剂的挥发. 因此,该混合溶剂有望可以作为一种良好的可充镁电池电解液的首选溶剂.

参考文献(References):

- [1] Gregory T D, Hoffman R J, Winterton R C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium[J]. Journal of Electrochemical Society, 1990, 137(3): 775-780.
- [2] Novak P, Imhof R. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries — A competitive alternative to lithium? [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45 (1): 351-367.
- [3] Nuli Yanna, Yang J, Li Y S, et al. Mesoporous magnesium manganese silicate as cathode materials for rechargeable magnesium batteries[J]. Chemical Communications, 2010, 46(21): 3794-3796.
- [4] 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.
- [5] Masaki M. Study on electrochemically deposited Mg metal [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 7048-7055.
- [6] Guo Y S, Zhang F, Yang J, et al. Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(10): 9100-9106.
- [7] Khoo T, Howlett P C, Tsagouria M, et al. The potential for ionic liquid electrolytes to stabilise the magnesium interface for magnesium/air batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 58: 583-588.
- [8] Amir N, Vestfrid Y, Chusid O, et al. Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 1234-1240.
- [9] 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.
- [10] Yoshimoto N, Matsumoto M, Egashira M, et al. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(7): 2096-2098.
- [11] Wang F F, Guo Y S, Yang J, et al. A novel electrolyte system without a Grignard reagent for rechargeable magnesium batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48 (87): 10763-10765.

Application of Ionic Liquid PP₁₄TFSI in Electrolyte Systems for Rechargeable Mg Batteries

ZHU Jin-jie, WANG Fei-fei, GUO Yong-sheng, YANG Jun*, NULI Yan-na, WANG Jiu-lin
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hirano Institute for Materials Innovation, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A phenolated-based Mg salt was prepared. The mixture of THF and N-methyl-N-butyl-piperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (PP₁₄TFSI) serves as the mixed solvent instead of pure THF for rechargeable Mg batteries systems. This new type of electrolyte system not only has optimal reversibility of Mg, but also owns a wide electrochemical window (2.7 V vs. Mg) and high ionic conductivity (7.77 mS·cm⁻¹). More importantly, the addition of Ionic Liquid suppresses the volatility of THF and improves the safety of rechargeable Mg batteries. The result shows that the mixture of THF and piperidyl-based Ionic Liquid could be regarded as a good solvent candidate for rechargeable Mg batteries.

Key words: phenolate-based Mg salt; PP₁₄TFSI; rechargeable Mg batteries; mixed solvents; electrolyte