高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

氯化镁-氯化铝-$EMImBF_4$/有机醚可充镁电池电解液

文家新[1], 叶俊锣[1], 魏　鑫[2], 杨京东[1], 尹雪娇[1], 李凌杰[3]
(1. 重庆工业职业技术学院建筑工程学院, 重庆 401120;
2. 湖南科技大学材料科学与工程学院, 湘潭 411201; 3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要　可充镁电池(RMBs)是下一代最具潜力的储能体系之一, 电解液对RMBs的性能具有重要影响. 本文通过将1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐($EMImBF_4$)添加到$MgCl_2$+$AlCl_3$电解液(MACC)中, 构建了一种MACC-$EMImBF_4$/有机醚(MACCE)可充镁电池电解液体系; 采用循环伏安(CV)、线性扫描伏安(LSV)、电化学交流阻抗谱(EIS)和恒流充放电曲线(GCD)等方法测试了MACCE电解液的电化学性能及全电池性能; 并通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱仪(XPS)对循环后的电极表面进行了分析. 结果表明, $EMImBF_4$的添加有效改善了电解液的性能, $MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$的最佳摩尔比为5∶1. MACCE电解液的离子电导率为3.94 mS/cm, Mg^{2+}沉积-溶出过电位为59 mV, 库仑效率达97.5%以上, 氧化稳定电位可达2.8 V(*vs*. Mg/Mg^{2+})且循环时间超过500 h. MACCE电解液在循环过程中可在Mg负极表面形成一层纳米颗粒层, 有助于改善循环稳定性. MACCE电解液与正极材料Mo_6S_8的兼容性好, Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池的放电平均比容量可达64.4 mA·h/g(12.88 mA/g, 0.1C), 100次循环后比容量保持率可达73.2%.

关键词　可充镁电池; $MgCl_2$+$AlCl_3$电解液; 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐; 电化学性能; 兼容性
中图分类号　O646　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240010

$MgCl_2$-$AlCl_3$-$EMImBF_4$/Organic Ether for Rechargeable Magnesium Battery Electrolytes

WEN Jiaxin[1*], YE Junliu[1], WEI Xin[2], YANG Jingdong[1], YIN Xuejiao[1], LI Lingjie[3]
(*1. School of Architectural and Engineering, Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing* 401120, *China*;
2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, *China*;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, *China*)

Abstract　Rechargeable magnesium batteries (RMBs) are considered to be one of the next most promising energy storage systems. The electrolyte has an important influence on the performance of RMBs. The RMBs electrolyte system of MACC-$EMImBF_4$/organic ether (MACCE) was prepared by the addition of 1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate ($EMImBF_4$) into the magnesium aluminum chloride complex (MACC) electrolyte. The electrochemical performance and full cell performance of the MACCE electrolyte were tested by cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge-discharge curves (GCD). The surface of the electrodes with MACCE electrolyte after circulation was analyzed by field

收稿日期: 2024-01-07. 网络首发日期: 2024-03-27.
联系人简介: 文家新, 男, 博士, 副教授, 主要从事新能源材料和材料腐蚀与防护方面的研究. E-mail: 18523976826@163.com
基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(批准号: KJQN202103202, KJQN202103210, KJZD-K202203203)和重庆工业职业技术学院博士研究基金(批准号: 2022GZYBSZK2-11)资助.
Supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China(Nos. KJQN202103202, KJQN202103210, KJZD-K202203203) and the Doctoral Research Foundation of Chongqing Industry Polytechnic College, China(No.2022GZYBSZK2-11).

emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray powder diffractometry (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the addition of $EMImBF_4$ can effectively improve the electrolyte performance, and the optimum molar ratios of $MgCl_2$-$AlCl_3$ to $EMImBF_4$ is 5∶1. MACCE electrolyte has superior electrochemical performances with a high ionic conductivity (*ca.* 3.94 mS/cm), a low overpotential (*ca.* 59 mV), a high Coulombic efficiency (more than 97.5%), a high anodic stability [*ca.* 2.8 V (*vs.* Mg/Mg^{2+})], and a long-term (more than 500 h) cycling stability. The analysis results demonstrate that a nanoparticles layer can be formed on the surface of Mg anode during cycling, which is helpful to improve the cycling stability. Moreover, MACCE displays good compatibility with the Mo_6S_8 cathode material. The Mo_6S_8|MACCE|Mg full cell delivers a discharge specific capacity of 64.4 mA·h/g (12.88 mA/g, 0.1C), which can retain *ca.* 73.2% even after 100 cycles. MACCE electrolyte is simple to be prepared, low cost, and can be applied to RMBs, which is of great significance to accelerate the commercial application of RMBs.

Keywords Rechargeable magnesium battery; Magnesium aluminum chloride complex (MACC) electrolyte; 1-Ethyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate; Electrochemical performance; Compatibility

镁与锂元素在元素周期表中处于对角线的位置，与锂化学性质相似，但镁元素资源丰富、体积比容量高、安全性好且环境负荷小，金属镁作为可充电池负极已备受关注，是下一代最具潜力的储能电池之一[1~3]. 然而，镁负极易于同电解液中的镁盐、溶剂以及微量杂质等发生不良副反应而形成界面钝化层，致使Mg^{2+}不易通过，从而使Mg^{2+}难以实现可逆的沉积-溶出[4]，因此，缺乏合适的电解液体系制约了可充镁电池的发展应用. 1917年，Nelson等[5]首先发现将格氏试剂(RMgX，R为烷基或芳基，X为卤素)溶于醚类溶剂形成的电解液体系中可以实现Mg^{2+}可逆沉积-溶出，但此电解液的阳极稳定性较差. 1990年，Gregory等[6]发现在格氏试剂中加入强路易斯酸$AlCl_3$可以增强电解液的阳极稳定性. 尽管在格氏试剂/有机醚电解液体系中Mg^{2+}能够可逆沉积-溶出，但是该电解液体系电导率较低、电化学窗口窄且与含S正极材料兼容性差. 2000年和2007年，Aurbach等[7,8]先后提出了由路易斯碱R′RMg和路易斯酸AX_3-$nR_{n'}R'_{n''}$反应得到的“一代电解液”$MgBu_2$-$(AlCl_2Et)_2$/有机醚体系和“二代电解液”PhMgCl-$AlCl_3$/有机醚体系(A为Al，B和Sb等，X为卤素，R和R′为烷基或芳基，Bu为正丁基，Et为乙基，Ph为苯基). 与格氏试剂相比，此类电解液体系具有更高的电导率、较好的阳极稳定性和可逆沉积-溶出性能，但其仍然含有亲核组分，与含S正极材料不兼容. Bian等[9]和Muldoon等[10]将HMDSMgCl(HMDS为六甲基二硅氨基)与$AlCl_3$在四氢呋喃(THF)溶液中反应，首次合成了可应用于Mg/S电池的非亲核性电解液，证明了Mg/S二次电池的可行性. 随后，由于Mg/S二次电池具有安全性好、成本低和能量密度高等特点，与含S正极材料具有良好兼容性的非亲核性电解液受到广泛关注[11,12].

目前，可用于Mg/S二次电池的电解液体系主要有基于HMDS的体系、基于三氟甲磺酰亚胺(TFSI)的体系、$MgCl_2$+$AlCl_3$电解液(MACC)体系和有机硼基体系[5]. 其中，MACC体系避开了有机金属组分的诸多限制、原料来源广泛、制备工艺简单且成本低廉、商业化应用前景广阔，但目前MACC体系还存在电化学预调节过程长、Mg^{2+}溶出-沉积循环过电位高和寿命短等问题[13]，限制了其实际应用. 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，加入离子液体添加剂是改善电解液性能的一种有效途径，其在提升电解液基本性能的同时，还可有效抑制多硫化物穿梭效应，在可充镁电池电解液研究中备受关注[14,15]. 因此，为了改善MACC电解液的性能，本文通过向MACC体系中加入适量$EMImBF_4$添加剂制备了一种MACC-$EMImBF_4$/有机醚(MACCE)可充镁电池电解液体系，测试了MACCE电解液体系的电化学性能，研究了$EMImBF_4$添加量对其性能的影响，并采用MACCE电解液以Chevrel相Mo_6S_8为正极材料组装了二次电池，考察了MACCE电解液与含S正极材料的兼容性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水氯化铝($AlCl_3$，纯度≥99%)、无水氯化镁($MgCl_2$，纯度≥98%)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸

盐(EMImBF$_4$，纯度≥97%)、四氢呋喃(THF，纯度≥99.9%，无水级)和乙二醇二甲醚(DME，纯度≥99.5%，无水级)，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；CuS，MoS$_2$和Mo粉，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；HCl和KCl，分析纯，成都科龙化学试剂有限公司；纯镁片(Mg，纯度≥99.99%)、铝箔(Al，纯度≥99.6%)、铜箔(Cu，纯度≥99.99%)、不锈钢箔(SS，纯度≥99.99%)、碳纸(CF，纯度≥98%)、玻璃纤维隔膜(GF/A，电池级)、导电炭黑(Super-P，电池级)、聚偏氟乙烯(PVDF，M_w≈1×10^6)和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP，电池级)，东莞市科路得新能源科技有限公司；石墨箔(GF，纯度≥99%)，青岛雷克石电力科技有限公司.

Lab2000型循环净化手套箱，上海米开罗那工业智能科技股份有限公司；CHI660E型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；Land-CT2001A型充放电测试仪，武汉胜蓝电子科技有限公司；JSM-7800F型场发射扫描电子显微镜(FESEM)，日本电子株式会社；X′pert Pro MPD型X射线衍射仪(XRD)，荷兰帕纳科公司；ESCA-LAB250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国赛默飞世尔科技公司.

1.2 电解液的制备

在室温条件下，将0.10 g AlCl$_3$和0.07 g MgCl$_2$加入到5 mL样品瓶中，再依次加入1.5 mL DME和1.5 mL THF，磁力搅拌12 h后，向反应液中加入0.03 g添加剂EMImBF$_4$，继续搅拌12 h后即可制得MgCl$_2$+AlCl$_3$与EMImBF$_4$摩尔比为5∶1的MACCE电解液，其中，MgCl$_2$和AlCl$_3$的浓度均为0.25 mol/L，使用前将电解液用0.22 μm滤膜过滤. 保持电解液中MgCl$_2$和AlCl$_3$的摩尔浓度均为0.25 mol/L不变，改变EMImBF$_4$的添加量，采用同样方法制备MgCl$_2$-AlCl$_3$与EMImBF$_4$不同摩尔比的电解液.

1.3 电化学性能测试

电解液中Mg^{2+}的沉积-溶出性能通过循环伏安曲线(CV)进行评价，CV曲线在室温下通过组装SS|MACCE|Mg扣式电池(CR2032型)进行测试，以扣式电池中SS电极作为工作电极，纯Mg片作为辅助电极和参比电极构建三电极体系. 其中，CR2032型扣式电池的组装步骤如下：电池组装前纯Mg片先用砂纸逐级打磨光亮，再用无水乙醇超声清洗，并在45 ℃下真空干燥24 h备用；在氩气气氛手套箱中进行扣式电池的组装，先用镊子夹取直径为14 mm的负极镁片并置入电池负极壳中央，保持平整；再用移液枪移取50 μL MACCE电解液注入到电池负极壳中以完整均匀地润湿镁片；然后，用镊子夹取直径为16 mm的玻璃纤维隔膜置于镁片表面，再次注入50 μL MACCE电解液完全润湿隔膜；接下来用镊子依次夹取直径为12 mm的SS箔(或纯Mg片、Cu箔)、垫片和弹片重叠放置于隔膜之上，再用电池正极壳覆盖负极壳以完成扣式电池的组装，最后，用镊子夹起组装好的扣式电池至封口机中于500 Pa的压力下封口即可制得扣式电池. CV测试时，从开路电位(E_{OCP})开始向负方向扫描，扫描速率为25 mV/s，扫描范围为−0.8~1.8 V(*vs.* Mg/Mg^{2+}). 电解液在不同集流体上的氧化稳定性采用线性扫描伏安法(LSV)进行评价，LSV曲线通过构建三电极体系进行测试，分别以直径为12 mm的Al箔、Cu箔、SS箔、GF箔、CF纸和直径为3 mm的铂盘(Pt)作为工作电极，直径为14 mm的纯镁片作为辅助电极和参比电极. 扫描速率为1 mV/s，扫描范围为E_{OCP}~3.5 V(*vs.* Mg/Mg^{2+}). 为了计算MACCE电解液的离子电导率(σ)，通过组装SS|MACCE|SS扣式电池(CR2032型)进行电化学阻抗谱(EIS)测试，以扣式电池中直径为12 mm的SS正极作为测试工作电极，直径为12 mm的SS负极同时作为测试辅助电极和参比电极，测试频率范围为0.1 Hz~100 kHz，振幅为5 mV，起始电位为E_{OCP}. σ值利用公式$\sigma=l/SR_s$[其中，R_s(Ω)为根据EIS结果得到的电解液本体电阻；S(cm^2)为电解液与电极的接触面积；l(cm)为两个电极之间的距离]计算得到.

通过组装CR2032扣式电池测试电解液中Mg^{2+}可逆沉积-溶出性能和极化性能. Mg^{2+}可逆沉积-溶出性能测试电池以SS为正极，纯镁片为负极，电流密度为0.5 mA/cm^2，放电60 min，然后充电至0.8 V(*vs.* Mg/Mg^{2+})；极化性能测试电池的正负极均为纯镁片，先后在0.05，0.1，0.2，0.4，0.6，0.8和1.0 mA/cm^{2}不同电流密度下先放电30 min，再充电30 min循环测试后得到倍率极化性能曲线，在0.1 mA/cm^{2}电流密度下放充电循环500 h测试电解液的长期极化稳定性能.

电解液与正极材料(Mo_6S_8)的兼容性通过全电池恒电流充放电测试进行评价. Mo_6S_8正极参照文

献[9]方法以SS为集流体进行制备：将1.91 g CuS、4.8 g MoS_2、2.88 g Mo粉末以及5.96 g熔盐KCl放置于研钵中研磨使其混合均匀，再将混合物在N_2气氛保护下于850 ℃烧结60 h，烧结完成后自然冷却至室温，用去离子水超声清洗3~4次，真空干燥2 h后得到$Cu_2Mo_6S_8$粉末．将1.20 g $Cu_2Mo_6S_8$粉末加入到20 mL盐酸溶液(浓HCl与H_2O体积比为1∶1)中，室温下搅拌2~4 d，搅拌过程中以100 mL/min的流速持续通入氧气7 h，反应完成后离心分离溶液，沉淀用100 mL去离子水清洗3~4次，在120 ℃下真空干燥2 h后得到Mo_6S_8正极活性材料．将制备的Mo_6S_8材料、Super-P和PVDF以质量比80∶10∶10在NMP溶剂中混合，形成均匀的浆料，再将浆料均匀涂覆在SS箔上，在80 ℃真空干燥12 h后裁成直径为14 mm的电极片，获得面积质量负载量约为1.2~1.8 mg/cm²的Mo_6S_8正极材料．采用Mo_6S_8正极材料为正极，直径14 mm的纯镁片为负极组装全电池，以0.1 mV/s的扫描速率在0.1~1.8 V(*vs.* Mg/Mg^{2+})的电压范围内对电池进行CV扫描，在不同电流密度下，在0.1~1.8 V(*vs.* Mg/Mg^{2+})电压范围内进行恒电流放电充电测试．

1.4 FESEM, XRD及XPS测试

组装2个Cu|MACCE|Mg不对称电池，一个电池在0.5 mA/cm²电流密度下进行Mg^{2+}在Cu正极上的沉积，沉积总电量为7.2 C/cm²，电沉积完成后拆卸电池取出Cu正极；另一个电池在25 mV/s扫描速率下CV循环200次，扫描电压范围为−0.8~1.8 V，循环完成后拆卸电池取出Mg负极；将取出的Cu正极和Mg负极在氩气气氛手套箱中用THF清洗并晾干、备用．采用FESEM、能量色散谱仪(EDS)、XRD(Cu *Kα*)和XPS(Al *Kα*)对Cu正极表面进行测试，采用FESEM和XPS(Al *Kα*)对Mg负极表面进行测试．

2 结果与讨论

2.1 MACCE电解液的组分优化

为了优化MACCE电解液中$EMImBF_4$的添加量，保持电解液中$MgCl_2$和$AlCl_3$的摩尔浓度均为0.25 mol/L不变，改变$EMImBF_4$的添加量，分别配制了$MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$摩尔比为3∶1，5∶1，7∶1和不添加$EMImBF_4$的4种电解液体系．图1(A)为所制备4种电解液在SS上循环第100次的CV曲线．可见，在4种电解液中均出现Mg^{2+}的电化学沉积和溶出现象，添加$EMImBF_4$后电解液的沉积-溶出峰值电流增大，过电位降低，电化学性能提升，且$EMImBF_4$的添加量对电解液的CV性能产生影响．当$MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$的摩尔比为3∶1时，CV曲线中Mg^{2+}溶出峰发生负移，这可能是因为在电解液中加入较高浓度的$EMImBF_4$后，高浓度$EMImBF_4$可作为电子载流体增强Mg^{2+}可逆溶出-沉积反应动力学所致[16]．当$MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$的摩尔比为5∶1时，Mg^{2+}溶出峰值电流密度(i_p)达到8.25 mA/cm²，沉积-溶出过电位降至67 mV，表现出最优的CV循环性能．这可能是因为$EMImBF_4$的加入增强了Mg^{2+}的去溶剂化能力，提高了镁/电解液界面的稳定性，并改变了电解液中中性分子、阴阳离子的组分和强度，从而促进了其电化学性能的提升[17]．故除特别说明外，所使用的MACCE电解液中$MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$的摩尔比均为5∶1.

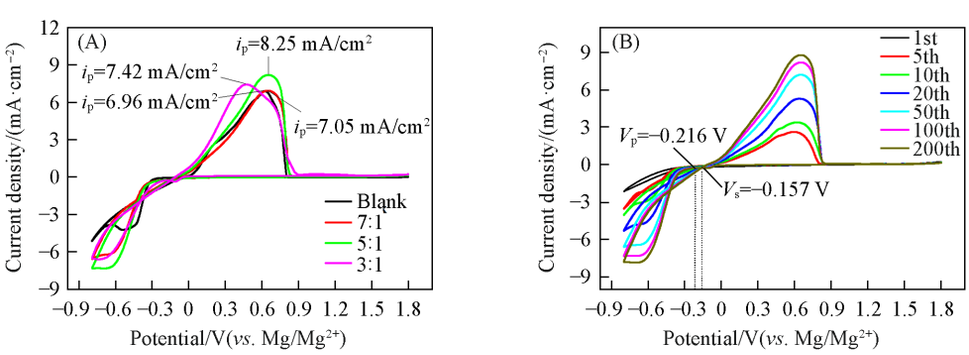


Fig. 1 CV curves of the 100th cycles in the MACCE electrolyte with different molar ratios of $MgCl_2$-$AlCl_3$ to $EMImBF_4$(A) and CV curves of a SS|MACCE|Mg cell at a scan rate of 25 mV/s for different cycles(B)

V_p represents the plating overpotential; V_s represents the stripping overpotential.

图1(B)给出了SS|MACCE|Mg电池连续循环不同次数的CV曲线. 可见, 在第1次循环中未出现明显的沉积-溶出电流峰; 在第5次循环中, Mg^{2+}的沉积-溶出过电位降至97 mV, Mg^{2+}溶出峰值电流密度即可达到6.0 mA/cm^2, 表明MACCE电解液不需要长时间的电化学预调节过程. 随着循环次数的增加, 电解液的沉积-溶出峰值电流密度逐步增加, 过电位逐步减少, 50次循环后, 电解液溶出峰值电流密度增加到7.3 mA/cm^2, 随后缓慢增加. 在第200次循环时, CV曲线负向扫描从−0.216 V开始出现Mg^{2+}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[18]; 正向扫描从−0.157 V开始出现Mg^{2+}溶出电流, 在Mg的氧化溶出峰以后电流值趋于稳定, 表明直到MACCE电解液分解前没有副反应发生; 此时, Mg^{2+}溶出峰值电流密度可达8.9 mA/cm^2, 沉积-溶出过电位低至59 mV, 这表明MACCE电解液可以实现长时间稳定的可逆Mg^{2+}沉积-溶出循环过程.

2.2 MACCE电解液的电化学性能

MACCE电解液的σ值通过EIS测定, 组装的SS|MACCE|SS电池的EIS图如图2(A)所示. 根据公式$\sigma=l/SR_s$计算可得MACCE电解液的σ值为3.94 mS/cm, R_s=4.29 Ω. 图2(B)给出了Al, CF, GF, SS, Cu和Pt等不同集流体在MACCE电解液中的LSV曲线, 在0.1 mA/cm^{2}电流密度下, 电解液的氧化稳定电位即为不同集流体上的氧化起始电位[13]. 由此可知, MACCE电解液的氧化稳定性为Cu(约2.1 V *vs.* Mg/Mg^{2+}), GF(约2.3 V *vs.* Mg/Mg^{2+}), CF(约2.4 V *vs.* Mg/Mg^{2+}), SS(约2.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+})和Pt(约2.8 V *vs.* Mg/Mg^{2+}), 这说明常见的导电材料Cu, GF, CF和SS均可用作MACCE电解液的集流体. 而MACCE电解液在Al集流体上表现出低氧化稳定性(Al, 约2.0 V *vs.* Mg/Mg^{2+}), 这可能是Cl^-对Al不利的氧化作用导致的[19]. 图2(C)给出了在MACCE电解液中Mg^{2+}可逆沉积-溶出循环500次的库仑效率(CE)随循环次数的变化曲线, 在初始循环中, Mg^{2+}可逆沉积-溶出CE值仅为70.13%, 这可能是因为电解液中所含的微量水或其它杂质造成Mg阳极表面生成了钝化层[20,21]. 经过10次循环后CE值逐步提高到97.5%且保持稳定, 这可能是电化学预调节过程及镁阳极表面钝化层被破坏的结果, 但CE值始终低于100%, 这可能是由不溶性的“死”镁被吸附在玻璃纤维隔膜上所致[22,23].

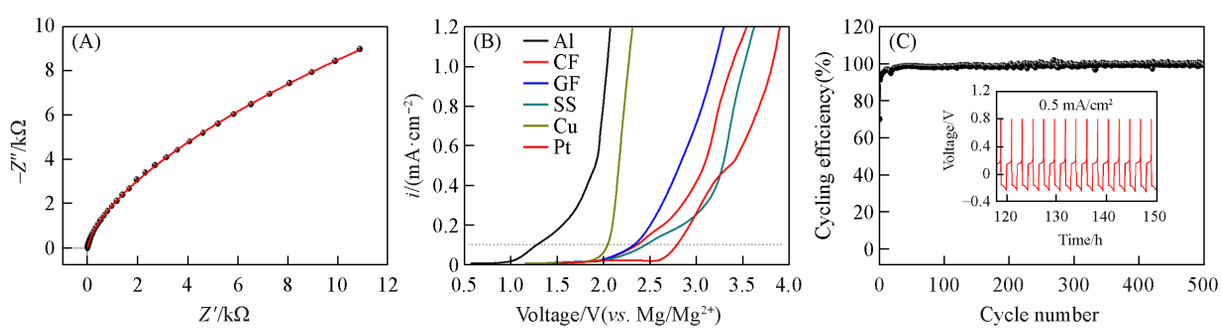


Fig. 2 EIS curve of a SS|MACCE|SS cell(A), LSV curves of the different working electrodes(B) and CE of Mg^{2+} plating/stripping during 500 cycles(C) in the MACCE electrolyte

(C) Inset: the voltage profiles of a SS|MACCE|Mg cell during 120—150 cycles.

通过组装Mg|MACCE|Mg对称电池对MACCE电解液的极化性能进行了评价. 图3(A)给出了在0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8和1.0 mA/cm^{2}不同电流密度下Mg|MACCE|Mg对称电池的极化曲线. 当充放电电流密度从0.05 mA/cm^{2}增至0.1 mA/cm^{2}时, 沉积-溶出过电位突然增大, 这是因为刚开始充放电循环时电池内阻很大, 且会随充放电循环的进行而逐步减小并趋于稳定[12,24]; 当充放电电流密度增至0.1 mA/cm^{2}时, 电池处于充放电循环初期, 内阻很大, 此时, 充放电电流密度的增加导致了沉积-溶出过电位突然增大至96 mV; 当充放电循环继续进行时, 电池的内阻开始减小并趋于稳定, 沉积-溶出过电位开始下降, 当充放电电流密度增加至0.2 mA/cm^{2}时, 沉积-溶出过电位稳定在53 mV. 当充放电电流密度继续增加至1.0 mA/cm^{2}时, 此时, 由于充放电电流密度的增大而导致其沉积-溶出过电位进一步增加至120 mV. 在0.05~1.0 mA/cm^{2}充放电电流密度范围内, 沉积-溶出过电位没有出现急剧增加, 表明Mg^{2+}沉积-溶出过程的可逆性和倍率极化性能优异. 图3(B)为在0.1 mA/cm^{2}电流密度下

Mg|MACCE|Mg对称电池循环500 h的恒流电压分布图. 可见，经过一个电化学预调节过程，在MACCE电解液中Mg^{2+}可逆沉积-溶出过电位逐步降低，在随后的长时间循环中Mg^{2+}沉积-溶出过电位虽有所增加，但是增加幅度相对较小，且逐步趋于稳定，这表明MACCE电解液具有良好的长期极化稳定性. 以上测试结果表明，MACCE电解液能够实现Mg^{2+}可逆沉积-溶出过程，具有优异的长期循环稳定性和倍率性能.

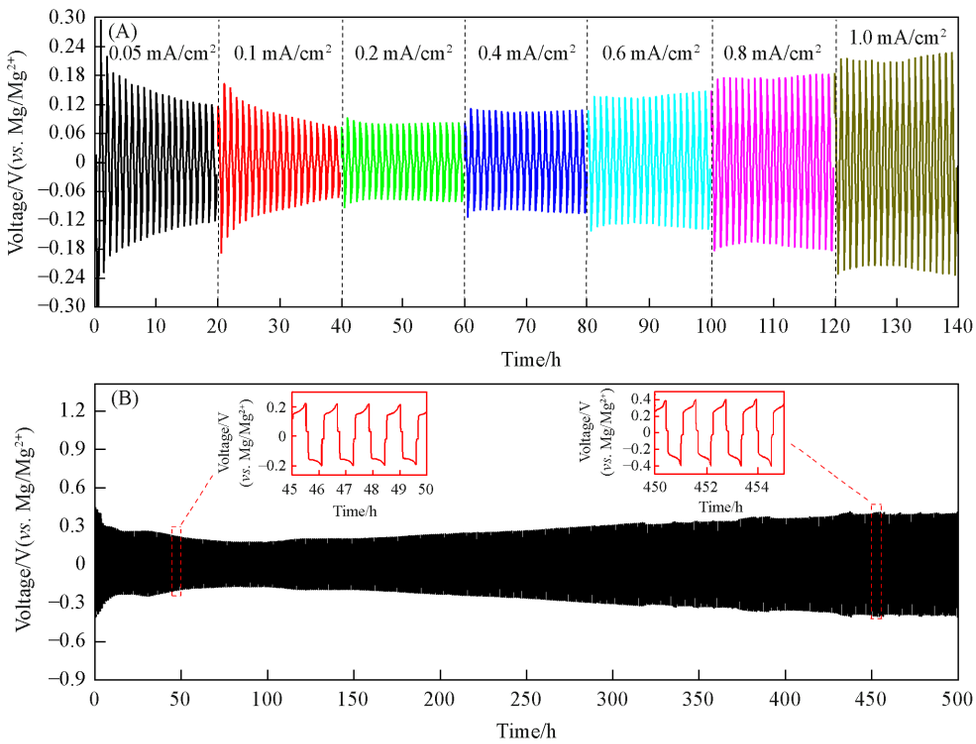


Fig. 3 Polarization curves of a Mg|MACCE|Mg symmetric cell at different current density values of 0. 05, 0. 1, 0. 2, 0. 4, 0. 6, 0. 8 and 1. 0 mA/cm²(A) and galvanostatic voltage profiles of a Mg|MACCE|Mg symmetric cell cycled at a current density of 0. 1 mA/cm² for 500 h(B)

2.3 电解液可逆沉积-溶出的表征

由Cu阴极上沉积物的FESEM照片可见，沉积物呈球状结构，且均匀分布，无枝晶生长[图4(A)]. 由Cu阴极上沉积物的XRD谱图[图4(B)]可见，在2θ=32. 2°，34. 4°和36. 6°处的衍射峰对应于六方金属Mg的*P*63/*mmc*空间群(JCPDS No. 35-0821)的(100)，(002)和(101)晶面，这说明Cu阴极上的沉积物是由六方晶相的金属Mg聚集形成的[25]. 图4(C)为Cu阴极表面沉积物的EDS分析结果. 可见，Cu表面主要有Mg，C和O等元素. 图4(D)和(E)为Cu阴极表面沉积物的XPS谱图，可见，Mg_{2p}高分辨率能谱图由3个峰组成，分别是Mg^0(约47. 7 eV)、$Mg(OH)_2$(约48. 7 eV)和MgO(约49. 5 eV)；O_{1s}高分辨能谱呈现出3个峰，分别是MgO(约528. 9 eV)、$Mg(OH)_2$(约529. 8 eV)和C—O—C(约531. 9 eV). 上述结果进一步表明，Cu表面沉积物主要由金属Mg和少量$Mg(OH)_2$，MgO等组成[26]，其中，Mg是放电沉积过程中的主要活性物种；$Mg(OH)_2$主要源于电解液中含有微量的水或其它杂质，因为电解液的制备原料未经纯化直接使用，而MgO的存在可能与转移过程中$Mg(OH)_2$的脱水转化或测试样品的氧化有关.

图5(A)和(B)分别为Cu|BMCM|Mg电池CV循环200次前后Mg阳极表面的FESEM照片. 通过对比可见，经过200次的沉积-溶出循环后，在整个镁阳极表面均匀地分布了一层纳米颗粒层，这有助于Mg^{2+}长期稳定的可逆沉积-溶出[27,28]. 采用XPS对Mg阳极表面纳米颗粒层的化学成分进行了分析. XPS全谱图表明，Mg表面主要有Mg，C和O等元素[图5(C)]. Mg_{2p}的高分辨XPS能谱图由3个峰组成，分别是Mg^0(约47. 2 eV)、$Mg(OH)_2$(约48. 1 eV)、MgO/MgF_2(约48. 9 eV)和$MgCl_2/MgCO_3$(约49. 7 eV)[图5(D)]；C_{1s}的高分辨XPS能谱呈现出3个峰，分别是$MgCO_3$(约289. 2 eV)和由有机醚溶剂产生的

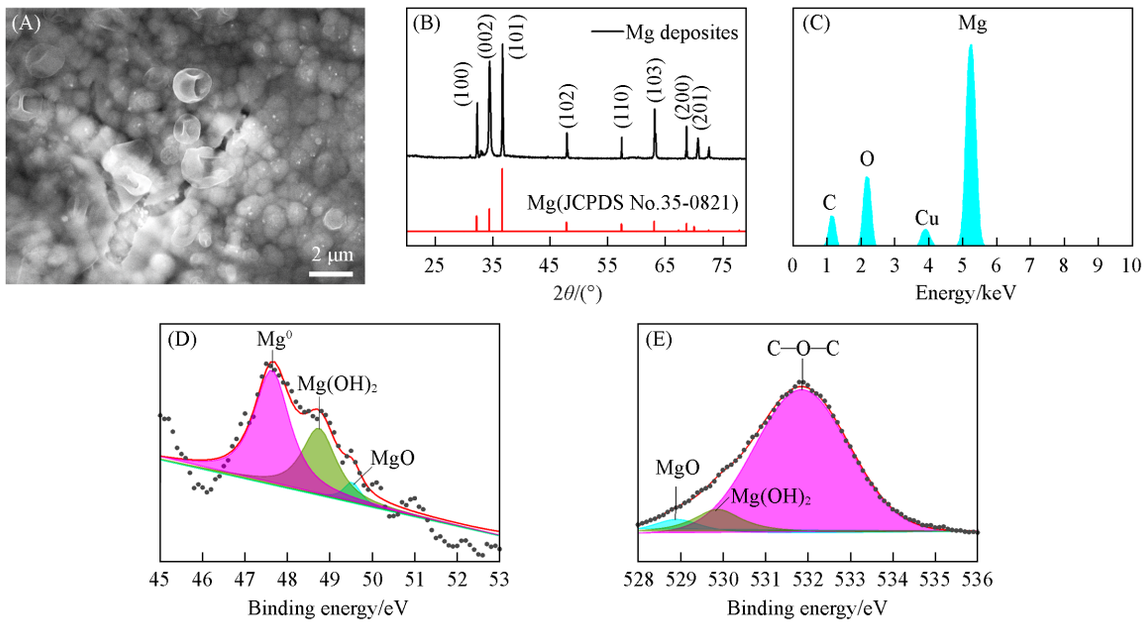


Fig. 4 SEM image(A), XRD pattern(B), EDS spectrum(C), and XPS spectra of Mg_{2p}(D) and O_{1s}(E) of the Cu surface after being discharged at a constant current of density

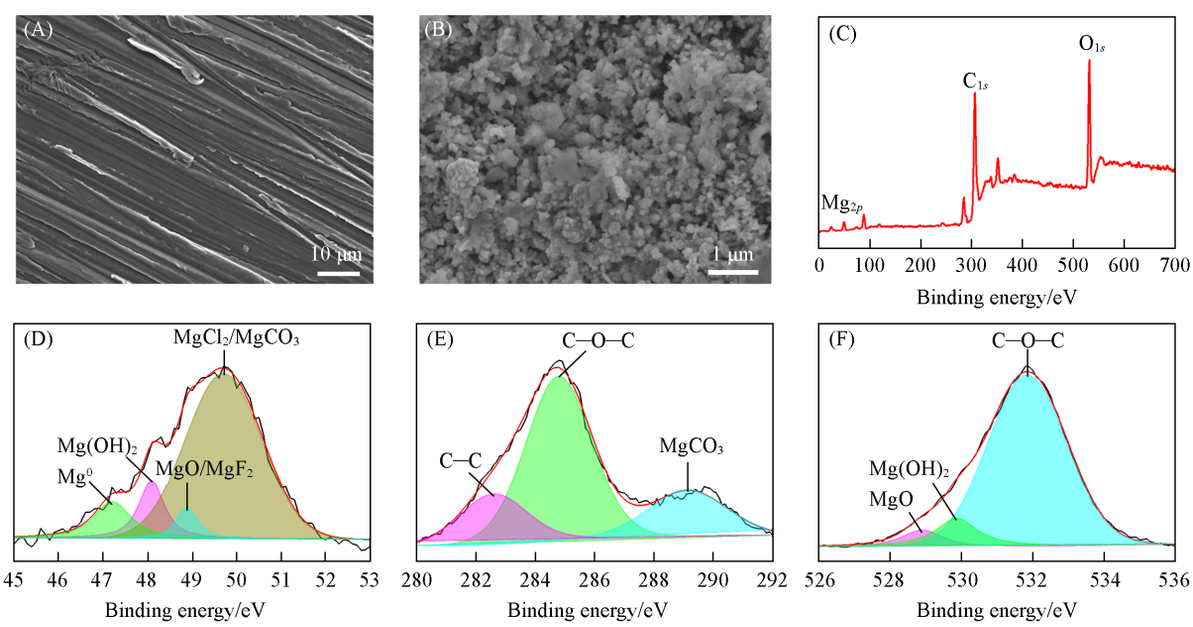


Fig. 5 FESEM images before(A) and after CV cycle(B), XPS survey(C), high-resolution spectra of Mg_{2p}(D), O_{1s}(E) and F_{1s}(F) of the Mg anode surface after 200 CV cycles *via* a Cu|MACCE|Mg cell

C—C(约282.6 eV)及C—O—C(约284.8 eV)[图5(E)]；O_{1s}的高分辨XPS谱图中出现了MgO(约528.9 eV)、$Mg(OH)_2$(约529.9 eV)和C—O—C(约531.9 eV)等3个峰[图5(F)]. $Mg(OH)_2$和MgO的存在再一次说明电解液中可能存在微量水或其它杂质，$MgCO_3$和MgF_2信号的出现表明电解液可能发生了轻微的氧化分解，从而促进了Mg表面纳米颗粒层的形成[15].

2.4 Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池性能

为了证明所制备的MACCE电解液体系可以用于可充Mg/S电池，考察了MACCE电解液与Chevrel相正极材料Mo_6S_8的兼容性. 以Chevrel相的Mo_6S_8作为正极，打磨光亮的纯镁片作为负极，MACCE作为电解液组装CR2032扣式电池，并对其进行性能测试. 图6(A)给出了全电池Mo_6S_8|MACCE|Mg的CV曲

线. 首次循环的0.58 V处存在1个还原峰，1.58 V处存在1个氧化峰；循环几次后，分别在0.65和0.91 V处存在2个还原峰，在1.62 V处存在1个氧化峰，对应的氧化峰值电流密度增大，表明Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池存在一个较短的激活过程，且Mg^{2+}嵌入Mo_6S_8先后经过了2个步骤，分别对应于$MgMo_6S_8$和$Mg_2Mo_6S_8$的形成过程[29,30].

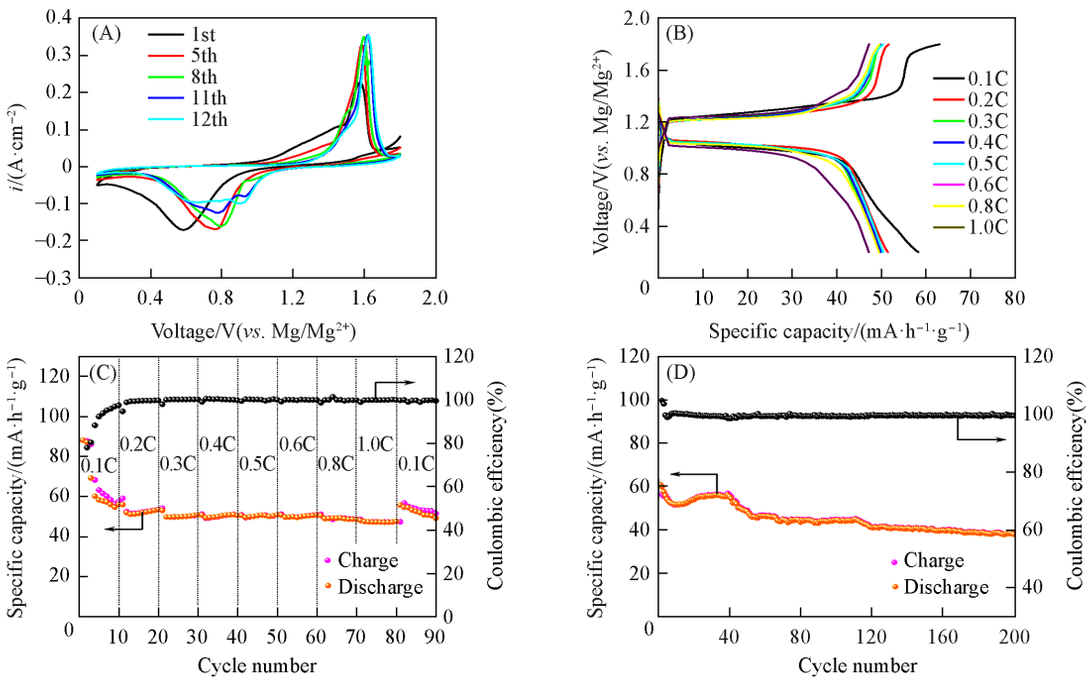


Fig. 6 CV curves(A), galvanostatic charge and discharge profiles at 0.1C—1.0C(1.0C=128.8 mA/g)(B), galvanostatic charge and discharge capacities and Coulombic efficiency values at different rates of 0.1C—1.0C(C), cycling performance and Coulombic efficiency cycled at 0.1C(D) of Mo_6S_8|MACCE|Mg cell

由图6(B)给出了Mo_6S_8|MACCE|Mg的恒电流充放电曲线. 可见，全电池的放电电压平台保持在1.04 V，充电电压平台保持在1.23 V，充放电过程全电池极化较小，且随着充放电倍率的增加，比容量小幅度减小，但充放电电压平台的变化不大. Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池在0.1C倍率时，其平均放电比容量为64.4 mA·h/g，当充放电倍率增加到0.2C，0.3C，0.4C，0.5C，0.6C，0.8C和1.0C时，其平均放电比容量分别减小至52.5，50.4，50.2，50.3，50.1，49.0和47.3 mA·h/g，下降幅度不大，且CE值保持稳定，显示了优异的倍率性能[图6(C)]. 由图6(D)可见，Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池充放电CE值始终保持在99%以上，充放电循环100次后放电比容量下降至44.5 mA·h/g，容量保持率约为73.2%，优于传统MACC电解液[31]，这可能是因为$EMImBF_4$的添加增加了电解液的黏度，延迟了聚硫向Mg的扩散，降低了MgPS(PS为多硫)的溶解度，从而有效抑制了聚硫的穿梭效应[7,32]. 此外，全电池刚开始充放电时出现CE值大于100%的现象，这可能是由于循环过程中电解质盐的轻微分解导致的. 上述结果表明，MACCE电解液与Mo_6S_8正极材料兼容性较好，且基于MACCE电解液的Mg/S电池具有较高的放电比容量和良好的循环性能.

3 结　论

通过将$EMImBF_4$添加到MACC电解液中构建了一种MACCE可充镁电池电解液体系，$EMImBF_4$的添加有效改善了电解液的性能，$MgCl_2$-$AlCl_3$与$EMImBF_4$的摩尔比为5∶1时电解液的沉积-溶出过电位最低，Mg^{2+}溶出峰值电流密度最大. 电化学性能测试结果表明，MACCE电解液的离子电导率为3.94 mS/cm，沉积-溶出过电位为59 mV，库仑效率达97.5%以上，氧化稳定电位可达2.8 V(*vs.* Mg/Mg^{2+})和

循环超过500 h. MACCE电解液在CV循环过程中可在Mg负极表面形成一层纳米颗粒层，从而有助于改善其循环稳定性. MACCE电解液与Chevrel相正极材料Mo_6S_8的兼容性好，Mo_6S_8|MACCE|Mg全电池在0.1C下的平均放电比容量可达64.4 mA·h/g. MACCE电解液制备工艺简单、成本低廉、能够应用于可充镁电池体系，对促进可充镁电池的商业化应用具有重要意义.

参 考 文 献

[1] Xue L. L., Lyu R. J., Wang A. X., Luo J. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(5), 1357—1376(薛琳琳, 吕瑞景, 王澳轩, 罗加严. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(5), 1357—1376)
[2] Ponrouch A., Bitenc J., Dominko R., Lindahl N., Johansson P., Palacin M. R., *Energy Storage Mater.*, **2019**, *20*, 253—262
[3] Su S. J., Nuli Y. N., Feilure T., Yang J., Wang J. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2015**, *31*(1), 111—120(苏硕剑, 努丽燕娜, 非路热·吐尔逊, 杨军, 王久林. 物理化学学报, **2015**, *31*(1), 111—120)
[4] Attias R., Salama M., Hirsch B., Goffer Y., Aurbach D., *Joule*, **2019**, *3*(1), 27—52
[5] Nelson J. M., Evans W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, *39*, 82—83
[6] Gregory T. D., Hoffman Offman R. J., Winterton R. C., *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*(3), 775—780
[7] Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E., *Nature*, **2000**, *407*(6805), 724—727
[8] Aurbach D., Suresh G. S., Levi E., Mitelman A., Mizrahi O., Chusid O., Brunelli M., *Adv. Mater.*, **2007**, *19*(23), 4260—4267
[9] Bian P. W., Nuli Y. N., Zainapuguli, Yang J., Wang J. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2014**, *30*(2), 311—317(卞沛文, 努丽燕娜, 再娜甫古丽, 杨军, 王久林. 物理化学学报, **2014**, *30*(2), 311—317)
[10] Muldoon J., Bucur C. B., Oliver A. G., Sugimoto T., Matsui M., Kim H. S., Allred G. D., Zajicek J., Kotani Y., *Energ. Environ. Sci.*, **2012**, *5*(3), 5941—5950
[11] Yu X. W., Manthiram A., *Small Methods*, **2017**, *1*(11), 1700217—1700227
[12] Zhao-Karger Z., Liu R. Y., Dai W. X., Li Z. Y., Diemant T., Vinayan B. P., Minella C. B., Yu X. W., Manthiram A., Behm R. J., Ruben M., Fichtner M., *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*(8), 2005—2013
[13] Li Y. Q., Zuo P. J., Zhang N. B., Yin X. C., Li R. N., He M. X., Huo H., Ma Y. L., Du C. Y., Gao Y. Z., Yin G. P., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *403*, 126398—126397
[14] Zhao-Karger Z., Zhao X. Y., Wang D., Diemant T., Behm R. J., Fichtner M., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*(3), 1401155—1401143
[15] He Y. S., Li Q., Yang L. L., Yang C. R., Xu D. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(23), 7615—7619
[16] Hebié S., Alloin F., Iojoiu C., Berthelot R., Leprêtre J. C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(6), 5527—5533
[17] Li W. F., Cheng S., Wang J., Qiu Y. C., Zheng Z. Z., Lin H. Z., Nanda S., Ma Q., Xu Y., Ye F. M., Liu M. N., Zhou L. S., Zhang Y. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(22), 6406—6410
[18] Feilure T., Zulipiya S., Nuli Y. N., Yang J., Wang J. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2014**, *30*(9), 1634—1640(非路热·吐尔逊, 祖丽皮亚·沙地克, 努丽燕娜, 杨军, 王久林. 物理化学学报, **2014**, *30*(9), 1634—1640)
[19] Herb J. T., Nist-Lund C. A., Arnold C. B., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(17), 7801—7805
[20] Barile C. J., Barile E. C., Zavadil K. R., Nuzzo R. G., Gewirth A. A., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*(48), 27623—27630
[21] Xu H. M., Zhang Z. H., Cui Z. L., Du A. B., Lu C. L., Dong S. M., Ma J., Zhou X. H., Cui G. L., *Electrochem. Commun.*, **2017**, *83*, 72—76
[22] Attias R., Salama M., Hirsch B., Pant R., Gofer Y., Aurbach D., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*(1), 209—214
[23] Yang Y. Y., Qiu Y. X., Nuli Y. N., Wang W. Q., Yang J., Wang J. L., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*(31), 18295—18303
[24] Tutusaus O., Mohtadi R., Singh N., Arthur T. S., Mizuno F., *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*(1), 224—229
[25] Yang Y. Y., Wang W. Q., Nuli Y. N., Yang J., Wang J. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(9), 9062—9072
[26] Nguyen D. T., Eng A. Y. S., Horia R., Sofer Z. D., Handoko A. D., Ng M. F., Seh Z. W., *Energy Storage Mater.*, **2022**, *45*, 1120—1132
[27] Huang X. T., Wen J. X., Lei J. L., Huang G. S., Pan F. S., Li L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(7), 8906—8915
[28] Kim S. S., See K. A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(1), 671—680
[29] Chellappan L. K., Kvello J., Tolchard J. R., Dahl P. I., Hanetho S. M., Berthelot R., Fiksdahl A., Jayasayee K., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *3*(10), 9585—9593
[30] Wan L. W. F., Perdue B. R., Apblett C. A., Prendergast D., *Chem. Mater.*, **2015**, *27*(17), 5932—5940
[31] Doe R. E., Han R., Hwang J., Gmitter A. J., Shterenberg I., Yoo H. D., Pour N., Aurbach D., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*(2), 243—245
[32] Gao T., Hou S., Wang F., Ma Z. H., Li X. G., Xu K., Wang C. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(43), 13526—13530

(Ed.: Y, K, S)