



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104428940 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201380037003.6

(22)申请日 2013.08.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104428940 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据

61/678,672 2012.08.02 US

13/720,522 2012.12.19 US

13/839,003 2013.03.15 US

13/956,993 2013.08.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/053331 2013.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/022729 EN 2014.02.06

(73)专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

(72)发明人 R·F·莫塔迪 松井雅树

T·J·卡特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

H01M 10/056(2006.01)

H01M 10/054(2006.01)

(56)对比文件

US 2011076572 A1,2011.03.31,

US 4139680 A,1979.02.13,

US 4894302 A,1990.01.16,

US 4808282 A,1989.02.28,

US 2004137324 A1,2004.07.15,

US 2011076572 A1,2011.03.31,

US 2011244338 A1,2011.10.06,

US 2002110739 A1,2002.08.15, (续)

审查员 姜峰

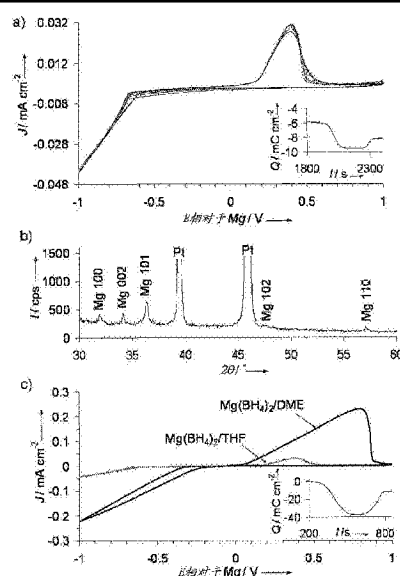
(54)发明名称

作为镁离子传递介质的硼氢化镁及其衍生物

(57)摘要

用于镁蓄电池的电解质包括具有式 $MgBaHbXy$ 的镁盐,其中 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$,其中当 $b=0$ 时X是O-烷基并且当 $b=1-11$ 时X是O-烷基或F。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐例如离子液体的各种溶剂。

权利要求书2页 说明书6页 附图6页



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Rana Mohtadi 等.Magnesium
Borohydride: From Hydrogen Storage to
Magnesium Battery.《Angewandte Chemie
International Edition》.2012,第51卷

Rana Mohtadi 等.Magnesium
Borohydride: From Hydrogen Storage to
Magnesium Battery.《Angewandte Chemie
International Edition》.2012,第51卷

1. 用于镁蓄电池的无水电解质,包括:
具有式 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的镁盐;
溶剂,该镁盐溶解在所述溶剂中并且在所述溶剂中是稳定的,其中溶解的盐包括阴离子 BH_4^- 。
2. 用于镁蓄电池的无水电解质,包括:
具有式 MgBH_4 、 $\text{MgB}_{11}\text{H}_{11}$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_4\text{F}_4$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 、 MgB_2O -烷基₈、 $\text{MgB}_2\text{H}_2\text{O}$ -烷基₆、 $\text{MgB}_2\text{H}_4\text{O}$ -烷基₄、 $\text{MgB}_2\text{H}_6\text{O}$ -烷基₂、 MgBHF_3 、 MgBH_2F_2 、 MgBH_3F 或 MgBO -烷基的镁盐;
溶剂,该镁盐溶解在所述溶剂中并且在所述溶剂中是稳定的,其中溶解的盐包括阴离子 BH_4^- 。
3. 权利要求1或2的电解质,其中该溶剂是非质子溶剂。
4. 权利要求3的电解质,其中该非质子溶剂选自:四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)。
5. 权利要求2的电解质,其中该溶剂是离子液体。
6. 权利要求2的电解质,其中该镁盐具有0.01至4摩尔的摩尔浓度。
7. 权利要求2的电解质,还包括螯合剂。
8. 权利要求7的电解质,其中该螯合剂包括单甘醇二甲醚。
9. 权利要求1或2的电解质,还包括酸性阳离子添加剂。
10. 权利要求9的电解质,其中该酸性阳离子添加剂为硼氢化锂。
11. 镁蓄电池,包括:
含镁金属的阳极;
包括镁盐和溶剂的无水电解质,该镁盐具有式 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$,该镁盐溶解在所述溶剂中并且在所述溶剂中是稳定的,其中溶解的盐包括阴离子 BH_4^- ;
阴极;
其中,在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。
12. 镁蓄电池,包括:
含镁金属的阳极;
用于镁蓄电池的无水电解质,包括:
具有式 MgBH_4 、 $\text{MgB}_{11}\text{H}_{11}$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_4\text{F}_4$ 、 $\text{MgB}_2\text{H}_6\text{F}_2$ 、 MgB_2O -烷基₈、 $\text{MgB}_2\text{H}_2\text{O}$ -烷基₆、 $\text{MgB}_2\text{H}_4\text{O}$ -烷基₄、 $\text{MgB}_2\text{H}_6\text{O}$ -烷基₂、 MgBHF_3 、 MgBH_2F_2 、 MgBH_3F 或 MgBO -烷基的镁盐;
溶剂,该镁盐溶解在所述溶剂中并且在所述溶剂中是稳定的,其中溶解的盐包括阴离子 BH_4^- ;
阴极;
其中,在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。
13. 权利要求11或12的镁蓄电池,其中该溶剂是非质子溶剂。
14. 权利要求13的镁蓄电池,其中该非质子溶剂选自:四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)。
15. 权利要求12的镁蓄电池,其中该溶剂是离子液体。
16. 权利要求12的镁蓄电池,其中该镁盐具有0.01至4摩尔的摩尔浓度。
17. 权利要求12的镁蓄电池,还包括螯合剂。

18. 权利要求17的镁蓄电池,其中该螯合剂包括单甘醇二甲醚。
19. 权利要求11或12的镁蓄电池,还包括酸性阳离子添加剂。
20. 权利要求19的镁蓄电池,其中该酸性阳离子添加剂为硼氢化锂。

作为镁离子传递介质的硼氢化镁及其衍生物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年8月1日提交的美国专利申请序列号13/956,933和2013年3月15日提交的美国专利申请序列号13/839,003和2012年12月19日提交的美国专利申请序列号13/720,522和2012年8月2日提交的美国临时专利申请序列号61/678,672的优先权,通过引用将它们的内容并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及电解质并且更具体地涉及用于镁蓄电池的电解质。

[0004] 发明背景

[0005] 可再充电蓄电池,例如锂离子蓄电池,具有众多商业应用。容量密度是重要的特性,并且较高的容量密度对于各种应用是所需的。

[0006] 与锂离子的单个电荷不同,镁或镁离子蓄电池中的镁离子携带两个电荷。为了开发高容量密度的蓄电池,改进的电解质材料会是非常有用的。

[0007] 当前现有技术的用于镁蓄电池的电解质可使用有机镁盐及络合物,因为它们是唯一一类已知的与Mg阳极兼容而允许可逆的电化学Mg沉积及脱离(stripping)的材料。然而,此类材料可为腐蚀性的并且可难以在蓄电池中利用。常规的无机及离子盐例如 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 可与Mg阳极不兼容,这是由于通过它们的电化学还原而形成的离子阻挡层的形成。

[0008] 因此,本领域中有对于解决现有技术的问题并提供稳定的可再充电Mg蓄电池系统的改进的电解质的需求。本领域中有对于在无氯化物的无机盐中允许可逆的Mg沉积及脱离的电解质的进一步需求。本领域中还有对于具有增加的电流密度和高的库伦效率的改进的蓄电池的需求。

[0009] 发明概述

[0010] 在一方面,公开了一种用于镁蓄电池的电解质。该电解质包括具有式 $\text{MgB}_a\text{H}_b\text{X}_y$ 的镁盐,其中 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$,其中当 $b=0$ 时X是O-烷基并且当 $b=1-11$ 时X是O-烷基或F。另外,当 $X=F$ 时 $y=0-6$ 并且当 $X=O\text{-烷基}$ 时 $y=0-8$ 。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。

[0011] 在另一方面,公开了一种用于镁蓄电池的电解质。该电解质包括具有式 $\text{MgB}_2\text{H}_b\text{X}_y$ 的镁盐,其中 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$,其中当 $b=0$ 时X是O-烷基并且当 $b=1-7$ 时X是O-烷基或F。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。

[0012] 在又一方面,公开了一种用于镁蓄电池的电解质。该电解质包括具有式 MgB_aH_b 的镁盐,其中 $a=2-12$,并且 $b=8-12$ 。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。

[0013] 在又一方面,公开了一种包括含镁金属的阳极的镁蓄电池。该蓄电池还包括电解质,该电解质包括具有式 $\text{MgB}_a\text{H}_b\text{X}_y$ 的镁盐,其中 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$,其中当 $b=0$ 时X是O-烷基并且当 $b=1-11$ 时X是O-烷基或F。另外,当 $X=F$ 时 $y=0-6$ 并且当 $X=O\text{-烷基}$ 时 $y=0-8$ 。

该电解质还包括溶剂。该镁盐溶解在该溶剂中。该蓄电池还包括与该阳极分隔开的阴极。在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。

[0014] 在另一方面,公开了一种包括含镁金属的阳极的镁蓄电池。该蓄电池还包括电解质,该电解质包括具有式 $\text{MgB}_2\text{H}_b\text{X}_y$ 的镁盐,其中 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$,其中当 $b=0$ 时 X 是 O -烷基并且当 $b=1-7$ 时 X 是 O -烷基或 F 。该电解质还包括溶剂。该镁盐溶解在该溶剂中。该蓄电池还包括与该阳极分隔开的阴极。在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。

[0015] 在又一方面,公开了一种包括含镁金属的阳极的镁蓄电池。该蓄电池还包括电解质,该电解质包括具有式 MgBaH_b 的镁盐,其中 $a=2-12$,并且 $b=8-12$ 。该电解质还包括溶剂。该镁盐溶解在该溶剂中。该蓄电池还包括与该阳极分隔开的阴极。在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。

[0016] 在另一方面,公开了一种用于镁蓄电池的电解质。该电解质包括具有式 MgBaH_b 的镁盐,其中 $a=11-12$,并且 $b=11-12$ 。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。

[0017] 在另一方面,公开了一种包括含镁金属的阳极的镁蓄电池。该蓄电池还包括电解质,该电解质包括具有式 MgBaH_b 的镁盐,其中 $a=11-12$,并且 $b=11-12$ 。该电解质还包括溶剂。该镁盐溶解在该溶剂中。该蓄电池还包括与该阳极分隔开的阴极。在该阳极和阴极之间可逆地脱离和沉积镁阳离子。

[0018] 在又一方面,公开了一种形成用于镁蓄电池的电解质材料的方法,该方法包括步骤:提供硼烷材料;提供硼氢化镁材料;组合硼烷与硼氢化镁材料以形成组合的混合物;将非质子溶剂添加至该组合的混合物以形成组合的溶剂混合物;在回流下加热该组合的溶剂混合物;以及除去非质子溶剂从而形成电解质材料。

[0019] 附图简述

[0020] 图1是 $0.5\text{M Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ 的图表,其示出(a)循环伏安法(8个循环),插图示出了沉积/脱离电荷平衡(第3个循环);(b)根据在 Pt 工作电极上 Mg 的恒电流沉积的XRD结果;(c)对于与 $0.5\text{M Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ 相比较的 $0.1\text{M Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{DME}$ 的循环伏安法,插图示出了对于 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{DME}$ 的沉积/脱离电荷平衡;

[0021] 图2是 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 在 THF 和 DME 中的图表:(a) IR光谱、(b) ^{11}B NMR和(c) ^1H NMR;

[0022] 图3是 $\text{LiBH}_4(.6\text{M})/\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(.18\text{M})$ 在 DME 中的图表:(a)循环伏安法,插图示出沉积/脱离电荷平衡,(b)根据在 Pt 盘上 Mg 的恒电流沉积的XRD结果和(c) IR光谱,(l)表示对于 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{DME}$ 的谱带最大值;

[0023] 图4是对于在 DME 中 $3.3:1$ 摩尔的 $\text{LiBH}_4/\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 采用 Mg 阳极/ Chevreol 相阴极的充电/放电曲线的图表;

[0024] 图5A-B是式 MgBaH_b 的化合物的NMR扫描,其中 $a=11-12$ 并且 $b=11-12$;

[0025] 图6是对于式 MgBaH_b 的化合物的电流密度作为电势的函数的曲线,其中 $a=11-12$ 并且 $b=11-12$ 。

[0026] 详细描述

[0027] 公开了一种用于 Mg 蓄电池的新颖电解质。该新颖电解质允许在无卤化物的无机盐中电化学可逆的 Mg 沉积及脱离。

[0028] 在一个方面,公开了一种用于镁蓄电池的电解质。该电解质包括具有式 MgBaH_bX_y 的

镁盐,其中 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$,其中当 $b=0$ 时 X 是 O -烷基并且当 $b=1-11$ 时 X 是 O -烷基或 F 。另外,当 $X=F$ 时 $y=0-6$ 并且当 $X=O$ -烷基时 $y=0-8$ 。电解质的实例可包括镁盐,例如 $MgBH_4$ 、 $MgB_{11}H_{11}$ 、 $MgB_{12}H_{12}$ 、 MgB_2H_8 、 $MgB_2H_2F_6$ 、 $MgB_2H_4F_4$ 、 $MgB_2H_6F_2$ 、 MgB_2O -烷基 $_8$ 、 MgB_2H_2O -烷基 $_6$ 、 MgB_2H_4O -烷基 $_4$ 、 MgB_2H_6O -烷基 $_2$ 、 $MgBHF_3$ 、 $MgBH_2F_2$ 、 $MgBH_3F$ 和 $MgBO$ -烷基。该电解质还包括溶剂,该镁盐溶解在该溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。非质子溶剂可包括,例如诸如四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)的溶剂。非质子溶剂的其它实例包括:二噁烷、三乙胺、二异丙醚、二乙醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、2-二甲氧基乙醚(二甘醇二甲醚)、四甘醇二甲醚和聚乙二醇二甲醚。在一个方面,镁盐可具有.01至4摩尔的摩尔浓度。

[0029] 该电解质还可包括螯合剂。可利用包括甘醇二甲醚和冠醚的各种螯合剂。可包括螯合剂以增加包括该电解质的蓄电池的电流并降低过电势。

[0030] 该电解质还可以包括增加电流密度和提供高的库伦效率的酸性阳离子添加剂。酸性阳离子添加剂的实例包括硼氢化锂、硼氢化钠和硼氢化钾。酸性阳离子添加剂的存在量可以是关于 $MgBaH_bX_y$ 的量的至多5倍。

[0031] 另一方面,该新颖电解质可包括具有式 $MgB_2H_bX_y$ 的镁盐,其中 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$,其中当 $b=0$ 时 X 是 O -烷基并且当 $b=1-7$ 时 X 是 O -烷基或 F 。该镁盐溶解在溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。非质子溶剂可包括,例如诸如四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)的溶剂。非质子溶剂的其它实例包括:二噁烷、三乙胺、二异丙醚、二乙醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、2-二甲氧基乙醚(二甘醇二甲醚)、四甘醇二甲醚和聚乙二醇二甲醚。

[0032] 在一个方面,镁盐可具有.01至4摩尔的摩尔浓度。

[0033] 该电解质还可包括螯合剂。可利用包括甘醇二甲醚和冠醚的各种螯合剂。可包括螯合剂以增加包括该电解质的蓄电池的电流并降低过电势。

[0034] 该电解质还可以包括增加电流密度和提供高的库伦效率的酸性阳离子添加剂。酸性阳离子添加剂的实例包括硼氢化锂、硼氢化钠和硼氢化钾。酸性阳离子添加剂的存在量可以是关于 $MgB_2H_bX_y$ 的量的至多5倍。

[0035] 另一方面,该新颖电解质可包括具有式 $MgBaH_b$ 的镁盐,其中 $a=2-12$,并且 $b=8-12$ 。该镁盐溶解在溶剂中。可利用包括非质子溶剂和熔融盐(例如离子液体)的各种溶剂。非质子溶剂可包括,例如诸如四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)的溶剂以及上述的溶剂。在一个方面,该镁盐可具有.01至4摩尔的摩尔浓度。

[0036] 该电解质还可包括螯合剂。可利用包括单甘醇二甲醚的各种螯合剂。可包括螯合剂以增加包括该电解质的蓄电池的电流并降低过电势。

[0037] 该电解质还可以包括增加电流密度和提供高的库伦效率的酸性阳离子添加剂。酸性阳离子添加剂的实例包括硼氢化锂、硼氢化钠和硼氢化钾。酸性阳离子添加剂的存在量可以是关于 $MgBaH_b$ 的量的至多5倍。

[0038] 在又一个方面,公开了一种包括阴极、含镁金属的阳极、式 $MgBaH_bX_y$ 的电解质的镁蓄电池,其中 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$,其中当 $b=0$ 时 X 是 O -烷基并且当 $b=1-11$ 时 X 是 O -烷基或 F 。该电解质还可以包括如上所述的螯合剂和酸性阳离子添加剂。

[0039] 在又一个方面,公开了一种包括阴极、含镁金属的阳极、式 $MgB_2H_bX_y$ 的电解质的镁

蓄电池,其中 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$,其中当 $b=0$ 时 X 是 O -烷基并且当 $b=1-7$ 时 X 是 O -烷基或 F 。另外,当 $X=F$ 时 $y=0-6$ 并且当 $X=O$ -烷基时 $y=0-8$ 。该电解质还可以包括如上所述的螯合剂和酸性阳离子添加剂。

[0040] 在又一个方面,公开了一种包括含镁金属的阳极、任一种式 $MgBaH_b$ 的电解质以及阴极的镁蓄电池,其中 $a=2-12$ 并且 $b=8-12$ 。该电解质还可以包括如上所述的螯合剂和酸性阳离子添加剂。

[0041] 阳极可包括镁金属阳极。阴极可包括在高于阳极的电极电势下示出电化学反应的各种材料。阴极材料的实例包括过渡金属氧化物、硫化物、氟化物、氯化物或硫以及Chevre1相材料例如 Mo_6S_8 。该蓄电池包括在该阳极和阴极之间可逆地脱离及沉积的镁阳离子。

[0042] 在一个方面,可利用具有 $MgBaH_b$ 的镁硼基化合物(其中 $a=11-12$ 并且 $b=11-12$)以提供对于电化学氧化的改进稳定性,使得可以将电解质与高电压阴极例如 MnO_2 一起利用。在另一方面,可利用具有式 $MgBaH_b$ 的化合物的混合物,其中 $a=11-12$ 并且 $b=11-12$ 。

[0043] 在含水介质中实施合成 $MgB_{12}H_{12}$ 的现有技术的尝试并且该尝试导致了 $MgB_{12}H_{12} \cdot H_2O$ 的形成,其中水强烈地与该化合物配位。如现有技术中所概述的,除去 H_2O 的尝试是有问题的。例如,(Chen,X.;Lingam,H.K.;Huang,Z.;Yisgedu,T.;Zhao,J.-C.;Shore,S.G. Thermal Decomposition Behavior of Hydrated Magnesium Dodecahydrododecaborates. J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 201-204) 记录了从该化合物除去 H_2O 的困难。

[0044] 对于作为 Mg 蓄电池中的电解质的用途,式 $MgBaH_y$ 的化合物(其中 $a=11-12$ 并且 $b=11-12$)应当不含 H_2O 或水。在一个方面,可以在导致式 $MgBaH_y$ (其中 $a=11-12$ 并且 $y=11-12$)的无水化合物形成的非质子介质中合成无水的 $MgB_{12}H_{12}$ 。

实施例

[0045] 从Sigma-Aldrich购买硼氢化镁($Mg(BH_4)_2$, 95%)、硼氢化锂($LiBH_4$, 90%)、无水四氢呋喃(THF)和二甲氧基乙烷(DME)。混合各种组分以提供指定摩尔的电解质溶液。在具有 Mg 线/带作为参比/对电极的三电极电解池中实施循环伏安法测试。在 O_2 和 H_2O 的量保持在低于0.1ppm的充有氩的手套箱中实施电化学测试。

[0046] 在THF中的 $Mg(BH_4)_2$

[0047] 对于在醚溶剂中的 $Mg(BH_4)_2$ 进行 Mg 沉积及脱离。图1a示出了对于0.5M $Mg(BH_4)_2$ /THF所得到的循环伏安图,其中发生了起始在-0.6V/0.2V处的可逆还原/氧化过程和如图1a的插图所示的40%的库伦效率,这表明可逆的 Mg 沉积及脱离。如图1b所示的根据恒电流还原来自上述溶液的沉积产物的X射线衍射(XRD)表明沉积产物是六方 Mg 。六方 Mg 的沉积证实了电解质 $Mg(BH_4)_2$ 与 Mg 金属的兼容性。在铂、不锈钢和玻璃碳电极上测量的电化学氧化稳定性分别是1.7、2.2和2.3V。这些结果表明 $Mg(BH_4)_2$ 在THF中是电化学活性的,使得利用该电解质的离子导电和可逆的 Mg 沉积及脱离发生。

[0048] 在DME中的 $Mg(BH_4)_2$

[0049] 除醚溶剂之外,利用了另一种溶剂,即具有比THF更高的沸腾温度的二甲氧基乙烷(DME)。在图1c中示出了对于0.1M $Mg(BH_4)_2$ /DME所得到的循环伏安图。如在图中可看到的,相比于 $Mg(BH_4)_2$ /THF,电化学性能有改进。如在图中看到的,电流密度有10倍的增加并且相对

于在THF中的-0.6V/0.2V,沉积/脱离起始的过电势降低至-0.34V/0.03V。另外,相比于在THF中的40%,DME溶剂基电解质显示了67%的更高的库伦效率。这些发现表明在DME中Mg电活性物质以更高的浓度及迁移率存在,尽管Mg(BH₄)₂在DME中的溶解度相对于在THF中更小。

[0050] 对于0.5M Mg(BH₄)₂/THF和0.1M Mg(BH₄)₂/DME实施如图2所示的IR和NMR光谱分析以表征镁电活性物质。IR B-H伸缩区域(2000-2500cm⁻¹)揭示了两个强的充分分开的振动(Mg(BH₄)₂/THF:2379cm⁻¹、2176cm⁻¹,以及Mg(BH₄)₂/DME:2372cm⁻¹、2175cm⁻¹)。对于0.1M DME和0.5M在THF中的光谱是相似的。该光谱与共价硼氢化物相似并且是对于来自THF和二乙醚的Mg(BH₄)₂溶剂化物的,其中BH₄⁻中的2个氢原子桥键合至1个金属原子(μ₂¹键合)。因此,我们将在较高和较低B-H频率处的谱带分别归于末端B-H_t和桥联B-H_b振动。将在2304和2240cm⁻¹处的谱带和肩部(shoulder)分别归于不对称的B-H_t和B-H_b振动。建议的是,Mg(BH₄)₂以接触离子对Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)₂的形式存在,如在反应(1)中的那样其部分地解离成Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)⁺和BH₄⁻。在一个方面,由于B-H峰可能重叠,因此不可能区分出所有的物质。



[0052] 其中Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)⁺还可解离:



[0054] 对于Mg(BH₄)₂/DME,尽管保留了在THF中存在的主要特征,但是观察到了νB-H_t的展宽和向较小值的位移,并伴随有νB-H_b强度的相对减弱。尽管νB-H_t的展宽暗示了相对于在THF中一些物质的更明显存在,但是谱带最大位移表明了更加离子性的B-H键。νB-H_t位移与源自于提高的BH₄⁻离子性(iconicity)的那些(例如在稳定的共价硼氢化物中)类似。另外,νB-H_b强度的相对减弱暗示了游离BH₄⁻阴离子的更明显存在。如图2b和2c所示,对于在DME中的BH₄⁻的NMR结果展示了与在THF中的相比如由¹¹B NMR中的五重峰的中心位置所表示的约0.5ppm的增加的硼屏蔽以及如由¹H NMR中的四重峰所表示的约0.01ppm的稍微降低的质子屏蔽(与更高的B-H键离子性一致)。这些结果是根据反应(1)和(2)在离子对中Mg²⁺和BH₄⁻之间较弱的相互作用以及在DME中提高的解离的证据。因此,尽管事实是DME具有与THF(7.4)相比稍微更小的介电常数(7.2),但是由于每个分子中两个氧位置的存在,其螯合性质导致了提高的解离以及由此改进的电化学性能。

[0055] 在DME中的Mg(BH₄)₂和LiBH₄

[0056] 如上所记载的,电解质可包括酸性阳离子添加剂。在一个方面,酸性阳离子添加剂可包括如下特性:(1)与Mg(BH₄)₂可比较的还原稳定性;(2)非反应性的;(3)无卤化物和(4)可溶于DME中。包括这些性质的一种此类材料是LiBH₄。在DME中使用LiBH₄与Mg(BH₄)₂的各种摩尔比进行Mg沉积及脱离。如图3a所示,对于3.3:1摩尔的LiBH₄与Mg(BH₄)₂,得到了循环伏安法数据。如由氧化峰电流J_p=26mA cm⁻²所表示的,在电解质中包括LiBH₄材料使电流密度增加2个数量级。另外,电解质具有最高达94%的较高的库伦效率。

[0057] 参考图3b,展示了在不存在Li下根据恒电流沉积以及在LiBH₄/DME溶液中也缺乏电化学活性的基础上的Mg的沉积及脱离电流。获得了如在图3c中所示的以较低的νB-H_t和较高的νB-H_b值展示的提高了的BH₄⁻离子性。提高的性质表明酸性阳离子添加剂增加了Mg(BH₄)₂的解离,如发生在较低值的LiBH₄/DME的B-H谱带所表明的。

[0058] 具有Mg阳极、Chevre1相阴极以及在DME中的Mg(BH₄)₂和LiBH₄的镁蓄电池

[0059] 使用3.3:1摩尔的 LiBH_4 与 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的电解质测试镁蓄电池。该测试蓄电池的阴极包括具有Chevre1相 Mo_6S_8 的阴极活性材料。用于该测试蓄电池的阳极包括Mg金属阳极。参考图4,该测试蓄电池证明了在 128.8mA g^{-1} 倍率下的可逆循环能力。如在图中可看到的,充电和放电曲线表明了镁离子的可逆循环。

[0060] MgBaH_y 的合成,其中 $a=11-12$ 并且 $y=11-12$

[0061] 在充氩的手套箱内部的100ml Schlenk烧瓶中制备5.0g (0.0409mol) 的十硼烷($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$)和2.43g (0.0450mol, 1.1当量)的硼氢化镁($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$)的混合物。将该烧瓶从手套箱转移至氮Schlenk-line并配置回流冷凝器。经由套管转移向其加入50ml的二甘醇二甲醚($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$)。在添加溶剂时,剧烈的气体析出开始,并且形成黄色的均匀溶液。当气体析出停止时,使用硅油浴缓慢加热该混合物以回流。随着混合物的温度上升,剧烈的气体析出再次开始,并且持续约一个小时。在允许其冷却至室温之前,将混合物维持在回流下持续5天。冷却之后,在真空下除去溶剂以产生浅黄色固体。可通过溶解在最小量的热(120C) DMF中以提纯在该阶段所得到的粗产物。使所得到的溶液冷却至室温,并且观察到无色的沉淀物,并通过过滤将其分离。

[0062] 使用NMR扫描分析如上面概述的所得到的产物。如在图5中可看到的,NMR结果确认了 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ 的成功合成。如在图中可看到的,合成态的产物在粗产物中和在过滤的产物中都示出了 $\text{B}_{11}\text{H}_{11}$ 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的 ^{11}B 核磁共振。

[0063] 使合成态的产物经历电化学测试。该电化学测试工序包括使用3-电极电解池收集的循环伏安法,在该3-电极电解池中工作电极是铂并且对电极和参比电极都是镁。在图6中以电流密度作为电势的函数的曲线示出电化学测试数据的曲线。如在图6中可看到的,合成产物对电化学还原(相对于 $\text{Mg} > -2\text{V}$)以及氧化(相对于 $\text{Mg} > 3\text{V}$)都是稳定的。合成的化合物将允许利用该合成的化合物作为电解质的镁蓄电池在对于实现足够的能量密度以在许多应用中(例如在汽车应用中)使用所需的高电压下操作。

[0064] 本发明不受限于上述说明性的实施例。所描述的实施例不意在限制本发明的范围。本领域技术人员将会想到其中的改变、要素的其它组合以及其它用途。

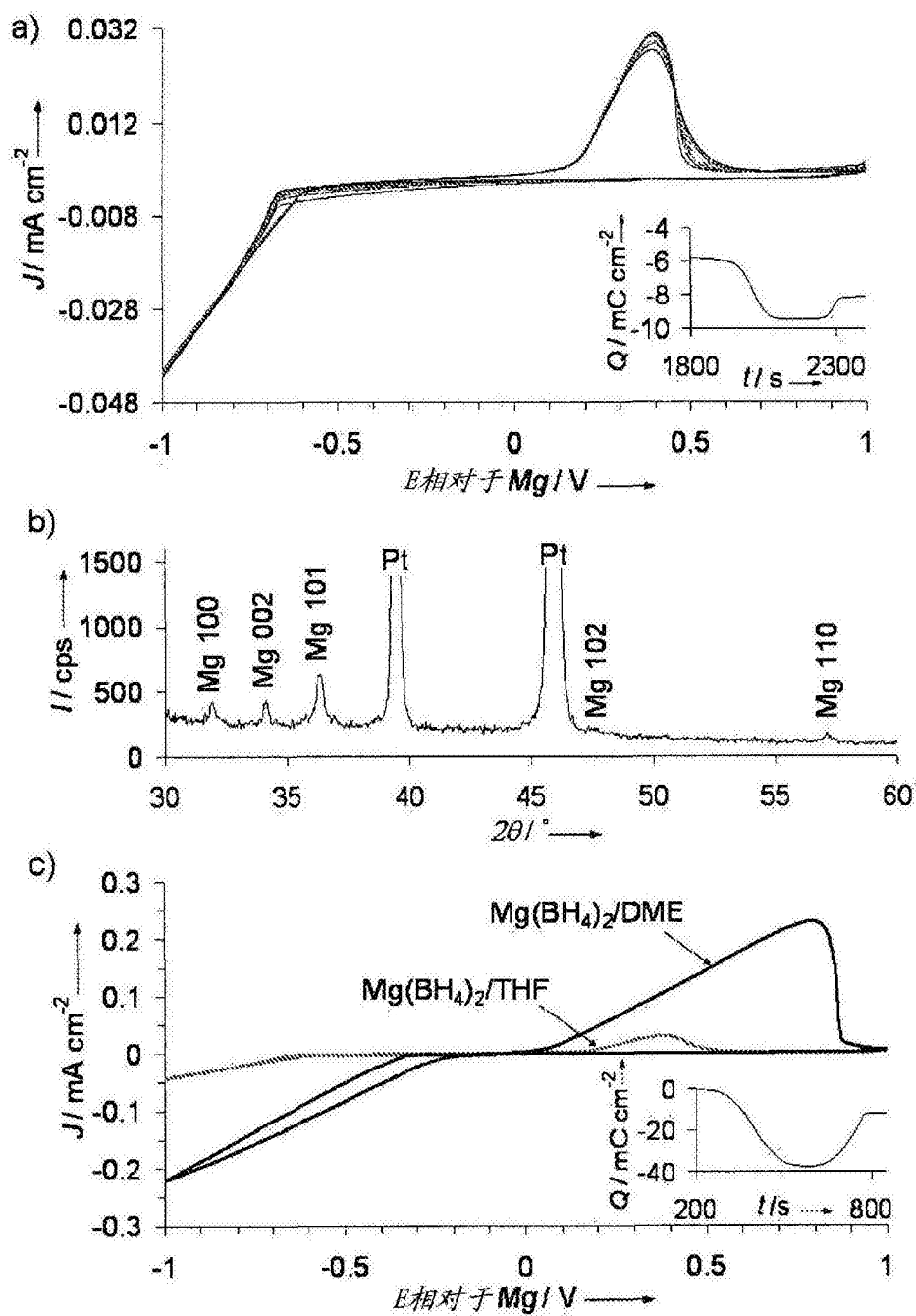


图1

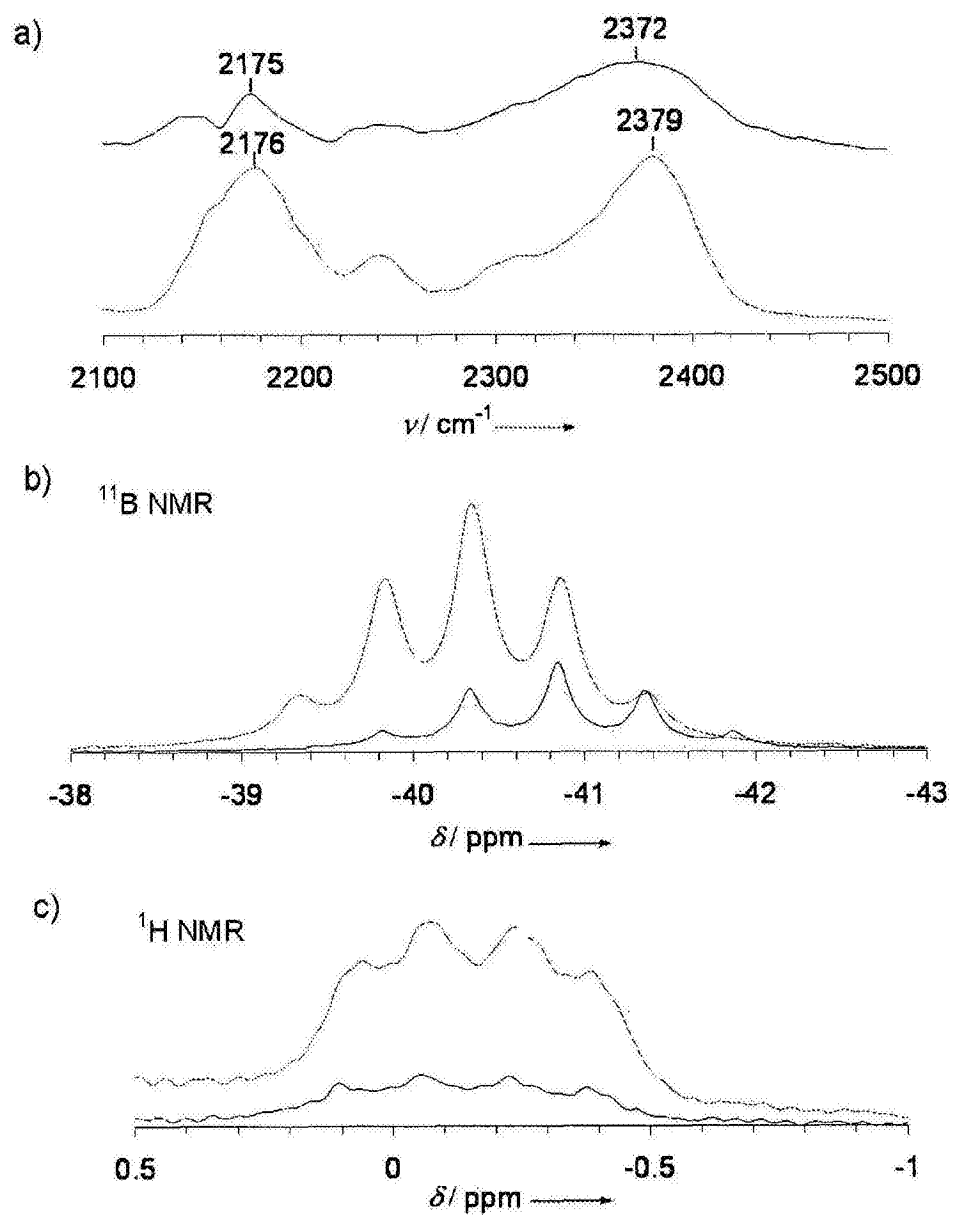


图2

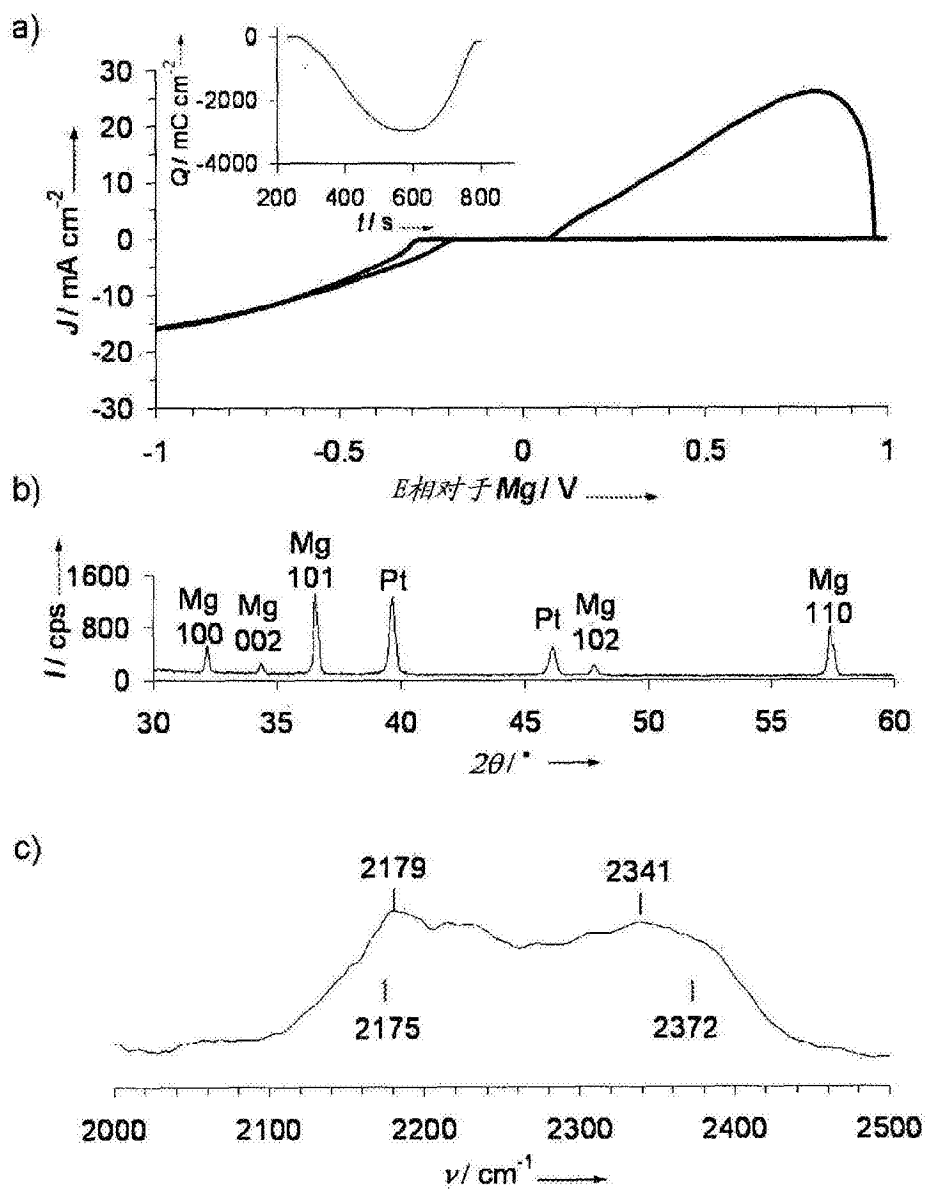


图3

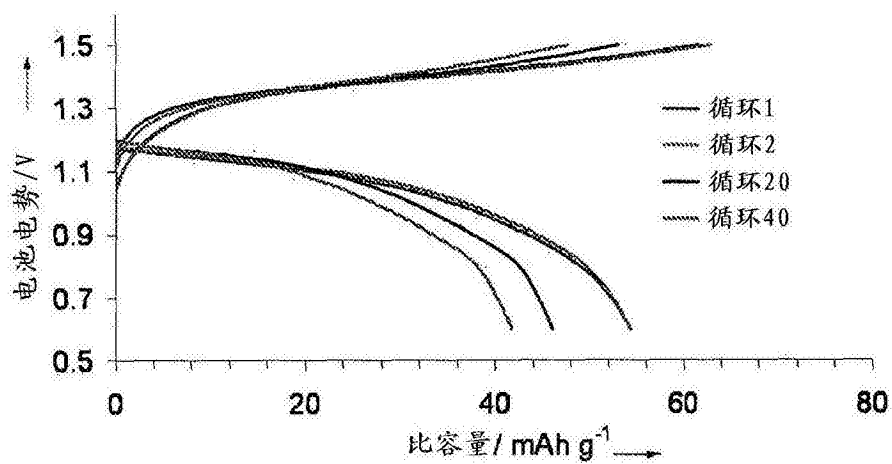


图4

未提纯的产物

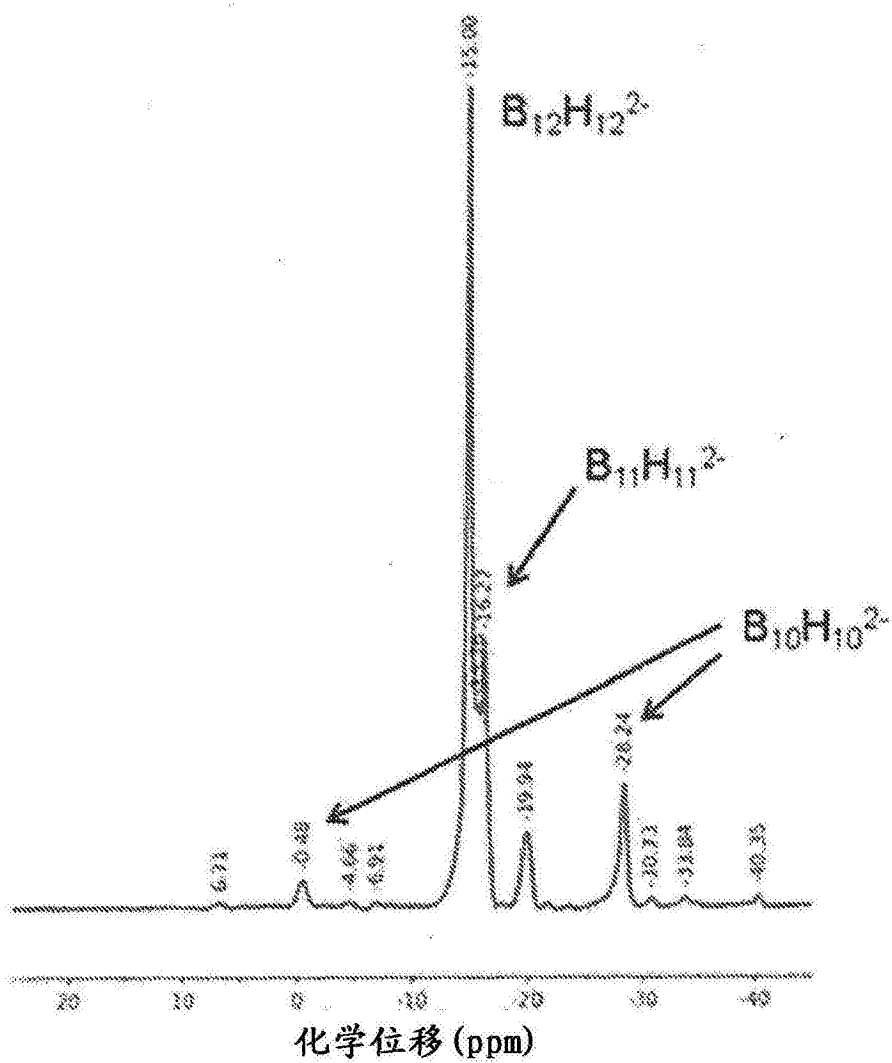


图5A

再结晶的产物

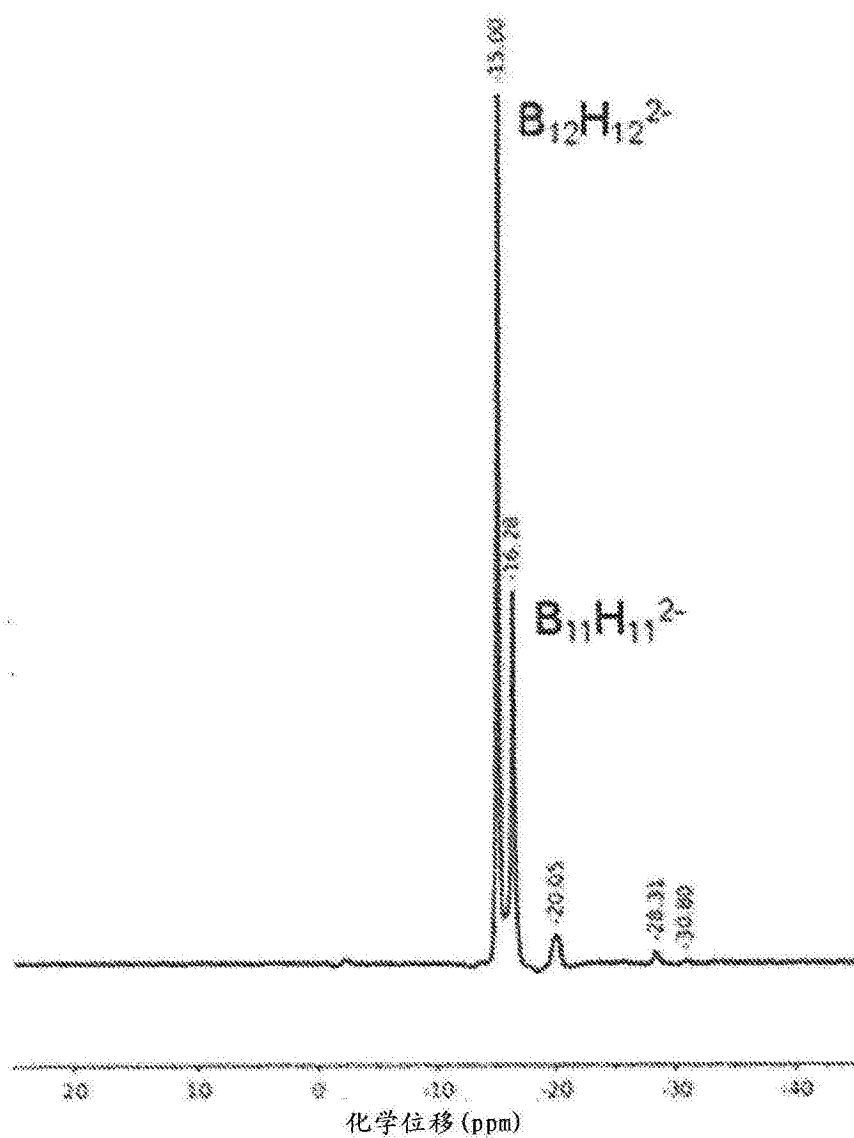


图5B

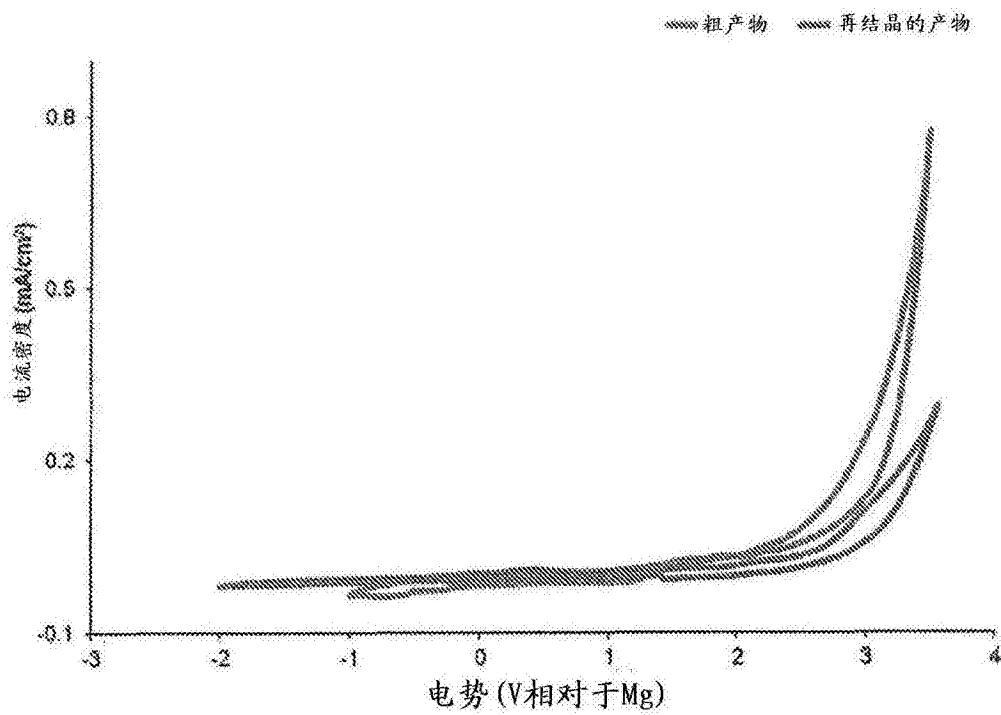


图6