



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104183866 B

(45)授权公告日 2017.08.01

(21)申请号 201410336418.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.05.23

H01M 10/0561(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104183866 A

(56)对比文件

CN 103004010 A, 2013.03.27,

US 2012107698 A1, 2012.05.03,

JP 2007269510 A, 2007.10.18,

(43)申请公布日 2014.12.03

(30)优先权数据

13/902,797 2013.05.25 US

14/272,318 2014.05.07 US

审查员 刘永欣

(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·穆赫塔迪 O·图图斯奥斯

T·S·阿瑟 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 李跃龙

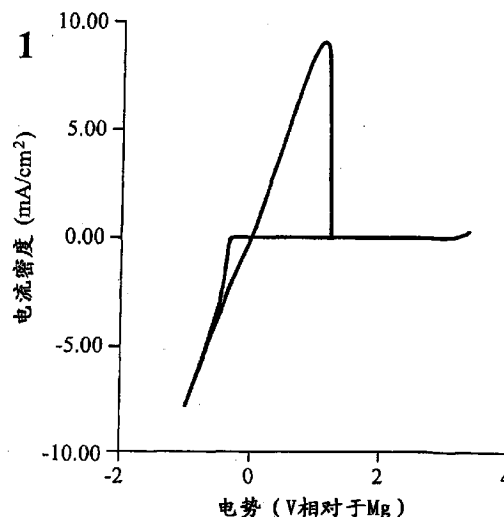
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

镁蓄电池用碳硼烷基镁电解质

(57)摘要

本发明涉及一种镁蓄电池用碳硼烷基镁电解质。本发明提供了一种具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置。具体地,本公开涉及一种具有镁阳极、阴极、和由非贵金属制成的集流体、以及碳硼烷基镁电解质的电化学装置。在与所述电解质接触时,非贵金属阴极集流体具有相对于镁参比 $>3.0\text{V}$ 的极高的氧化稳定性。另外提供了制备所述电化学装置的方法。



1. 一种电化学装置, 包含:
包含镁的阳极;
阴极; 和碳硼烷基镁电解质, 所述碳硼烷基镁电解质包含具有下式的组成:
式 (I) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}) \text{X}$,
式 (II) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}) \text{Y}$,
式 (III) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})_2$,
式 (IV) : $\text{Mg}_2 (\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j) \text{X}_2$, 或
以上至少两者的组合, 其中 i 是 1 或 2; j 是 8 至 11 的整数, 包括端点; X 是卤素离子; 且其中 Y 是 $(\text{BH}_4)^-$.
2. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中 $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示碳硼烷基镁电解质的碳硼烷基阴离子, 其是二十面体闭合碳硼烷基阴离子, 其中 $(i+j)$ 等于 12。
3. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中 X 是 Cl^- 或 Br^- 或 I^- 。
4. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使具有 $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{i+j}$ 的式的碳硼烷与格氏试剂或二烷基镁化合物接触而获得。
5. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{LiC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 或由式 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 表示的碳硼烷基锂与镁盐接触而获得。
6. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{AgC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示的碳硼烷基银与镁盐接触而获得。
7. 根据权利要求 1 所述的电化学装置, 其中所述电解质在大于 3.0V 的电势下是稳定的。
8. 一种用于制备电化学装置的方法, 包括:
通过外部导电结构连接由镁或镁合金组成的阳极与阴极; 以及
使所述阳极和阴极与碳硼烷基镁电解质接触, 所述碳硼烷基镁电解质包含具有下式的组成:
式 (I) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}) \text{X}$,
式 (II) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}) \text{Y}$,
式 (III) : $\text{Mg} (\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})_2$,
式 (IV) : $\text{Mg}_2 (\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j) \text{X}_2$, 或
以上至少两者的组合, 其中 i 是 1 或 2; j 是 8 至 11 的整数, 包括端点; X 是卤素离子; 以及其中 Y 是 $(\text{BH}_4)^-$.
9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中 $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示所述碳硼烷基镁电解质的碳硼烷基阴离子, 其是二十面体闭合碳硼烷基阴离子, 其中 $(i+j)$ 等于 12。
10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中 X 是 Cl^- 或 Br^- 或 I^- 。
11. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使具有 $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{i+j}$ 的式的碳硼烷与格氏试剂或二烷基镁化合物接触而获得。
12. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{LiC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 或由式 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 表示的碳硼烷基锂与镁盐接触而获得。
13. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{AgC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示的碳硼烷基银与镁盐接触而获得。
14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述电解质在大于 3.0V 的电势下是稳定的。

镁蓄电池用碳硼烷基镁电解质

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2013年5月25日提交的美国专利申请No.13/902,797的部分接续,并通过引用将其全文并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明主要针对于电化学装置,且针对于用于制造具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置的方法,且特别针对于具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置,所述碳硼烷基镁电解质与镁阳极和由非贵金属制成的阴极兼容并同时保持相对于镁参比 $>3.0\text{V}$ 的氧化稳定性。

背景技术

[0004] 由于在电极表面处的离子阻挡层的形成,镁(Mg)的多数普通盐不能用作有效的镁蓄电池电解质。先前已显示,格氏试剂(R-Mg-X)支持镁的沉积和剥离。目前,典型的电解质是基于一组被称为有机卤素铝酸盐的化合物,所述有机卤素铝酸盐通过烷基格氏试剂或芳基格氏试剂与铝基路易斯酸(AlX_3)的反应而获得。和镁金属兼容并具有所报道的高度稳定性的其它非卤素铝酸盐电解质是基于三(3,5-二甲基苯基)硼烷和苯基格氏试剂。

[0005] 上述化合物已显示有效调节可逆的镁沉积和剥离,并且与先前评估的电解质相比具有增强的电流密度,但与非贵金属电极例如不锈钢、铜和铝不兼容。例如,这些化合物已显示在铂表面处稳定于 $>3.0\text{V}$ (相对于镁参比),但被发现在不锈钢上有非常低的稳定性,即 $<2.5\text{V}$ (相对于镁参比)以及在铝上 $<2.0\text{V}$ (相对于镁参比),这是由于它们与这些金属表面在 $>2.5\text{V}$ (相对于镁参比)的电势下的不兼容性。这阻止了非贵金属用作与高电压阴极接触的集流体,从而限制了理论上镁蓄电池的能量密度。此外,其中将贵金属用作集流体的理论镁蓄电池会招致非常高的成本。

[0006] 因此,存在对于与非贵金属电极会兼容的改进的电解质的需求。

发明内容

[0007] 在各种非限制性实施方案中公开了具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置以及用于形成这些电化学装置的方法。

[0008] 在一个实施方案中,本文中提供了一种电化学装置,其包括包含镁的阳极、阴极例如谢弗雷尔相(Chevrel phase) Mo_6S_8 和碳硼烷基镁电解质。所述碳硼烷基镁电解质包括具有下式的组成:

[0009] 式(I): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{X}$,

[0010] 式(II): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{Y}$,

[0011] 式(III): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})_2$,

[0012] 式(IV): $\text{Mg}_2(\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j)\text{X}_2$,或

[0013] 以上至少两者的组合,其中*i*是1或2;*j*是8至11的整数,包括端点;*X*是卤素离子,例如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、或碘离子(I^-);以及其中*Y*是非卤素单价阴离子(即具有-1价

的阴离子,例如 $[\text{BH}_4]^-$ 。

[0014] 在另一个实施方案中,本文中提供了一种用于制备电化学装置的方法。该方法包括通过外部导电结构将由镁或镁合金组成的阳极和阴极连接的步骤以及使所述阳极和阴极与碳硼烷基镁电解质接触的步骤。该碳硼烷基镁电解质包括具有下式的组成:

[0015] 式(I): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{X}$,

[0016] 式(II): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{Y}$,

[0017] 式(III): $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})_2$,

[0018] 式(IV): $\text{Mg}_2(\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j)\text{X}_2$,或

[0019] 以上至少两者的组合,其中*i*是1或2;*j*是8至11的整数,包括端点;*X*是卤素离子,例如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、或碘离子(I^-);以及其中*Y*是非卤素单价阴离子(即具有-1价的阴离子,例如 $[\text{BH}_4]^-$)。

[0020] 当结合示例性而不是限制性的附图和实施例阅读时,具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置及其制备方法的这些和其它的特征将从下面的详细描述中变得明显。可将所述碳硼烷基镁电解质单独利用或与其它电解质材料组合利用。

附图说明

[0021] 为了更好地理解具有碳硼烷基镁电解质的方法和装置,关于其实施方案,参考所附实施例和附图,其中:

[0022] 图1是与在四氢呋喃(THF)中的0.2M1-(1,7-碳硼烷基)氯化镁接触的铂(Pt)工作电极以5mV/s的扫描速率的循环伏安图;

[0023] 图2是与在THF中的0.05M1,7-(1,7-碳硼烷基)-双-氯化镁接触的Pt工作电极以5mV/s的扫描速率的循环伏安图;

[0024] 图3是每一个均与在THF中的0.2M1-(1,7-碳硼烷基)氯化镁接触的各个工作电极以5mV/s的扫描速率的一组线性扫描伏安图;

[0025] 图4A是电化学电池的多个充电/放电循环下的电压对时间的曲线图,所述电化学电池具有与镁金属电极相对的硫化钼(MoS_2)电极和0.2M1-(1,7-碳硼烷基)氯化镁电解质;

[0026] 图4B是图4A的电化学电池的比容量对循环次数的曲线图;

[0027] 图5A是与在四甘醇二甲醚中的0.1M溶剂无水的镁双(1-卡巴闭合十二硼酸酯/盐)(1-carba-closo-dodecaborate)接触的Pt工作电极以5mV/s的扫描速率的循环伏安图;

[0028] 图5B是与在四甘醇二甲醚中的0.75M溶剂镁双(1-卡巴闭合十二硼酸酯/盐)接触的Pt工作电极以5mV/s的扫描速率的循环伏安图;以及

[0029] 图5C是与在四甘醇二甲醚中的0.1M溶剂镁双(1-卡巴闭合十二硼酸酯/盐)接触的316不锈钢工作电极以5mV/s的扫描速率的循环伏安图。

具体实施方式

[0030] 本文中提供了具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置和用于制造电化学装置的方法的示例性实施方案。所提供的具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置可有利于在具有由非贵金属例如不锈钢制成的电极的镁蓄电池中的使用。该电化学装置例如可以是蓄电池组电池,其通常包括阳极集流体和阴极集流体,视情况而定,它们可外部连接到负载或再充电

源。应注意,术语“阳极”和“阴极”在本说明书中用作在蓄电池被放置在跨接负载的上下文中理解的那些术语,即术语“阳极”表示蓄电池的负极且术语“阴极”表示蓄电池的正极。另外,阳极或“负电极”意指其中在放电过程中发生电化学氧化的电极。类似地,阴极或“正电极”意指其中在放电过程中发生电化学还原的电极。在一个实施方案中,阳极、阴极或两者是基本上或完全由非贵金属例如不锈钢、铝、镁、铜或包括上述至少一种的合金制成。在某些实例中,“金属”意指金属和类金属。阴极的其它实例包括氧化物、硫化物和硫。

[0031] Mohtadi等人的美国临时申请序列号61/678,672报道了基于无卤化物阴离子的镁电解质例如硼氢化镁及其衍生物(例如硼簇),在电通过引用将其全文并入本文中。硼氢化镁电解质被报道为无腐蚀的电解质,这是由于在阴离子结构中不存在卤素离子。作为对美国临时序列号61/678,672的补充,本文中提供了基于碳硼烷基阴离子的电解质。类似于阴离子硼簇例如 $(B_{12}H_{12})^{2-}$, 阴离子碳硼烷基结构例如 $(CB_{11}H_{12})^-$ 和 $(C_2B_{10}H_{11})^-$ 均受益于所希望的卤素离子的不存在,但在醚溶剂中具有更高的溶解度。碳硼烷的有机镁化合物的应用以往仅限于它们在化学合成中作为中间体的用途。

[0032] 本文公开的是所发现的这些材料的电化学性能及其用作用于可再充电镁蓄电池的电解质的用途。实例可为化合物如 $MgC_2B_{10}H_{11}X$ 和 $MgCB_{11}H_{12}X$, 其中X是卤素离子例如 Cl^- 和 Br^- , 和无卤素离子的化合物, 如 $Mg(C_2B_{10}H_{11})_2$ 、 $Mg(CB_{11}H_{12})_2$ 、 $Mg(C_2B_{10}H_{11})^-$, 和 $Mg(CB_{11}H_{12})(BH_4)$ 。其它的实例可包括化合物如 $Mg_2(C_2B_{10}H_{10})X_2$, 其中X是卤素阴离子例如 Cl^- 。

[0033] 这些碳硼烷基镁化合物与镁金属兼容并且可以在贵金属和非贵金属电极两者上展现高氧化稳定性。例如, $MgC_2B_{10}H_{11}Cl$ 显示了在不锈钢金属上的氧化稳定性(例如相对于镁参比3.2V), 迄今为止高于任何其它与Mg金属兼容的电解质。因此通过使用本文中描述的碳硼烷基镁化合物,可缓解腐蚀问题,并且可采用更丰富的地球金属(例如铝、不锈钢)以较低的成本构造电化学装置例如镁蓄电池。而且,这些化合物在醚溶剂中的高溶解度允许具有约96%的库仑效率的高电流密度。

[0034] 因此,本文中提供了一种电化学装置,所述电化学装置包括镁阳极;阴极;和碳硼烷基镁电解质。通常,碳硼烷基电解质将含有每化学计量比单位的至少一个镁阳离子(Mg^{2+})和至少一个碳硼烷基阴离子。在一些情况下,碳硼烷基电解质将包含具有下式的组成:

[0035] 式(I): $Mg(C_iB_jH_{j+1})X$,

[0036] 式(II): $Mg(C_iB_jH_{j+1})Y$,

[0037] 式(III): $Mg(C_iB_jH_{j+1})_2$,

[0038] 式(IV): $Mg_2(C_2B_jH_j)X_2$, 或

[0039] 以上至少两者的组合,其中i是1或2;j是8至15的整数,包括端点;X是卤素离子例如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、或碘离子(I^-);以及其中Y是非卤素单价阴离子(即具有-1价的阴离子)。在许多变体中,阴极将包含为非贵金属的活性材料。

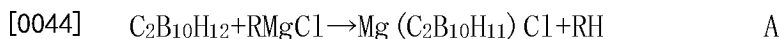
[0040] 在许多情况下,上面表示为 $C_iB_jH_j$ 或 $C_iB_jH_{j+1}$ 的碳硼烷基阴离子将是二十面体闭合碳硼烷的阴离子,其中 $(i+j)$ 等于12。在这种情况下,i将是1或2,并且相应地j将为11或10。

[0041] 应当理解在这里和贯穿本公开,当化合物包含例如如 X_2 表示的多卤化物物质时,所述多卤化物不必是相同的本体,而可以包括例如非一致性对例如 $ClBr$ 。合适的单价阴离子的非限制性实例包括醇盐离子。在一个实施方案中,式II中的Y可以是硼氢化物离子(BH_4^-)。在一些情况下,包含在碳硼烷基镁电解质中的碳硼基阴离子可以是 $(CB_{11}H_{12})^-$ 、

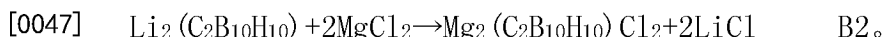
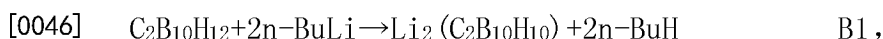
(C₂B₁₀H₁₁)⁻的任何异构体以及(C₂B₁₀H₁₀)²⁻的任何异构体中的任何或组合。另外,可将如所描述的碳硼烷基镁电解质单独利用或与其它电解质材料组合利用。

[0042] 在本文中所述的具有碳硼烷基镁电解质的电化学装置中使用的碳硼烷基镁化合物是在对于相关电化学电池来说的正常工作条件下可溶于或者部分溶于醚溶剂的材料。合适的醚溶剂可以包括THF、乙二醇二甲醚(甘醇二甲醚)、二(2-甲氧基乙基)醚(二甘醇二甲醚)、四乙二醇二甲醚(四甘醇二甲醚)、或任何其它能够溶解所利用的碳硼烷基镁电解质和适合于该电化学电池的结构和要求的醚溶剂。在某些实施方案中,考虑了在25℃和大气压力下该碳硼烷基镁电解质在四氢呋喃(THF)中将具有至少0.05M的溶解度。

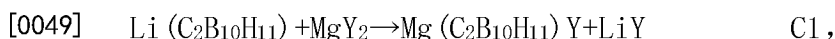
[0043] 用作在本文中提供的电化学装置和方法中的电解质的碳硼烷基镁化合物可以通过非离子型碳硼烷与格氏试剂R-Mg-X或二烷基镁化合物R-Mg-R'的反应获得,非离子型碳硼烷在本文中或被称为“前体碳硼烷”,例如m-碳硼烷(1,7-C₂B₁₀H₁₂)、p-碳硼烷(1,12-C₂B₁₀H₁₂)或o-碳硼烷(1,2-C₂B₁₀H₁₂),其中R和R'各自为烷基部分、芳基部分或它们的组合,可以具有相同或不同的本体,并且X是如上文所述的。可以以1:1到2:1的摩尔比向碳硼烷添加格氏试剂或二烷基镁化合物以产生例如通过式I例示的碳硼烷基镁。可参照示例反应A而使该反应形象化:



[0045] 用作在本文中提供的电化学装置和方法中的电解质的碳硼烷基镁化合物还可以通过使前体碳硼烷与正丁基锂反应以产生碳硼烷基锂盐而获得。如此产生的碳硼烷基锂盐可以具有式例如LiC_iB_jH_{j+1}或Li₂C₂B_jH_j。可以以1:1到2:1的摩尔比向碳硼烷添加正丁基锂来产生碳硼烷基锂。通常采用与碳硼烷基锂等摩尔量的卤化镁盐(MgX₂)对碳硼烷基锂进行的随后处理产生碳硼烷基镁电解质。例如,在20ml THF中溶解0.5g m-碳硼烷,然后在-78℃下逐滴地缓慢添加4.5ml的于己烷中的1.6M正丁基锂,然后在THF中添加含有0.6g MgCl₂的浆料,并且回流至少24小时,这提供了具有式1,7-(1,7-C₂B₁₀H₁₀)-Mg₂-Cl₂的化合物,其也可描述为Mg₂(C₂B₁₀H₁₀)Cl₂。可以参照反应B1和B2而使该工序形象化:

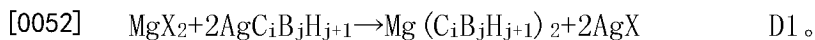


[0048] 此外,在本文中提供的电化学装置和方法中用作电解质的碳硼烷基镁化合物可以这样获得,例如,通过类似于上文描述的和反应B1-B2中说明的方法,但是通过采用非卤化物镁盐MgY₂替代卤化镁MgX₂,其中Y是如上所定义的。例如,在20ml THF中溶解0.5g m-碳硼烷,然后在-78℃下逐滴地缓慢添加4.5ml正丁基锂(在己烷中以1.6M存在),然后在THF中添加0.4g Mg(BH₄)₂,并且回流至少24小时,这提供了具有式1-(1,7-C₂B₁₀H₁₁)Mg(BH₄)的化合物,其也可描述为Mg(C₂B₁₀H₁₁)(BH₄)。在某些情况下,特别是在所述前体镁盐MY₂的阴离子Y是基本上亲核的例如Mg(BH₄)₂时,MgY₂可以直接与前体碳硼烷反应以产生碳硼烷基镁电解质。可参照示例反应C1和C2而使这些合成形象化:

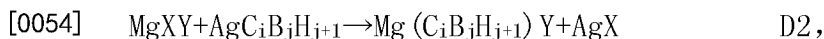


[0051] 在一些变体中,碳硼烷基镁化合物可以通过在碳硼烷基银前体和卤化镁之间的盐复分解反应而获得。例如,可向碳硼烷基银例如AgCB₁₁H₁₂的溶液添加卤化镁例如溴化镁的溶液。可根据已公开的方法将碳硼烷基银前体制备为完全溶剂干燥的。通常卤化镁和碳硼

烷基银反应物两者可以存在于醚溶剂例如THF中。由卤化镁与碳硼烷基银的反应导致的由碳硼烷基镁盐和卤化银组成的固体产物可以通过过滤来收集,并且碳硼烷基镁化合物可以通过采用烷基化乙二醇例如四甘醇二甲醚萃取而提纯。整体反应根据反应D1进行,参照式III:



[0053] 其中X是卤素离子,并且i和j的定义如上。在根据反应D1的电解质制备的进一步变体中,可采用混合的镁盐 MgXY 来替代反应D1的卤化镁,其中Y是非卤素单价阴离子例如硼氢化物离子。这样的进一步变体根据反应D2进行:



[0055] 使根据式II的碳硼烷基镁电解质的产生成为可能。

[0056] 应当理解,虽然上面给出的用于产生碳硼烷基镁电解质的工序的一些实例和反应提及m-碳硼烷或更一般地 $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 作为特定前体碳硼烷,但可以使用任何前体碳硼烷或碳硼烷基盐例如 $\text{CsCB}_{11}\text{H}_{12}$ 。

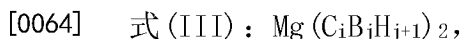
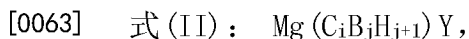
[0057] 当进行电化学操作时,在本文中提供的电化学装置和方法中用作电解质的碳硼烷基镁化合物展现了超过3.0V(相对于镁参比)的高氧化稳定性。在一个实施方案中,1-(1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$) MgCl 和/或1,7-(1,7-碳硼烷基)-双-氯化镁(参见例如图1和2)可以与镁金属兼容,具有 $\geq 96\%$ 的库仑效率(“库仑效率”或“QE”或“安培-小时效率”意指放电期间从蓄电池移除的安培-小时与恢复初始容量所需的安培-小时的比率,通常以百分比表示)。此外,在本文中提供的电化学装置和方法中用作电解质的碳硼烷基镁化合物,在非贵金属工作电极例如不锈钢和铝上具有高氧化稳定性。在一个实施方案中,当和(一个或多个)不锈钢电极一起使用时(参见例如图3),1-(1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$) MgCl 可以表现出相对于镁参比超过3.0V的高氧化稳定性。

[0058] 如图4A和4B中另外所示,显示了具有1-(1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$) MgCl 电解质和硫化钼(Mo_6S_8)阴极的电池的电化学行为,本公开的电化学装置在多个可逆充电/放电循环过程中高度一致。

[0059] 如上所述,所公开的电化学装置和方法的某些变体利用碳硼烷基镁化合物,所述碳硼烷基镁化合物根据由反应D1和D2例示的与碳硼烷基银的离子复分解反应而制备。图5A和5B显示了通过这种方法制备并分别配置在具有铂阴极的电池中的0.1M和0.75M的四甘醇二甲醚溶液中的 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 电解质的循环伏安法研究。图5C显示了在具有316不锈钢阴极的电池中0.1M的 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 的类似循环伏安图。

[0060] 在铂电池上的0.75M和0.1M电解质分别实现了至少 $4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.35\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。这两种电池随后保持稳定至约4.0V,高于该4.0V电流密度开始上升。同样,在不锈钢上具有0.1M电解质的电池展现相似的阴极稳定性,保持稳定到约3.8V,超过3.8V电流密度开始上升,这表示阴极氧化的开始。

[0061] 在一个具体实施方案中,该电化学装置包括包含镁的阳极;阴极;和碳硼烷基镁电解质,所述碳硼烷基镁电解质包含具有下式的组成:



[0065] 式 (IV) : $\text{Mg}_2(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_j)\text{X}_2$, 或

[0066] 以上至少两者的组合, 其中 i 是 1 或 2; j 是 8 至 11 的整数, 包括端点; X 是卤素离子; 以及其中 Y 是非卤素单价阴离子 (即具有 -1 价的阴离子), 其中 (i) $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 和 $\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 两者中任何一个表示碳硼烷基镁电解质的碳硼烷基阴离子, 是二十面体闭合碳硼烷基阴离子, 其中 $(i+j)$ 等于 12, 其中 (ii) X 是 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , 其中 (iii) Y 是 $(\text{BH}_4)^-$, 其中 (iv) 碳硼烷基镁电解质通过使碳硼烷与格氏试剂或二烷基镁化合物 R-Mg-R' 接触而获得, 其中 R 和 R' 各自为烷基部分、芳基部分或它们的组合, 其中 (v) 碳硼烷基镁通过使由式 $\text{LiC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 或 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 表示的碳硼烷基锂与镁盐接触而获得, 其中 (vi) 碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{AgC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示的碳硼烷基银与镁盐接触而获得, 或其中 (vii) 所述电解质在大于 3.0V 的电势下是稳定的。

[0067] 本文中还提供了一种用于制备电化学装置的方法。该方法包括通过外部导电结构连接由镁或镁合金构成的阳极与具有相对于镁参比至少 1.5V 的工作电压的阴极的步骤。该方法包括使所述阳极和阴极与碳硼烷基镁电解质接触的额外步骤, 所述碳硼烷基镁电解质包含具有下式的组成:

[0068] 式 (I) : $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{X}$,

[0069] 式 (II) : $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})\text{Y}$,

[0070] 式 (III) : $\text{Mg}(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1})_2$,

[0071] 式 (IV) : $\text{Mg}_2(\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_j)\text{X}_2$, 或

[0072] 以上至少两者的组合, 其中 i 是 1 或 2; j 是 8 至 11 的整数, 包括端点; X 是卤素离子; 以及其中 Y 是非卤素单价阴离子 (即具有 -1 价的阴离子)。在许多变体中, 阴极将包含为非贵金属的活性材料。

[0073] 在一个具体的实施方案中, 该方法可以进一步包含碳硼烷基电解质, 其中 (i) $\text{C}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 和 $\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 两者中的任一者, 其表示碳硼烷基镁电解质的碳硼烷基阴离子, 是二十面体闭合碳硼烷基阴离子, 其中 $(i+j)$ 等于 12, 其中 (ii) X 是 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , 其中 (iii) Y 是 $(\text{BH}_4)^-$, 其中 (iv) 碳硼烷基镁电解质通过使碳硼烷与格氏试剂或二烷基镁化合物 R-Mg-R' 接触而获得, 其中 R 和 R' 各自为烷基部分、芳基部分或它们的组合, 其中 (v) 碳硼烷基镁通过使由式 $\text{LiC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 或 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_j\text{H}_j$ 表示的碳硼烷基锂与镁盐接触而获得, 其中 (vi) 碳硼烷基镁电解质通过使由式 $\text{AgC}_i\text{B}_j\text{H}_{j+1}$ 表示的碳硼烷基银与镁盐接触而获得, 或其中 (vii) 所述电解质在大于 3.0V 电势下是稳定的。

[0074] 本文公开的所有范围都包括端点, 并且端点可以彼此独立地组合。“组合物”包括掺混物、混合物、合金、反应产物等。“包括端点”表示包括范围的端点值。术语“一”, “一个”和“该”在本文中并不表示量的限制, 并应被解释为包括单数和复数, 除非本文中另有指示或明显与上下文相矛盾。如本文中所用的后缀“(s)” (即中文 (一个或多个)) 旨在包括其修饰的术语的单数和复数形式, 从而包括一个或多个该术语 (例如, (一个或多个) 膜包括一个或多个膜)。整个说明书中提到的“一个实施方案”, “另一实施方案”, “实施方案”等等, 当存在时则意味着与该实施方案结合而描述的特定要素 (例如特征、结构和/或特性) 包括在本文中所描述的至少一个实施方案中, 并且可存在于或可不存在于其它实施方案中。另外, 应当理解的是, 可以以任何合适的方式在各个实施方案中组合所描述的要素。

[0075] 尽管描述了特定的实施方案, 但申请人或其它本领域技术人员可想到目前未预料到的替代、修改、变化、改进和实质等价物。因此, 所提交的所附权利要求书和它们可能的修

改,旨在涵盖所有这样的替代、修改变化、改进和实质等价物。

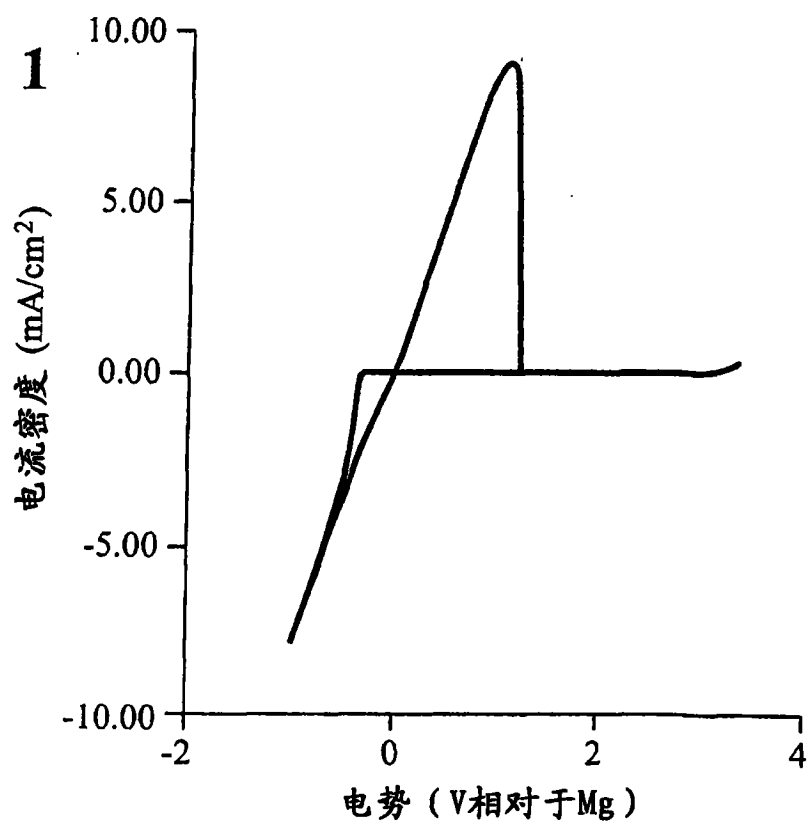


图1

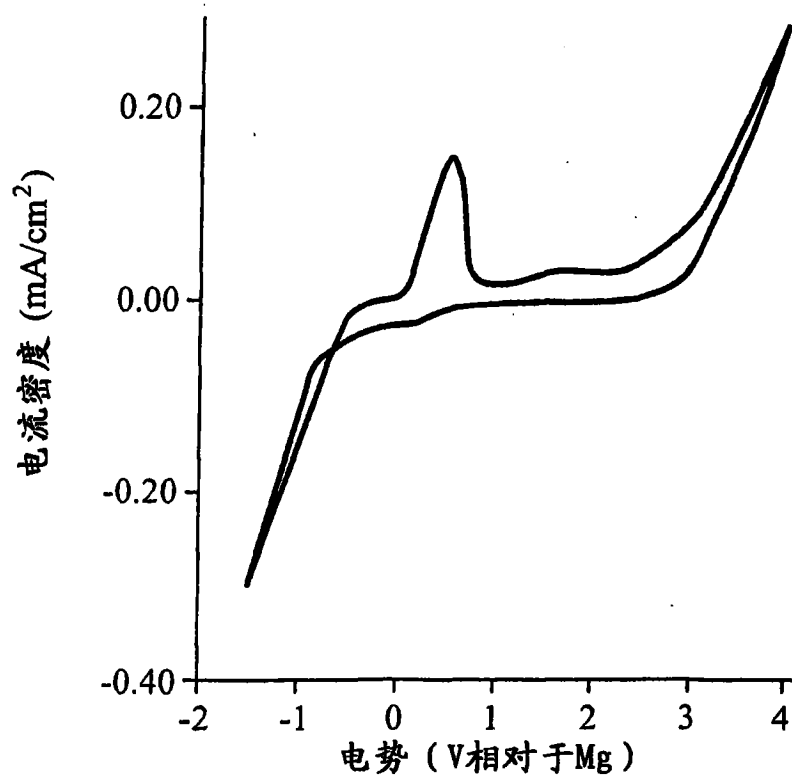


图2

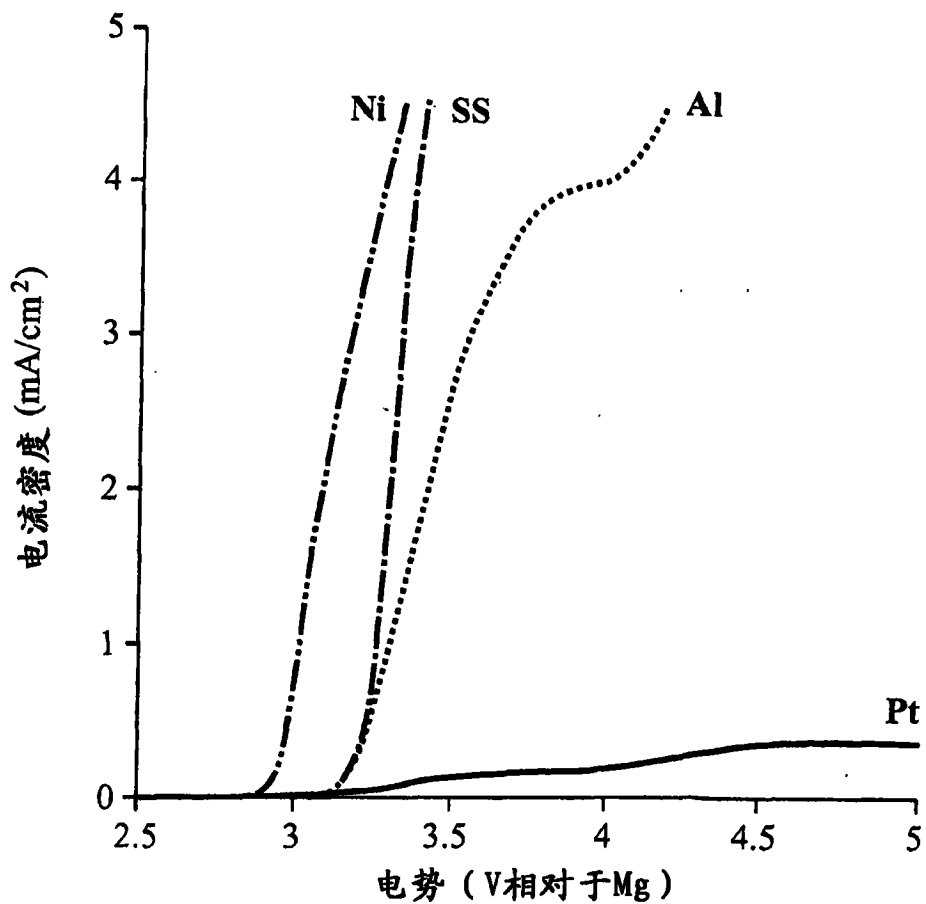


图3

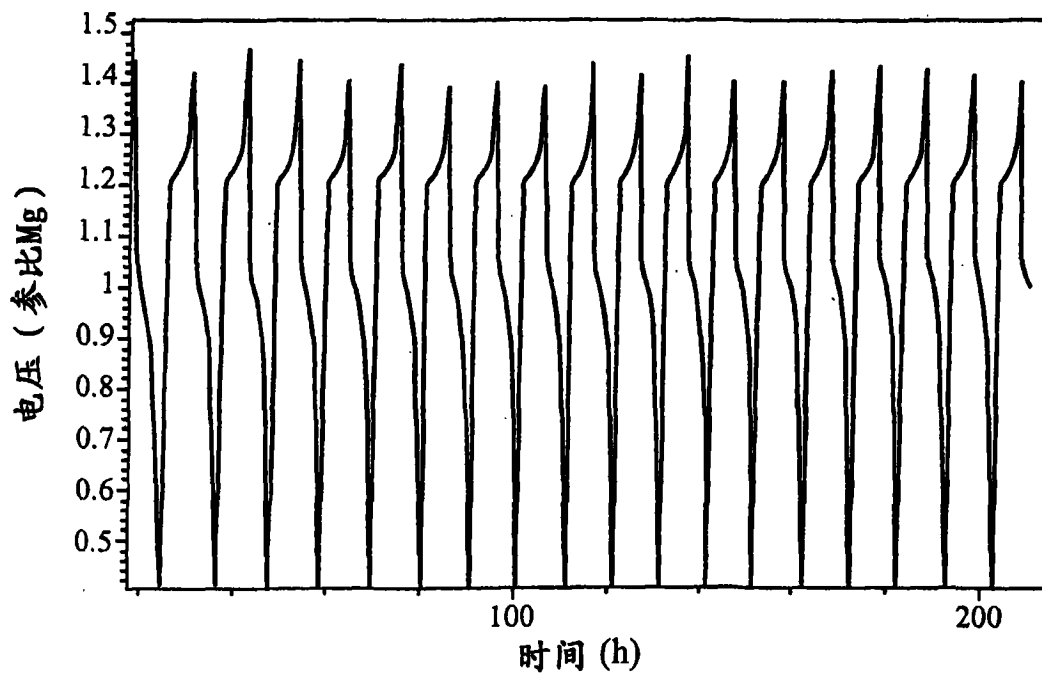


图4A

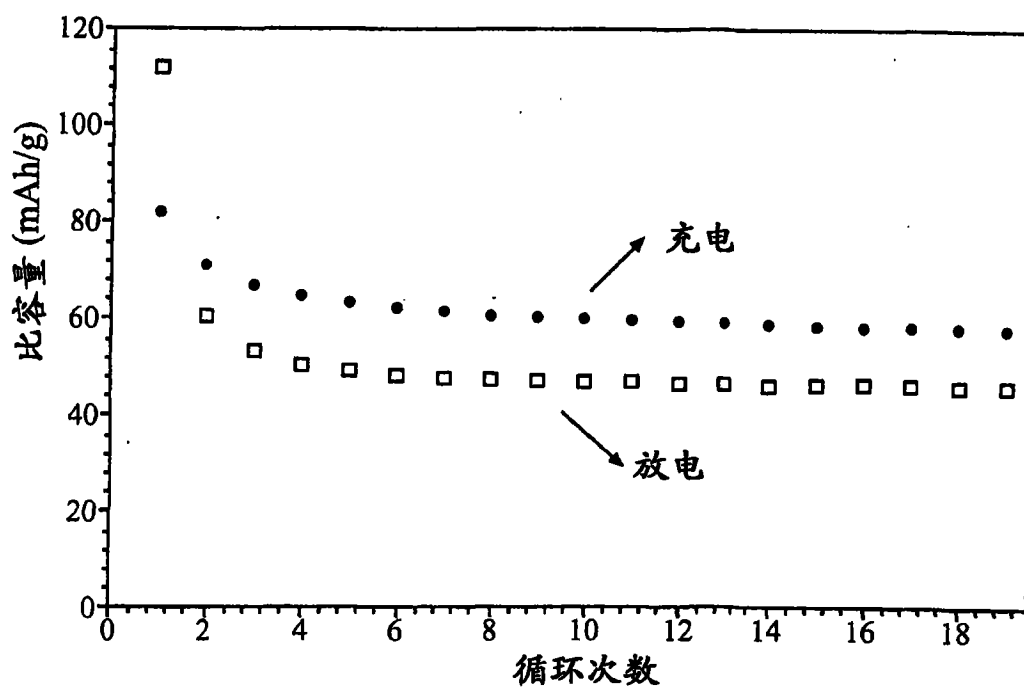


图4B

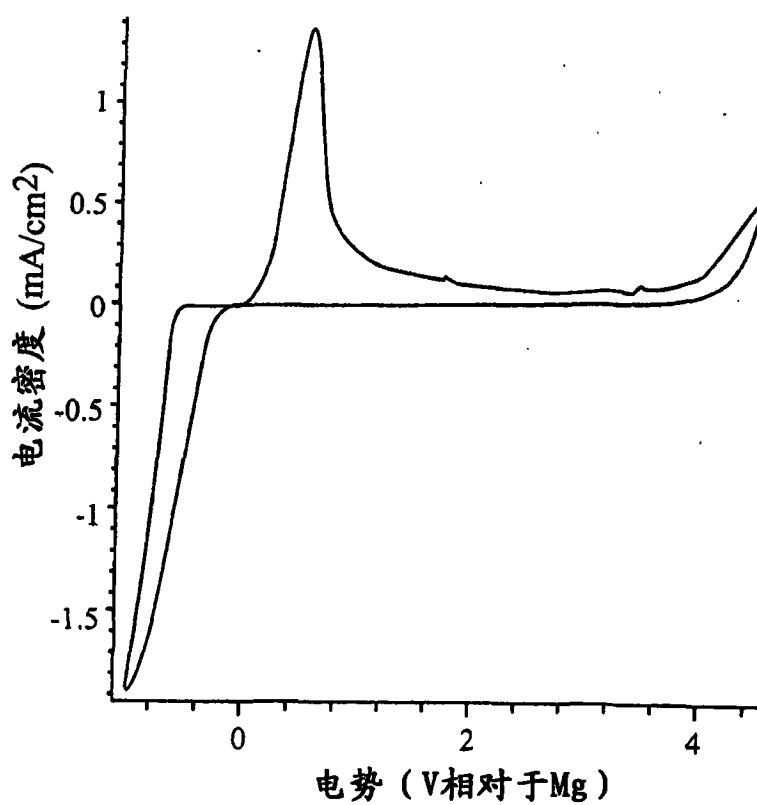


图5A

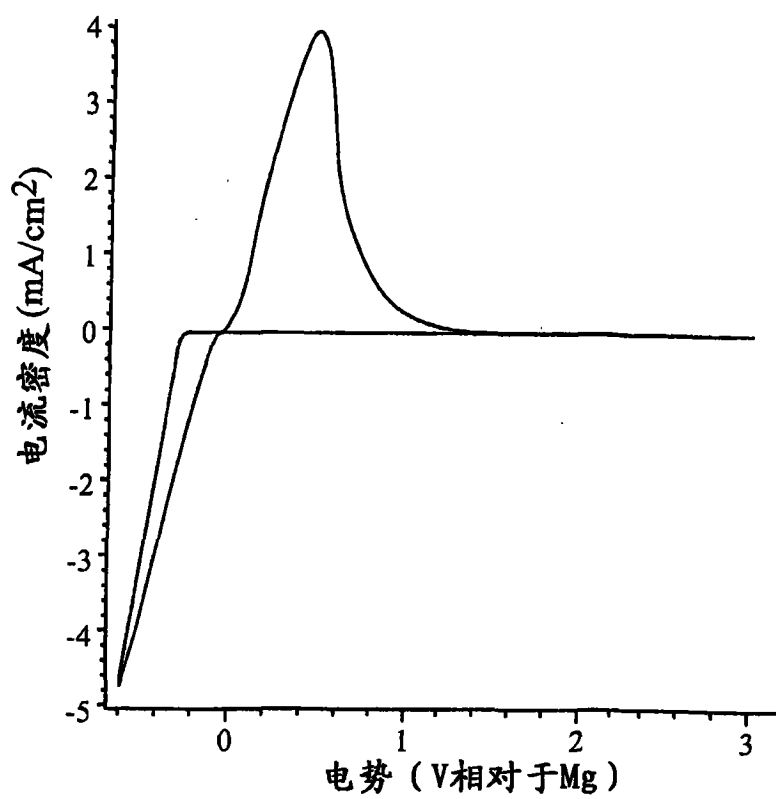


图5B

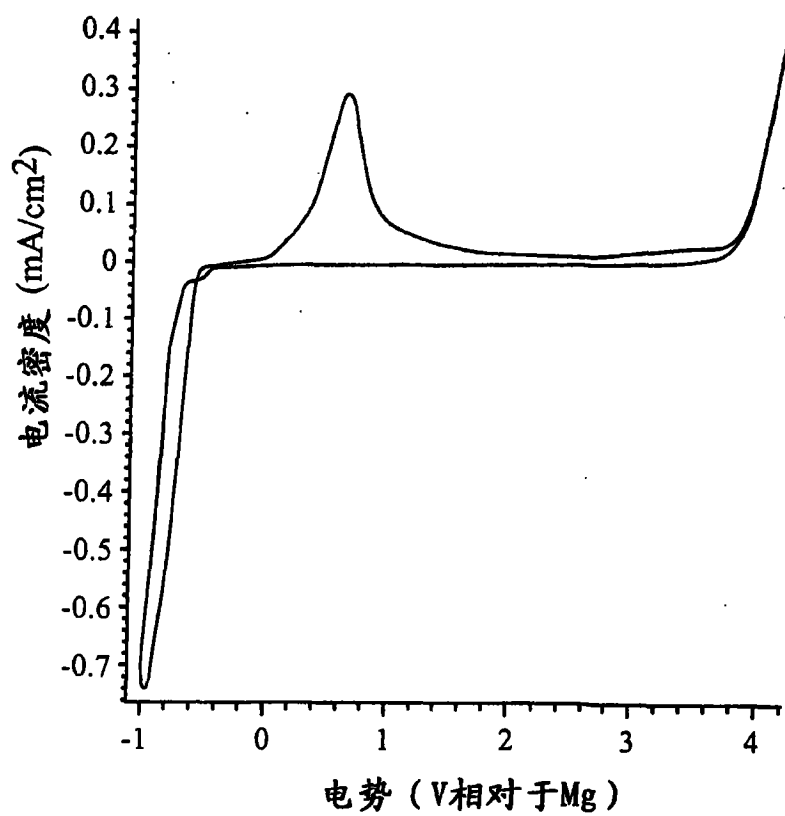


图5C