

## 基于格氏反应的镁离子电解液的合成与性质

曹飞亚<sup>†</sup>, 王启新<sup>†</sup>, 李濮<sup>†</sup>, 幸志荣, 宋子钰, 张恒\*, 周志彬, 冯文芳\*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

**摘要:** 随着“双碳”战略的实施, 新能源产业的发展已经成为必然趋势, 因而对先进储能技术的需求也日益增加。其中, 电化学储能技术发展较为迅速, 是当前学术界和产业界的研究热点。与锂离子电池相比, 镁电池具有能量密度高、成本低、环境资源友好等优势, 是下一代电池技术发展的重要方向之一。在传统非水电解液中, 金属镁负极易形成低离子导电性的钝化层, 阻碍镁离子的电化学沉积/溶出, 极大限制了镁电池的发展。因此, 探索有效的镁离子电解液体系是提升镁电池性能的关键要素。本工作以经典有机化学实验“格氏反应”为切入点, 聚焦于镁离子非水导体的制备及其在镁电池体系的应用探索, 将有机化学基础理论知识与前沿电化学储能技术相结合, 帮助学生拓展科学视野, 激发学习兴趣, 同时提高能源安全意识和科学素养。

**关键词:** 电化学储能; 镁电池; 液态电解质; 格氏反应

**中图分类号:** G64; O6

## Magnesium-Ion Conducting Electrolyte Based on Grignard Reaction: Synthesis and Properties

Feiya Cao <sup>†</sup>, Qixin Wang <sup>†</sup>, Pu Li <sup>†</sup>, Zhirong Xing, Ziyu Song, Heng Zhang <sup>\*</sup>, Zhibin Zhou, Wenfang Feng <sup>\*</sup>

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

**Abstract:** With the strategic implementation of carbon peaking and carbon neutrality, the demand for advanced energy storage technology is rapidly increasing. Among these, the electrochemical energy storage technologies have been evolving rapidly, and have attracted intensive attention from academia and industrial sectors. In comparison with lithium-ion batteries, magnesium batteries have emerged as an important direction for developing next-generation rechargeable batteries, in view of their higher energy densities, lower cost, higher natural abundance, and environmental friendliness. For classic non-aqueous electrolytes, the formation of the passivation films with low ionic conductivities on magnesium anodes significantly hinders the electrochemical dissolution/deposition of magnesium ions, thereby greatly limiting the development of magnesium batteries. Therefore, the exploration of high-performing magnesium-ion conductive electrolyte systems is a key direction in improving the performance of magnesium batteries. In this work, from the perspective of the classical organic chemistry experiment of “Grignard reaction”, we concentrate on the preparation of magnesium-ion conductive non-aqueous electrolytes and their application in magnesium battery systems. We combine the fundamentals of organic chemistry with cutting-edge technology in electrochemical energy storage, thus helping students to expand their scientific horizons, stimulating their research interests and improving their awareness of energy security and scientific literacy.

**Key Words:** Electrochemical energy storage; Magnesium battery; Liquid electrolyte; Grignard reaction

收稿: 2023-08-25; 录用: 2023-11-28; 网络发表: 2023-12-04

<sup>†</sup>共同第一作者, 对本文工作同等贡献

<sup>\*</sup>通讯作者, Emails: hengzhang2020@hust.edu.cn (张恒); fengwenfang@mail.hust.edu.cn (冯文芳)

基金资助: 中央高校基本科研业务费HUST (2020kfyXJJS095); 国家自然科学基金(52203223)

在众多新兴电池技术中, 镁电池具有体积能量密度高、安全性好、成本较低等优势, 是一类极具发展前景的电池体系<sup>[1]</sup>。但是, 金属镁易与空气中的水和氧气发生反应, 在其表面生成低离子导电性的钝化层。该钝化层极大地阻碍了镁离子在电极界面处的离子输运, 导致镁离子难以在负极侧进行可逆的电化学沉积/溶出<sup>[2]</sup>。

“格氏反应”是诺贝尔奖获得者格林尼亚在1901年提出的经典有机反应, 后续被纳入高等学校有机化学实验教学内容<sup>[3,4]</sup>。“格氏试剂”作为亲核试剂, 可与醛、酮、羧酸等多类化合物反应。该类反应是一类碳-碳键构筑的重要策略<sup>[5]</sup>。1990年, 美国陶氏化学Gregory等<sup>[6]</sup>将“格氏试剂”(RMgX, R为烷基, X = Br、Cl、I)溶于醚类溶剂, 制备了具有镁离子导电能力的非水电解液( $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 25 °C), 并成功实现了可逆的电化学镁沉积/溶出过程。此后, “格氏试剂”作为镁电池电解液的研究, 获得了学术界的广泛关注<sup>[7]</sup>。2008年, 以色列巴伊兰大学Aurbach团队<sup>[8]</sup>在“格氏试剂”中引入三氯化铝, 以增强路易斯(Lewis)碱性氯离子(Cl<sup>-</sup>)与路易斯酸性铝离子(Al<sup>3+</sup>)之间的相互作用力, 从而促进电解液中镁离子的输运。结果表明, 苯基氯化镁(PhMgCl)与三氯化铝混合组成的全苯基配合物溶液(All Phenyl Complex, APC)在室温(25 °C)下电导率达到 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 显著高于不含有三氯化铝的电解液体系。特别是, 以Chevrel相硫化物(Mg<sub>3</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>)为正极、金属镁为负极、APC为电解液组装的镁电池显示出良好的循环可逆性, 表明基于“格氏试剂”的电解液可以有效抑制镁负极表面钝化层的生成, 实现镁离子的可逆沉积/溶出。

目前, “格氏反应”实验教学中, 通常采用溴苯为底物, 分子碘(I<sub>2</sub>)作为引发剂, 在低沸点的醚类溶剂(如乙醚)体系中开展实验<sup>[3,4]</sup>。然而, 实验所采用的溶剂沸点较低(乙醚沸点为34.6 °C,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )、高度易燃(乙醚闪点约-45 °C), 并且碘引发的可控性较差, 易形成局部过热, 因而带来较大的安全风险<sup>[9]</sup>。已有研究采用四氢呋喃(THF)和甲基叔丁基醚(MTBE)替代乙醚<sup>[10]</sup>, 以提高溶剂的沸点来降低易燃风险, 或者用二异丁基氢化铝(DIBALH)作为引发剂<sup>[11]</sup>, 降低反应热失控风险。

在上述研究的基础上, 本工作系统研究了基于“格氏试剂”的镁离子导电电解质溶液(即APC溶液)的制备方法, 以含硫复合电极为正极, 金属镁为负极, 组装镁原型电池并测试其基础电化学性质。本工作将经典有机化学实验“格氏反应”与前沿电化学储能技术相结合, 以有机合成的视角切入, 探究非水电解液的制备和导电机理, 有助于加强学生对有机化学和物理化学基础理论知识的融会贯通; 通过设计和组装简易原型电池, 使学生在动手过程中实现理论知识到实际应用的有机衔接, 锻炼学生的创新思维。

## 1 实验目的

研究“格氏反应”中卤素取代基的种类对其化学反应活性的影响, 探究外加试剂促进氯苯发生“格氏反应”的机理。考察三氯化铝含量对镁离子电解液中离子导电行为的影响, 阐明路易斯酸提升镁离子导电能力的机制。评价基于“格氏试剂”的镁离子导电非水电解液的电化学性质。

## 2 实验原理

### 2.1 “格氏试剂”的合成反应原理

卤代烷在无水乙醚或四氢呋喃中和金属镁直接作用后生成的烷基卤化镁称为“格氏试剂”, 合成“格氏试剂”的过程称为“格氏反应”<sup>[3]</sup>。

“格氏反应”必须在无氧和无水条件下进行。因为“格氏试剂”极易被水分解, 产生相应的烷烃, 遇氧也会产生相应的醇。除此之外, 其他质子性化合物也会使“格氏试剂”分解, 应尽量避免与其接触。

“格氏反应”中常用无水乙醚作为反应溶剂。一方面, 由于乙醚的挥发性大, 可借此驱除反应瓶中的空气, 减少“格氏试剂”与氧气的接触; 另一方面, 乙醚氧原子具有一定的路易斯碱性, 可与“格氏试剂”中的路易斯酸性镁原子配位, 以络合物的形式溶于乙醚。对于芳香族氯化物或氯乙烯

类化合物来说, 因为其反应活性较低, 在乙醚为溶剂的条件下难以生成“格氏试剂”, 可采用沸点较高的四氢呋喃作为溶剂, 以此来提高反应温度<sup>[3]</sup>。“格氏反应”的具体原理可参见有机化学实验教材<sup>[5]</sup>。

## 2.2 离子电导率的测定原理

离子电导( $G$ ,  $\Omega^{-1}$ )是表示电解质溶液离子导电能力的物理量, 其数学表达式为:

$$G = 1/R = A/(\rho \times l) \quad (1)$$

式(1)中,  $R$ 为电阻( $\Omega$ ),  $l$ 为测试电极之间的距离(m),  $A$ 为电极面积( $m^2$ ),  $\rho$ 为电阻率( $\Omega \cdot m$ )。

离子电导率( $\kappa$ ,  $S \cdot m^{-1}$ )定义为电阻率的倒数, 可用下式表述:

$$\kappa = 1/\rho = G \times l/A \quad (2)$$

式(2)中,  $l/A$ 值称为电导池常数。由式(2)可知, 离子电导率表示电极面积为 $1 m^2$ , 导电距离为 $1 m$ 时电解质溶液的离子电导。

通常, 实验室以交流电桥法测量溶液的离子电导及离子电导率。采用电导池常数已知的电导池测出待测电解质溶液的离子电导, 然后利用式(2)计算出待测电解质溶液的离子电导率。若电导池常数未知, 则可用已知电导率的标准溶液标定电导池常数后, 再测量待测溶液的离子电导率。具体过程参见物理化学实验教材<sup>[12]</sup>。

## 2.3 镁硫电池的工作原理

针对镁硫电池体系, 以金属镁片为负极, 以硫粉、导电碳和粘接剂所组成的复合物为正极, 以所制备的镁离子导电溶液为电解液, 构筑镁硫电池, 其放电和充电机制如图1所示。放电过程中, 镁负极失去电子发生氧化反应, 电子通过外电路输送至硫正极, 硫正极得到电子进行还原反应, 在导电碳粉表面生成硫化镁; 该过程中, 基于“格氏试剂”的APC溶液将负极生成的镁离子输运至硫正极表面, 与电化学还原所得硫负离子反应生成硫化镁。充电过程中, 上述过程所生成的硫化镁失去电子, 发生氧化反应生成硫粉, 负极一侧发生还原反应生成金属镁。值得指出的是, 镁硫电池放电和充电过程中, 元素硫还原生成的多硫化物在极性非质子性溶剂中, 具有一定的溶解度, 易造成多硫离子的穿梭效应<sup>[13]</sup>。

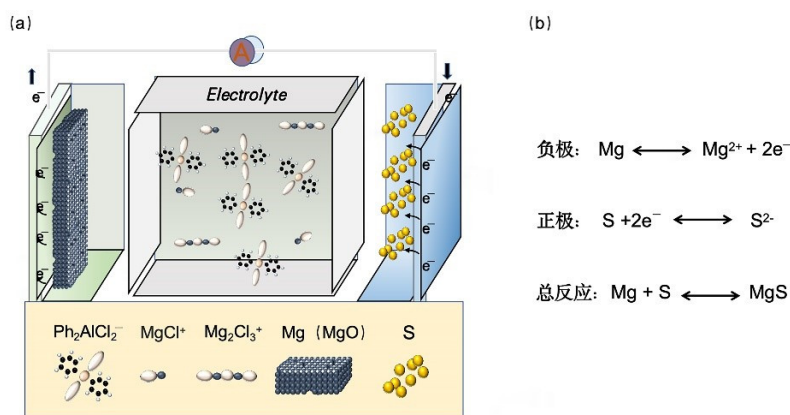


图1 (a) 镁硫电池的结构示意图; (b) 放电过程中正、负极发生的电化学反应

## 3 实验部分

### 3.1 试剂与仪器

镁条、溴苯、氯苯、四氢呋喃和碘均由国药试剂提供, 且纯度均达到分析纯。其他试剂和材料均从相应试剂供应商获得, 包括二异丁基氢化铝( $1 mol \cdot L^{-1}$ 正己烷溶液, 阿拉丁), 无水三氯化铝(分析纯, 麦克林), 硫粉(5N, 沪试), 聚偏氟乙烯(PVdF, HSV900, Arkema),  $N$ -甲基吡咯烷酮(电池级, Sigma-Aldrich), 导电碳黑(深圳科晶), 涂炭铝箔(EQ-CC-AL-18u, 深圳科晶), 氘代丙酮(分析纯, 美

国CIL), 二甲基亚砷(分析纯, 美国CIL)。

所采用的实验仪器如下: 分析天平(BSA224S-CW, 上海佐科), 四氟数显温度计(PT300A, 科宙科技), 电磁加热搅拌器(98-2, 巩义予华), 电导率仪(SLDS-I, 南京桑力), 万用电表(03007, 世达), 发光二极管(F3, 北科芯域), 核磁共振波谱仪(AV 400 M, 瑞士布鲁克), 电化学工作站(Autolab m204, 瑞士万通)。

## 3.2 实验步骤

### 3.2.1 苯基氯化镁的合成

碘引发合成苯基氯化镁(含溴苯): 在100 mL三颈烧瓶上依次安装四氟数显温度计、球形回流冷凝管、恒压滴液漏斗, 冷凝管上端安装干燥塔。依次向100 mL三颈烧瓶加入镁屑(1.56 g, 64 mmol)、四氢呋喃(20 mL), 恒压滴液漏斗中加入氯苯(7.20 g, 64 mmol)。在磁力搅拌下, 向三颈烧瓶中加入分子碘(0.20 g, 0.8 mmol)。待温度基本稳定后, 向体系加入溴苯(1.00 g, 6.4 mmol), 温度明显上升, 体系保持微沸。待温度开始下降时, 打开恒压滴液漏斗, 将氯苯加入三颈烧瓶中, 开始加热回流。约1 h后撤去加热装置, 溶液冷却至室温。根据反应前后镁屑质量变化, 计算反应进度。

DIBAH引发合成苯基氯化镁(含溴苯): 参照上述实验操作, 将分子碘替换为二异丁基氢化铝的正己烷溶液, 其他实验条件不变, 进行对比实验。

碘引发合成苯基氯化镁(不添加溴苯): 在实验中仅采用碘作为引发剂, 不添加溴苯, 其余实验操作与上述实验步骤相同, 进行对比试验。

DIBAH引发合成苯基氯化镁(不添加溴苯): 在实验中仅采用二异丁基氢化铝作为引发剂, 不添加溴苯, 其余实验操作与上述实验步骤相同, 进行对比试验。

### 3.2.2 苯基“格氏试剂”电解液的制备

在装有适量三氯化铝(5.12 g, 38 mmol)的茄形瓶中, 缓慢加入所制备的苯基氯化镁溶液。并补加适量四氢呋喃(70 mL), 振荡后静置, 得到 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  APC电解液( $\text{PhMgCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1$ , 摩尔比)。注意: 三氯化铝溶于四氢呋喃中, 体系放热较为明显, 滴加操作须缓慢进行。

### 3.2.3 离子电导率的测定

采用SLDS-I型电导率仪测定待测溶液的离子电导率。取适量苯基氯化镁溶液于小烧杯中, 插入工作电极, 待示数稳定后读数, 即为所测溶液的离子电导率。重复测量三次, 取平均值。再以相同的操作测量所制备的APC电解液的离子电导率。

### 3.2.4 硫复合正极的制备

将硫粉和导电碳黑(7:2, 质量比)混合后充分研磨, 随后转移至含有聚偏氟乙烯(PVdF)的*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中, 磁力搅拌分散12 h。将所得浆料均匀涂覆至铝箔表面, 干燥除去溶剂即得硫复合正极。

### 3.2.5 电池组装与性能测试

以含硫复合电极为正极, 金属镁为负极, 苯基格氏试剂为电解液, 组装镁硫原型电池。两个鳄鱼夹各与一根细铁丝连接, 穿过同一封口塞, 分别固定镁负极和硫正极。将两电极放入茄形瓶中, 调整电极至合适位置, 塞紧封口塞。使用注射器将制备的APC溶液注入茄形瓶中(电极部分浸入即可)。

重复上述操作, 组装得到两个镁硫原型电池。使用万用表测量单个镁电池及串联后的电压。将发光二极管接入电路, 万用表接在发光二极管两侧, 测量电压随时间的变化。

## 4 实验结果与讨论

### 4.1 溴苯和氯苯的反应活性对比

针对苯基卤代物的“格氏反应”, 采用分子碘或者DIBAH为引发剂, 探究氯苯和溴苯反应活性的差异。图2a展示了分子碘和DIBAH分别作为引发剂时, 两种体系的反应温度随时间的变化关系。采

用分子碘或DIBAH作为引发剂, 观察到反应前20 min (未加热)体系温度没有明显变化, 表明反应未能成功引发。也就是说, 经DIBAH处理后的金属镁, 不能有效打开 $sp^2$ 杂化的碳-氯键(C-Cl)。图2c展示了分子碘和DIBAH分别作为引发剂时, 两种体系的氯苯转化率。相较而言, 两种体系的转化率(8% (w) (DIBAH)和3% (w) (分子碘))均相对较低, 表明氯苯的反应活性较低。上述结果也说明, 针对氯苯体系, 碘与DIBAH的引发活性区别不大。也就是说, 氯苯和溴苯有显著不同。

根据文献报道, 借助溴苯共引发, 可以提高氯苯的转化率<sup>[14]</sup>。图2b呈现了采用溴苯为共引发剂, 基于分子碘和DIBAH的两种体系, 其反应温度随时间的变化关系。如图2b所示, 未施加外加热源, 反应前20 min, 两种体系的温度均有明显上升, 表明室温下氯苯即可进行“格氏反应”。图2c展示了采用溴苯为共引发剂时, 两种体系的氯苯转化率。结果显示, 这两种体系的转化率均接近60% (59% (w) (DIBAH) vs. 60% (w) ( $I_2$ )), 相较于无溴苯体系有明显提升(图2c)。上述结果表明, 氯苯与溴苯的反应活性有明显差异, 溴苯能有效作为共引发剂, 促进氯苯与金属镁反应。

此外, 以溴苯为共引发剂(图2b), 与分子碘体系相比, DIBAH体系反应初期温度上升更为平稳, 这主要是因为DIBAH主要依赖于配位络合作用( $MgO-AlH(CH_2CH(CH_3)_2)_2$ ), 去除金属镁表面钝化层<sup>[15]</sup>, 因而反应进程较分子碘体系更为温和。但是, 考虑到分子碘作为有机合成常用试剂, 且四氢呋喃沸点显著高于乙醚, 反应体系可控性较好。因此, 后续实验中主要采用分子碘和溴苯共引发的方式, 制备APC电解液。

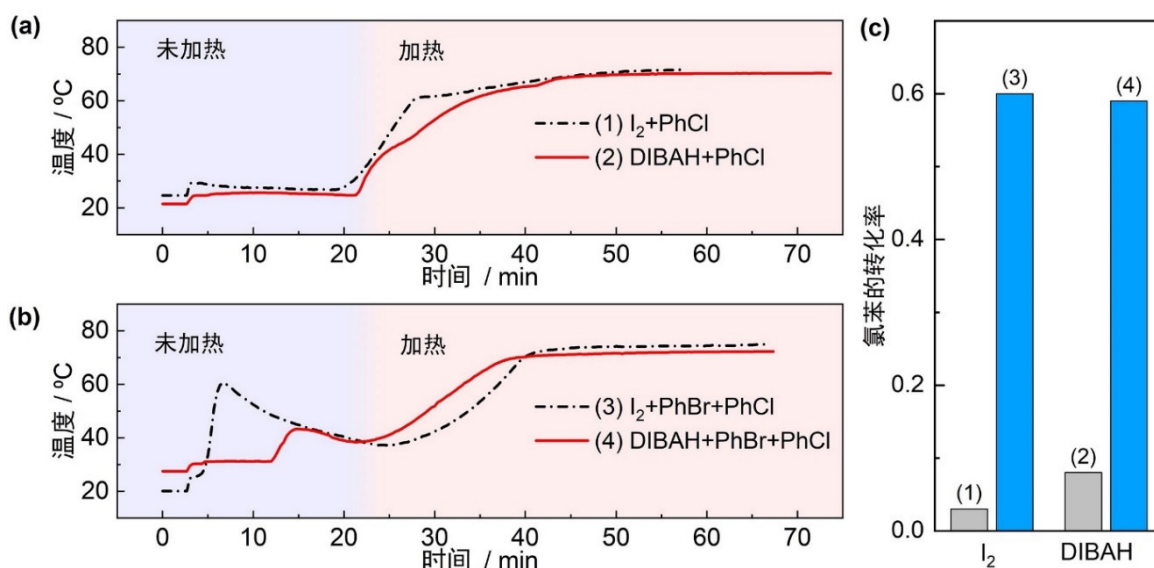


图2 (a) 以分子碘和DIBAH为引发剂合成苯基氯化镁的反应温度随时间的变化关系;  
(b) 采用溴苯为共引发剂合成苯基氯化镁的反应温度随时间的变化关系, (c) 合成苯基氯化镁的反应转化率

图c中, 四种反应条件的缩写简述如下: (1)  $I_2+PhCl$ 指代碘引发合成苯基氯化镁(不添加溴苯);

(2)  $DIBAH+PhCl$ 指代DIBAH引发合成苯基氯化镁(不添加溴苯); (3)  $I_2+PhBr+PhCl$ 指代碘引发合成苯基氯化镁(含溴苯);

(4)  $DIBAH+PhBr+PhCl$ 指代DIBAH引发合成苯基氯化镁(含溴苯)

为了更为准确地确定反应转化率, 本工作进一步采用核磁共振波谱(NMR)测定了反应溶液的氢谱。图3展示了反应所得苯基氯化镁溶液的核磁共振氢谱, 测试溶剂为氘代丙酮。“格氏试剂”样品与氘代试剂分别置于同轴套管外管和内管中, 以避免两者接触而发生化学反应。如图3所示, 反应底物氯苯有效转化为苯基氯化镁, 以二甲基亚砜为内标, 计算所得产率约为69%。这一结果与上述采用镁屑消耗量计算所得产率数据基本接近, 表明溴苯作为共引发剂, 可以有效促进氯苯与金属镁发生“格氏反应”。

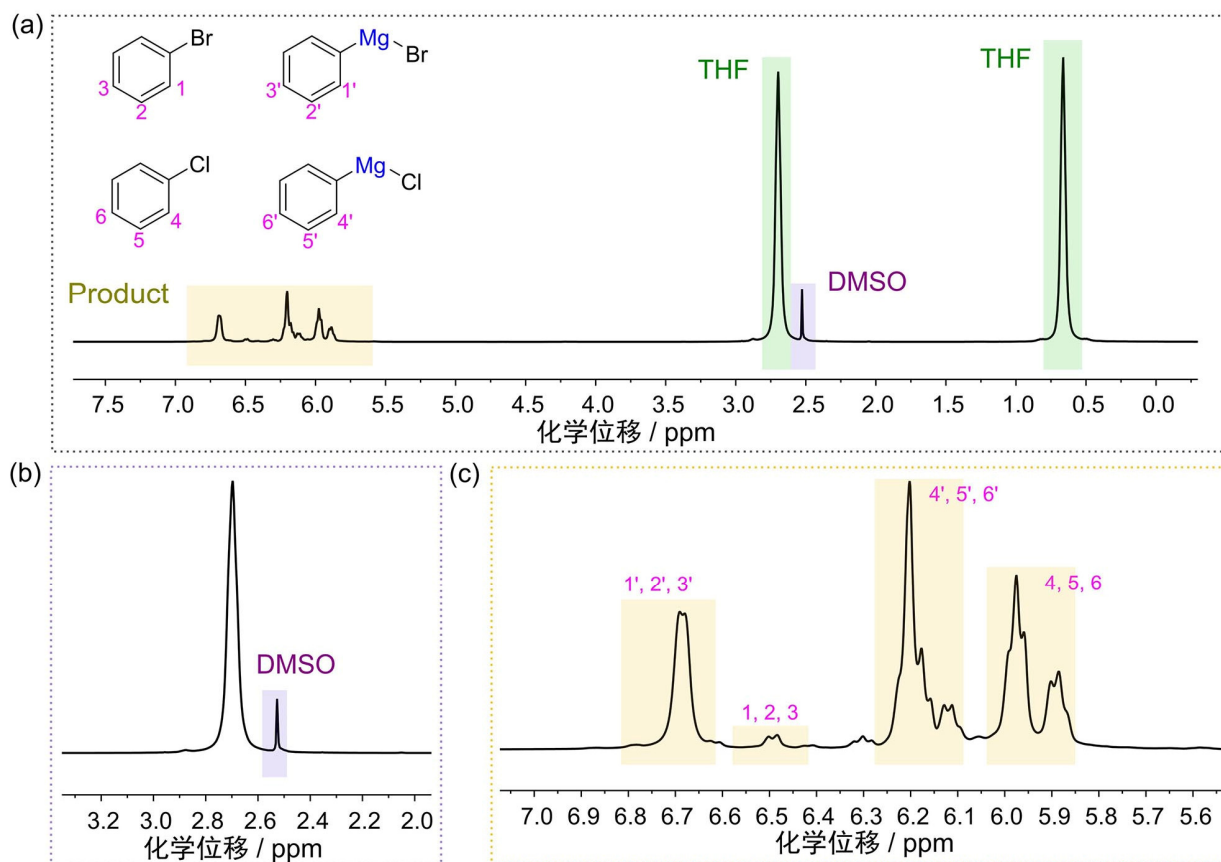


图3 (a) 苯基氯化镁反应液的核磁共振氢谱(溶剂: 氘代丙酮); (b) 外加内标二甲基亚砜(DMSO)的化学位移; (c) 反应物的局部放大图和产物核磁出峰归属

从分子结构出发, 氯苯和溴苯结构中的氯原子和溴原子均以 $sp^2$ 杂化的方式与苯环碳原子相连, 形成 $p-\pi$ 共轭体系。不同的是, 前者氯原子的 $3p$ 轨道, 与碳原子的 $2p$ 轨道共轭, 在能量匹配度上比溴原子的 $4p$ 轨道更接近, 轨道重叠度更高, 能形成化学稳定性更高的共价键。因此, 理论上氯苯分子结构中的碳氯键化学稳定性更好。为进一步证实上述推测, 我们采用FHI-aims软件, 计算氯苯和溴苯分子中的碳卤键均裂所需的能量, 结果如图4所示。具体理论计算过程可参考前期相关工作<sup>[16,17]</sup>。计算结果显示, 氯苯分子结构中, 碳-氯键键长为 $1.747 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ), 略小于溴苯分子中的碳-溴键( $1.912 \text{ \AA}$ )。气态条件下, 均裂生成苯基自由基和相应的卤素自由基, 氯苯体系所需能量显著高于溴苯体系( $469 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (氯苯) vs.  $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (溴苯))。

由上述结果可知, 氯苯分子结构中的碳-氯键较难断裂, 单独使用氯苯与金属镁反应, 很难生成目标化合物苯基氯化镁。向体系中加入少量溴苯, 使其先和金属镁反应生成苯基溴化镁, 再进攻氯苯中的碳-氯键使其断裂, 其可能的反应过程如图5所示<sup>[18]</sup>。其中, 处于碳-碳键之间的镁原子, 具有较高的反应活性, 其进攻氯苯的碳-氯键的反应活化能显著降低, 可以较快生成苯基氯化镁。

#### 4.2 三氯化铝含量对APC溶液性质的影响

如前所述, APC电解质溶液由苯基氯化镁和三氯化铝组成; 其中, 活性镁离子由苯基氯化镁提供, 三氯化铝作为路易斯酸, 可以调控镁离子的解离程度, 从而影响APC电解质溶液的基础理化性质<sup>[8,9,19]</sup>。为了系统考察三氯化铝的含量对APC溶液离子电导率的影响, 本工作制备了六种APC电解质溶液, 其室温下电导率测试结果如图6所示。不添加三氯化铝, 苯基氯化镁的四氢呋喃溶液室温离子电导率仅为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。随着三氯化铝含量增加, APC电解质溶液的离子电导率逐步提升。

例如，三氯化铝含量为50 mol% (vs. PhMgCl)的APC溶液，其室温离子电导率达到 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。添加与苯基氯化镁等摩尔量的三氯化铝，APC电解质溶液的离子电导率达到最大值( $3.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 25 °C)。

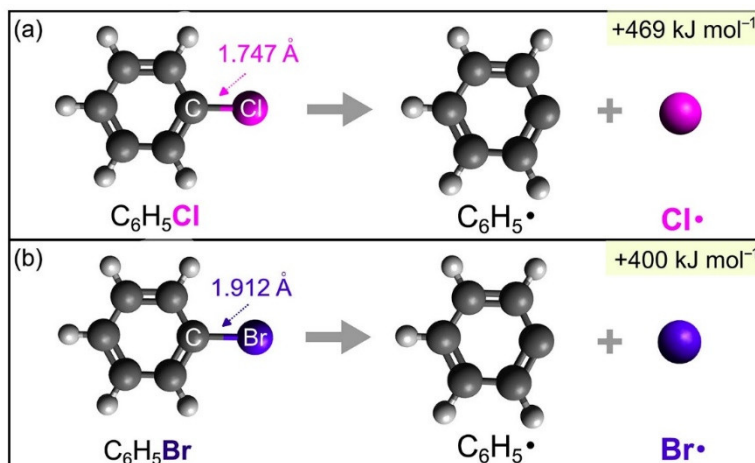


图4 氯苯(a)和溴苯(b)分子结构中碳卤键均裂所需能量

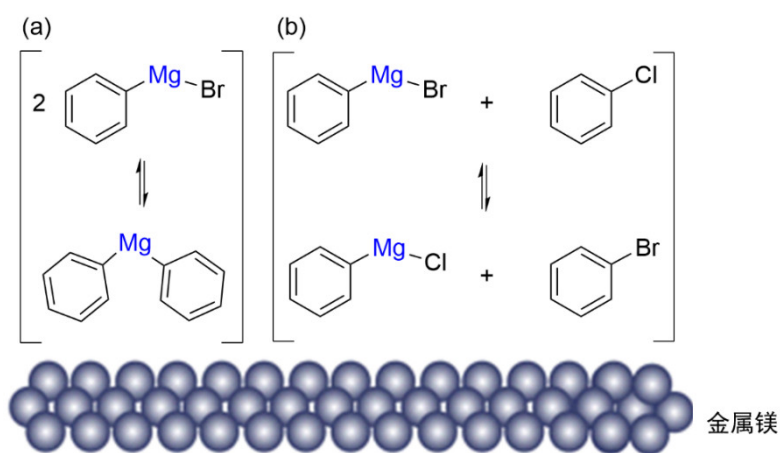


图5 采用溴苯为共引发剂合成苯基氯化镁的可能反应机理

(a) 溴苯与金属镁反应生成苯基溴化镁；(b) 苯基溴化镁引发氯苯进行“格氏反应”

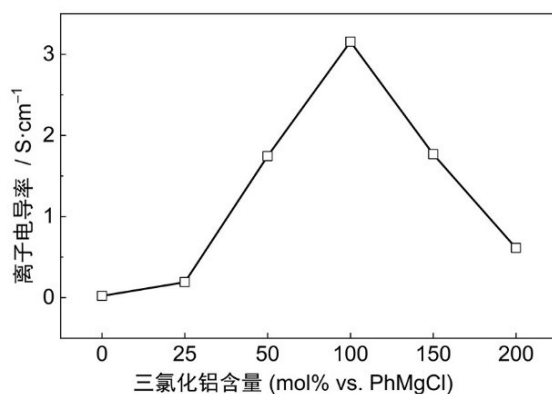


图6 APC电解质溶液的离子电导率随三氯化铝含量的变化关系

上述实验结果表明,适当增加三氯化铝的含量,可以有效提升APC电解质溶液的离子电导率。这可能与三氯化铝与苯基氯化镁反应,生成阳离子(如 $\text{MgCl}^+$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cl}_3^+$ )和阴离子(如 $\text{AlPh}_4^-$ ,  $\text{AlPh}_{(4-n)}\text{Cl}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3$ ))活性中间体有关(图7)<sup>[8,9,19]</sup>。所生成的活性中间体可以有效提升电解质溶液体系的导电离子浓度,从而提高电解质溶液的离子电导率。值得注意的是,随着三氯化铝含量进一步提升,APC溶液的离子电导率逐步下降。这可能与体系粘度上升和导电盐析出,导致离子迁移率和导电离子数目下降相关<sup>[8,9,19]</sup>。后续可以从格氏试剂的分子结构设计出发,调控烷基侧链结构促进碳-镁键的解离,从而提升APC溶液离子电导率。

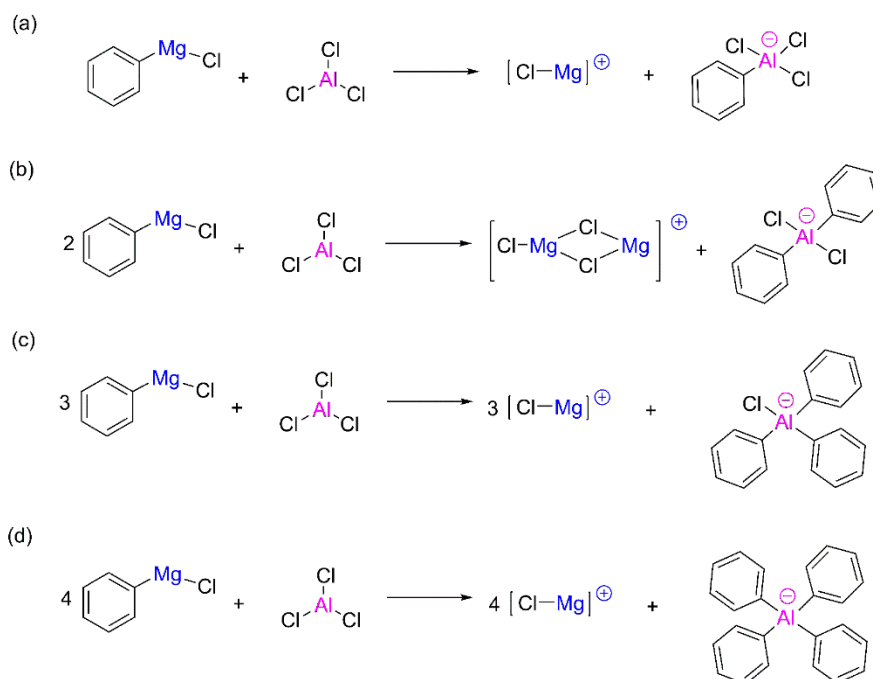


图7 APC电解质溶液中苯基氯化镁与三氯化铝反应生成具有离子导电能力的活性中间体

- (a) 苯基氯化镁与等摩尔量三氯化铝反应; (b) 两倍摩尔量苯基氯化镁与三氯化铝反应;  
(c) 三倍摩尔量苯基氯化镁与三氯化铝反应; (d) 四倍摩尔量苯基氯化镁与三氯化铝反应

### 4.3 镁硫原型电池性能

根据热力学数据计算,由金属镁负极和硫正极组成的原型电池,其理论开路电压为1.77 V<sup>[13]</sup>。实验测试结果表明,采用APC电解质溶液,单个镁硫原型电池的实际开路电压为1.50 V左右,显著低于理论值。一方面,实验采用的原型电池正负极之间的间距较大,不利于降低电池内阻;另一方面,金属镁负极表面存在不同程度的钝化膜,复合硫正极的电子和离子输运也偏离理想状态。总的来说,镁硫原型电池的内部极化较为严重,因而测试所得开路电位较低。

图8(a)和8(b)展示了镁硫电池理论充放电曲线<sup>[13]</sup>和所组装原型电池的充放电曲线。如图8(a)和8(b)所示,在放电过程中,镁硫原型电池的放电曲线与图8(a)中AB段接近,但曲线相对不平滑,出现波动,表明原型电池放电过程中存在一定程度的扰动。图8(c)和8(d)展示了两个镁硫原型电池串联组成的电池体系,驱动发光二极管工作的现场照片,以及该装置的工作电压随时间的变化关系。如图8(c)所示,测试过程中,发光二极管正常工作,明亮度较为稳定。同时,发光二极管两端电压保持较高的稳定性(约1.7 V)。这一实验结果显示,基于APC电解质溶液的镁硫原型电池,在实验条件下可以稳定放电。此外,在通风橱中放置两个星期后,该镁硫原型电池的开路电压变化较小,仍能正常工作,表明实验装置的气密性较高。总的来说,通过镁硫原型电池的放电测试,验证了APC电解

质溶液作为镁离子导体的有效性。此外,研究和开发与金属镁负极界面相容性良好,不易生成钝化层的新型电解质,是提升镁电池循环可逆性的重要途径之一。

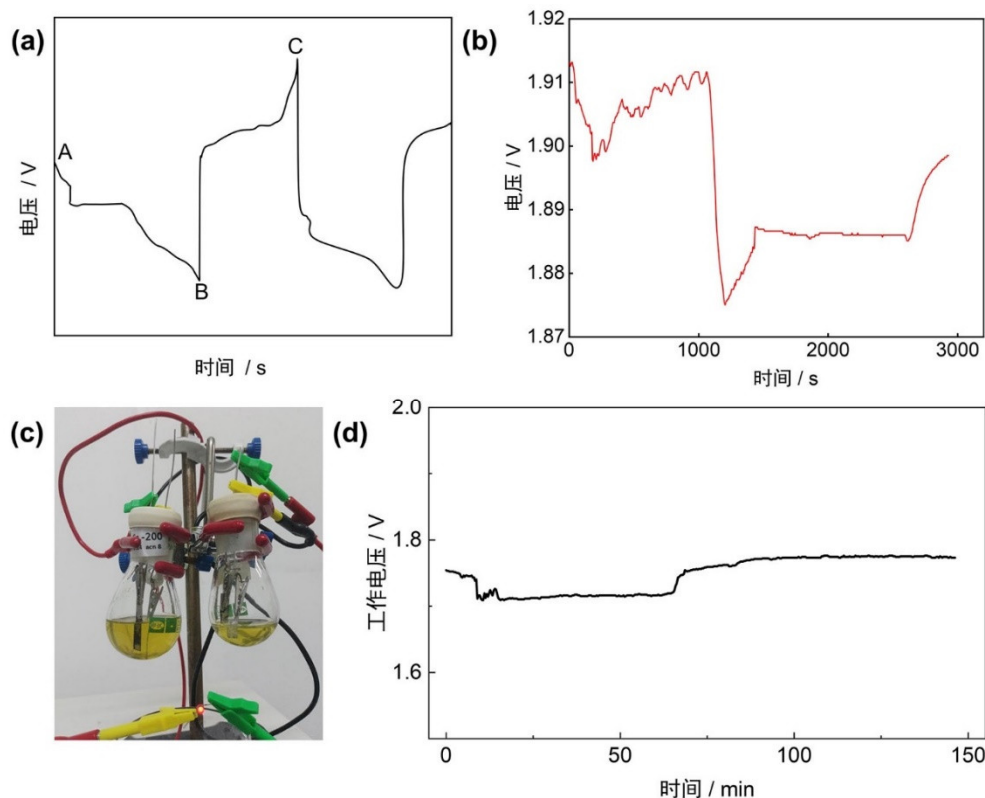


图8 (a) 理论电池充放电曲线(AB为放电过程,BC为充电过程); (b) 镁硫原型电池的充放电曲线;  
(c) 基于APC电解质溶液的镁硫原型电池的现场工作照片; (d) 串联电池装置的工作电压随放电时间的变化关系

针对实验教学特点,特作如下说明:(1) 相对传统的格氏反应实验,本实验使用了较高沸点的溶剂,可适当提高反应温度从而增大反应速率,同时也使安全性得到提高;(2) 对于“格氏试剂”合成的实验部分,采用不同的反应条件,可以产生不同的实验结果,有助于加深学生对反应机理的理解;(3) 将电池组装引入实验中,有其新颖性和趣味性,提高实验兴趣的同时,也帮助学生了解电池结构及理解电池工作机理;(4) 三氯化铝的含量会影响电解液的导电性能,与电解质溶液离子反应和溶剂性质相关,可作为探究性内容供学生思考。在教学中开展本实验,可根据学习要求和时间安排对实验内容进行调整。

## 5 结语

本工作将新型电化学储能体系镁电池与有机化学经典内容“格氏反应”相结合,以苯基氯化镁的合成作为切入点,深入理解“格氏反应”的原理以及如何提升该反应的安全性。同时,以基于“格氏试剂”的APC电解质溶液为依托,系统考察了苯基氯化镁与三氯化铝的作用机制,及其对电解质溶液离子电导率的影响。实验表明,在反应体系中加入溴苯作为共引发剂,可以降低反应活化能,有效提高苯基氯化镁的产率;适量添加三氯化铝,可以提高APC电解质溶液中导电离子的浓度,从而提升电解质的离子电导率。此外,基于APC溶液的镁硫原型电池,可以进行稳定放电,表明APC溶液作为镁离子导体的有效性。本工作不但可以加深有机化学基础知识的理解,而且可以为新型镁离子导体的设计提供有效支撑。

参 考 文 献

- [1] Zhang, Z. H.; Dong, S. M.; Cui, Z. L.; Du, A. B.; Li, G. C.; Cui, G. L. *Small Methods* **2018**, *2* (10), 1800020.
- [2] 丁波, 李明珠, 宋广生, 熊明文, 管秀龙. 精细化工, **2023**, *40* (8), 1667.
- [3] 龚跃法, 聂进, 刘承美. 基础化学实验. 有机与高分子化学实验分册. 北京: 高等教育出版社, 2021: 110–116.
- [4] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. 有机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 221–222.
- [5] 裴坚, 徐瑞秋, 裴伟伟, 邢其毅. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 263–267, 306–308, 457–459.
- [6] Gregory, T. D.; Hoffman, R. J.; Winterton, R. C. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (3), 775.
- [7] Zhang, H.; Qiao, L. X.; Armand, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (52), e202214054.
- [8] Mizrahi, O.; Amir, N.; Pollak, E.; Chusid, O.; Marks, V.; Gottlieb, H.; Larush, L.; Zinigrad, E.; Aurbach, D. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (2), A103.
- [9] 魏鹏麟, 陆舰, 李晓萍. 中国安全生产, **2014**, *9* (9), 56.
- [10] 梁冉, 张佳, 冯玉玲, 孙京国. 化学教育, **2015**, *36* (10), 25.
- [11] Tilstam, U.; Weinmann, H. *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6* (6), 906.
- [12] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 16–18, 515–517.
- [13] Luo, T. T.; Wang, Y.; Elander, B.; Goldstein, M.; Yu, M.; Wilkes, J.; Fahrenbruch, M.; Lee, J.; Li, T.; Bao, J. L.; *et al.* *Adv. Mater.* **2023**, in press. doi: 10.1002/adma.202306239
- [14] 池圣贤, 金炼铁, 姜振华. 化工新型材料, **2016**, *44* (4), 88.
- [15] 张恒, 幸志荣, 刘冬, 周志彬, 冯文芳. 大学化学, **2023**, *38* (2), 177.
- [16] Zhang, H.; Arcelus, O.; Carrasco, J. *Electrochim. Acta* **2018**, *280*, 290.
- [17] Wang, X. X.; Song, Z. Y.; Wu, H.; Nie, J.; Feng, W. F.; Yu, H. L.; Huang, X. J.; Armand, M.; Zhou, Z. B.; Zhang, H. *ChemElectroChem.* **2022**, *9* (4), e202101590.
- [18] Peltzer, R. M.; Eisenstein, O.; Nova, A.; Cascella, M. *Phys. Chem. B* **2017**, *121* (16), 4226.
- [19] Zhang, H.; Qiao, L. X.; Kühnle, H.; Figgemeier, E.; Armand, M.; Eshetu, G. G. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 11.