

镁二次电池将成为未来新能源首选

2016-06-28 张文毓 中国有色金属报

镁电池满足了人们对于开发高性能、低成本、安全环保的大型充电电池的需求。目前镁二次电池的研究还处于初步阶段，离实际应用还有一段距离。随着对镁二次电池研究的不断深入，镁二次电池有可能成为大型设备的新能源。

	镁电池	铅酸电池	镍镉电池	镉镍电池	锂离子电池
负极	Mg	Pb	Ca	MH (LaNi ₅ H ₆)	LiC ₆
正极	MnO ₂	PbO ₂	Ni(OOH)	Ni(OOH)	Li _{0.5} CoO ₂
电解质	Mg(AlCl ₂ ·BuEt) ₂ in THF	含水 H ₂ SO ₄	含水 KOH	含水 KOH	LiPF ₆ (惰性质子有机溶剂)
比能量(理论)/(Wh/kg)	138	170	230	230	410
比能量(实际)/(Wh/kg)	> 60	30~40	40~60	40~60	120~150
工作电压/V	1.3~1.0	2.0~1.8	1.2~1.0	1.2~1.0	4.0~3.0
工作温度/℃	-20~80	-20~50	-40~45	-20~40	-30~80
相对毒性	低	高	高	一般	一般
安全性	高	高	高	高	一般
估价	低	一般	一般	一般~高	高

能源是人类生存和发展的重要基础，为了节约能源，动力电气化是必然趋势。作为车辆燃油替代能源的化学电源，既有发展的良好机遇，又存在着巨大的挑战。

人们开始注意到在元素周期表上与锂处于对角线位置的镁，二者具有类似的物理、化学性质，镁蕴藏丰富、价格低廉、电极电位较低、能量密度高、安全无污染并且加工处理较锂方便，被认为是又一有发展前景的电池负极材料。

镁二次电池是近年来能源科学领域极富潜力的一种新型二次电池,加上镁的价格低廉,对环境无污染,容易操作,镁二次电池被认为是有望用于大型设备的绿色可充电电池。本文作者张文毓主要介绍了镁作为电池材料的优势,以及镁二次电池的现状与应用,包括作为电解质溶液、正极材料及负极材料。

镁二次电池材料研究现状

镁二次电池是近年来发展起来的一种极具潜力的新型可充电电池。镁二次电池的工作原理与锂离子二次电池原理相同,组成镁二次电池的核心是 Mg 阳极、电解质溶液及能嵌入 Mg^{2+} 的正极材料。镁二次电池以 Mg 为负极,要求 Mg/Mg^{2+} 电化学可逆地进行沉积/溶解。由于 Mg 较活泼,只适宜在有机非质子极性溶剂中进行该反应。

镁二次电池由于其安全和价格因素在大负荷用途方面具有潜在优势,因此,被认为是有望适用于电动汽车的一种新型绿色电池。同时,也是继一次电池以后,

参照锂离子电池原理提出的新电池，被称为是具有良好的发展前景的新型可充电池。

2000 年，Aurbach 等人研制出了较完整的镁二次电池体系，使镁二次电池的研究得到了突破性的进展。目前，镁二次电池的研究重点放在寻找适合的电解液体系以及能够进行可逆脱嵌的正极材料方面，而对于负极材料的研究报道相对较少，一般是采用金属镁作为负极。与锂电池相似，金属镁作为负极材料，可能存在的问题是：在长期循环过程中，容易在电极表面形成镁枝晶，导致电池性能变差，甚至造成短路。

由于镁电池的研究还处于初级阶段，对电极材料及电解质材料合成及其电化学性能的研究都不够完善。镁二次电池具有廉价、安全、环境友好等优点，与铅酸和镍镉电池相比可以提供很高的能量密度，但是，镁二次电池的发展受到了两方面的阻碍：一方面，由于镁的电化学活性，镁在绝大部分溶液中都会生成表面钝化膜，二价镁离子难以通过这种钝化层，使镁难以溶解和沉积，从而限制了其电化学活性；另一方面，二价镁离子电荷密度大，溶剂化作用强，较难插入到许多基质中。

目前人们对镁二次电池的研究还处于初级阶段，所开发的正极嵌入材料还比较少，而且大部分循环性能不佳。在电解液方面，仍面临如何提高电导率和稳定性的问题。因此寻找合适的电解质电解液体系和正极材料是镁二次电池研究的关键。

镁正极材料

理想的二次镁电池的正极材料，具有高比能量、高电极电位、良好的充放电反应可逆性、较高的电子导电性、资源丰富、价格低廉，以及在电解液中好的化学稳定性且溶解度低(自放电低)等特性。对二次镁电池来说，正极可嵌入材料大都为无机过渡金属化合物，集中为氧化物、硫化物、硼化物、聚阴离子化合物以及含硫导电材料等。

镁主要在正极材料中进行嵌入和脱嵌，目前正极材料的主要研究方向是找出能使镁离子进行可逆的插入与脱嵌，并能在电解液中稳定存在的材料。正极材料的选

择一般集中在无机过渡金属氧化物、硫化物、硼化物、磷酸盐以及其它化合物上面。

首次组装并研究二次镁电池的 Gregory 等人使用了 Co_3O_4 作为正极材料，发现大部分的氧化物和硫化物不能用于镁二次电池，而只有 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 、 RuO_2 、 ZrS_2 等有可能用于镁二次电池。

2008 年，努丽燕娜课题组采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Mg}_{1.03}\text{Mn}_{0.97}\text{SiO}_4$ 正极材料，由于其导电性能差，该材料在 $0.25\text{mol/LMg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液中表现出了相对较低的可逆比容量，而采用了改性溶胶-凝胶同时碳包覆的方法后，得到了高达 224mAh/g 的放电比容量。高的放电比容量与好的循环性能使该材料成为了颇具潜力的镁二次电池正极材料。

相比于应用比较广泛的锂离子电池，镁二次电池的研究还较为有限。阻碍镁二次电池发展的因素主要有两点。其一，正极材料的限制。 Mg^{2+} 电荷密度大，相较于 Li^{+} 更易溶剂化，因此 Mg^{2+} 的嵌入以及在正极材料之中的移动更为困难。其二，电解液限制。在绝大多数电解液中，镁在表面形成致密的钝化膜，使

得 Mg^{2+} 不能通过。因此，寻找适于镁嵌入、并在其中移动的正极材料和能够使镁可逆沉积 - 溶出的电解液是研究的关键。

镁负极材料

在镁电池工作过程中，镁离子在负极材料表面进行可逆的沉积和溶解。镁容易在表面形成一层比较致密的钝化膜，镁离子很难通过，影响了镁的溶解/沉积。另外，在多次循环后，镁表面易形成镁枝晶，使电池性能变差，甚至造成电池短路。

镁二次电池的负极材料要求镁离子能进行可逆的沉积与溶解。目前，镁二次电池研究集中在正极材料和电解液方面，而一般采用纯镁作为负极材料，有关其它负极材料的报道相对较少。负极的钝化、枝晶等问题在一定程度上影响了电池的性能，因此在正极材料和电解液性能得到一定改善的基础上，研究并开发出新的负极材料，是得到稳定、高性能镁二次电池体系的重要途径。

目前，负极材料主要有金属镁、镁合金、有机聚合物和无机嵌入材料(层状结构的石墨、乙炔黑、微珠碳、石油焦、碳纤维等嵌入材料)。

镁二次电池的负极材料要求镁离子能进行可逆的沉积与溶解，其沉积-溶解的电极电位较低。由于 Mg 比较活泼，容易与水和大气杂质进行反应，在表面会形成一层钝化膜。锂的这种覆盖层疏松易于锂离子通过，而且有利于锂金属的稳定，但是镁的钝化层致密，镁离子不易通过，使镁在电解液中的可逆溶解与沉淀变得困难。目前，镁二次电池研究集中在正极材料和电解液方面，一般采用纯镁作为负极材料，有关其它负极材料的研究报道相对较少。

镁二次电池材料的应用

目前，Aurbach 等装配了实验性的“钮扣”可充镁电池，阴极容量可达 100mA/g。在 0.1 ~ 1mA/cm² 的放电率、放电深度 100%，并且温度范围 -20 ~ 80°C 的超过 2000 次充放电循环，阴极容量衰减小于 15%。同时还要注意到，镁电池的设计不是为了与能量密度上为小尺度应用(如便携式电子仪器)的锂电池竞争，而是应用在锂电池(由于其安全性和相对高的价格)无法代替的大负荷用途方面。

随着现代社会对于环境友好、价格低廉的大负荷能源需求的增加，与有不良环境影响的铅酸、镍镉电池相比可充“绿色”镁电池的长期循环稳定性显示出其独特的优势。镁电池中活性物质的利用率非常高，阴极大于 90%，阳极接近 100%，阴极中被动添加剂比例也很低(小于 5%)，电解质溶液量很小且并不参与电池反应。可以预计，采用好的工艺技术，可以获得大尺寸、能量密度大于 60Wh/kg 的可充 Mg/Mg_xMo₃S₄ 电池。

高性能、低成本、无毒害等特点使得镁二次电池具有极好的应用前景和发展空间。现在镁二次电池从理论上和技术上是可行的，但其研发工作尚不尽如人意，许多研究仍待重大突破。锂离子电池的研究成果为镁二次电池的研究提供了借鉴和基础，但是镁二次电池也需要另辟蹊径。

组装镁二次电池从理论上和技术上是可行的。该类电池所拥有的诸多优点，特别是有望用于电动汽车，是现有所有电池不可取代的。但是目前国际上研究很少，我国在这方面的研究工作尚未开展。目前存在的主要问题是，能用于 Mg/Mg²⁺ 可逆电沉积的电解质仅有需无水环境的格林盐及其衍生物，而 Mg 也需无水条

件，所用溶剂也易吸水。这给研究和开发带来很大困难。今后的研究应主要集中在寻找较优越的电解质及合成出更优良的“嵌入”正极材料，如改良 Mo_3S_4 和寻找氧化物类正极材料。从微观和宏观上研究负极、正极过程，最终组装出实用的电池。

镁电池满足了人们对于开发高性能、低成本、安全环保的大型充电电池的需求。目前镁二次电池的研究还处于初步阶段，离实际应用还有一段距离。随着对镁二次电池研究的不断深入，镁二次电池有可能成为大型设备的新能源。