

鎂二次電池將成為未來新能源首選

2016-06-28 張文毓 中國有色金屬報

鎂電池滿足了人們對於開發高性能、低成本、安全環保的大型充電電池的需求。目前鎂二次電池的研究還處於初步階段，離實際應用還有一段距離。隨著對鎂二次電池研究的不斷深入，鎂二次電池有可能成為大型設備的新能源。

	鎂電池	鉛酸電池	鐵錳電池	鎳氫電池	鋰離子電池
負極	Mg	Pb	Ca	MH (LaNi ₅ H ₆)	LiC ₆
正極	MnO ₂	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	Li ₂ CoO ₂
電解液	Mg(AlCl ₂ ·6Et ₂) ₂ in THF	含水 H ₂ SO ₄	含水 KOH	含水 KOH	LiPF ₆ (惰性質子有機溶劑)
比能量(理論)/(Wh/kg)	138	170	220	220	410
比能量(實際)/(Wh/kg)	> 60	30~40	40~60	40~60	120~150
工作電壓/V	1.3~1.0	2.0~1.8	1.2~1.0	1.2~1.0	4.0~3.0
工作溫度/℃	-20~80	-20~50	-40~45	-20~40	-30~80
相對毒性	低	高	高	一般	一般
安全性	高	高	高	一般	一般
估價	低	一般	一般	一般~高	高

能源是人類生存和發展的重要基礎，為了節約能源，動力電氣化是必然趨勢。作為車輛燃油替代能源的化學電源，既有發展的良好機遇，又存在著巨大的挑戰。

人們開始注意到在元素週期表上與鋰處於對角線位置的鎂，二者具有類似的物理、化學性質，鎂蘊藏豐富、價格低廉、電極電位較低、能量密度高、安全無污染並且加工處理較鋰方便，被認為是又一有發展前景的電池負極材料。

鎂二次電池是近年來能源科學領域極富潛力的一種新型二次電池，加上鎂的價格低廉，對環境無污染，容易操作，鎂二次電池被認為是有望用於大型設備的綠色可充電電池。本文作者張文毓主要介紹了鎂作為電池材料的優勢，以及鎂二次電池的現狀與應用，包括作為電解質溶液、正極材料及負極材料。

鎂二次電池材料研究現狀

鎂二次電池是近年來發展起來的一種極具潛力的新型可充電池。鎂二次電池的工作原理與鋰離子二次電池原理相同，組成鎂二次電池的核心是 Mg 陽極、電解質溶液及能嵌入 Mg^{2+} 的正極材料。鎂二次電池以 Mg 為負極，要求 Mg/Mg²⁺ 電化學可逆地進行沉積/溶解。由於 Mg 較活潑，只適宜在有機非質子極性溶劑中進行該反應。

鎂二次電池由於其安全和價格因素在大負荷用途方面具有潛在優勢，因此，被認為是有望適用於電動汽車的一種新型綠色電池。同時，也是繼一次電池以後，參照鋰離子電池原理提出的新電池，被稱為是具有良好發展前景的新型可充電池。

2000 年，Aurbach 等人研製出了較完整的鎂二次電池體系，使鎂二次電池的研究得到了突破性的進展。目前，鎂二次電池的研究重點放在尋找適合的電解液體系以及能夠進行可逆脫嵌的正極材料方面，而對於負極材料的研究報導相對較少，一般是採用金屬鎂作為負極。與鋰電池相似，金屬鎂作為負極材料，可能存在的問題是：在長期迴圈過程中，容易在電極表面形成鎂枝晶，導致電池性能變差，甚至造成短路。

由於鎂電池的研究還處於初級階段，對電極材料及電解質材料合成及其電化學性能的研究都不夠完善。鎂二次電池具有廉價、安全、環境友好等優點，與鉛酸和鎳鎘電池相比可以提供很高的能量密度，但是，鎂二次電池的發展受到了兩方面的阻礙：一方面，由於鎂的電化學活性，鎂在絕大部分溶液中都會生成表面鈍化膜，二價鎂離子難以通過這種鈍化層，使鎂難以溶解和沉積，從而限制了其電化學活性；另一方面，二價鎂離子電荷密度大，溶劑化作用強，較難插入到許多基質中。

目前人們對鎂二次電池的研究還處於初級階段，所開發的正極嵌入材料還比較少，而且大部分迴圈性能不佳。在電解液方面，仍面臨如何提高電導率和穩定性的問題。因此尋找合適的電解質電解液體系和正極材料是鎂二次電池研究的關鍵。

鎂正極材料

理想的二次鎂電池的正極材料，具有高比能量、高電極電位、良好的充放電反應可逆性、較高的電子導電性、資源豐富、價格低廉，以及在電解液中好的化學穩定性且溶解度低(自放電低)等特性。對二次鎂電池來說，正極可嵌入材料大都為無機過渡金屬化合物，集中為氧化物、硫化物、硼化物、聚陰離子化合物以及含硫導電材料等。

鎂主要在正極材料中進行嵌入和脫嵌，目前正極材料的主要研究方向是找出能使鎂離子進行可逆的插入與脫嵌，並能在電解液中穩定存在的材料。正極材料的選

擇一般集中在無機過渡金屬氧化物、硫化物、硼化物、磷酸鹽以及其它化合物上面。

首次組裝並研究二次鎂電池的 Gregory 等人使用了 Co_3O_4 作為正極材料，發現大部分的氧化物和硫化物不能用於鎂二次電池，而只有 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 、 RuO_2 、 ZrS_2 等有可能用於鎂二次電池。

2008 年，努麗燕娜課題組採用溶膠-凝膠法合成了 $\text{Mg}_{1.03}\text{Mn}_{0.97}\text{SiO}_4$ 正極材料，由於其導電性能差，該材料在 $0.25\text{mol/LMg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液中表現出了相對較低的可逆比容量，而採用了改性溶膠-凝膠同時碳包覆的方法後，得到了高達 224mAh/g 的放電比容量。高的放電比容量與好的迴圈性能使該材料成為了頗具潛力的鎂二次電池正極材料。

相比于應用比較廣泛的鋰離子電池，鎂二次電池的研究還較為有限。阻礙鎂二次電池發展的因素主要有兩點。其一，正極材料的限制。 Mg^{2+} 電荷密度大，相比于 Li^{+} 更易溶劑化，因此 Mg^{2+} 的嵌入以及在正極材料之中的移動更為困難。其二，電解液限制。在絕大多數電解液中，鎂在表面形成緻密的鈍化膜，使得 Mg^{2+} 不能通過。因此，尋找適於鎂嵌入、並在其中移動的正極材料和能夠使鎂可逆沉積－溶出的電解液是研究的關鍵。

鎂負極材料

在鎂電池工作過程中，鎂離子在負極材料表面進行可逆的沉積和溶解。鎂容易在表面形成一層比較緻密的鈍化膜，鎂離子很難通過，影響了鎂的溶解/沉積。另外，在多次迴圈後，鎂表面易形成鎂枝晶，使電池性能變差，甚至造成電池短路。

鎂二次電池的負極材料要求鎂離子能進行可逆的沉積與溶解。目前，鎂二次電池研究集中在正極材料和電解液方面，而一般採用純鎂作為負極材料，有關其它負極材料的報導相對較少。負極的鈍化、枝晶等問題在一定程度上影響了電池的性能，因此在正極材料和電解液性能得到一定改善的基礎上，研究並開發出新的負極材料，是得到穩定、高性能鎂二次電池體系的重要途徑。

目前，負極材料主要有金屬鎂、鎂合金、有機聚合物和無機嵌入材料(層狀結構的石墨、乙炔黑、微珠碳、石油焦、碳纖維等嵌入材料)。

鎂二次電池的負極材料要求鎂離子能進行可逆的沉積與溶解，其沉積-溶解的電極電位較低。由於 **Mg** 比較活潑，容易與水和大氣雜質進行反應，在表面會形成一層鈍化膜。鎂的這種覆蓋層疏鬆易於鎂離子通過，而且有利於鎂金屬的穩定，但是鎂的鈍化層緻密，鎂離子不易通過，使鎂在電解液中的可逆溶解與沉澱變得困難。目前，鎂二次電池研究集中在正極材料和電解液方面，一般採用純鎂作為負極材料，有關其它負極材料的研究報導相對較少。

鎂二次電池材料的應用

目前，Aurbach 等裝配了實驗性的“鈕扣”可充鎂電池，陰極容量可達 100mA/g。在 0.1~1mA/cm² 的放電率、放電深度 100%，並且溫度範圍-20~80°C 的超過 2000 次充放電迴圈，陰極容量衰减小於 15%。同時還要注意到，鎂電池的設計不是為了與能量密度上為小尺度應用(如可攜式電子儀器)的鋰電池競爭，而是應用在鋰電池(由於其安全問題和相對高的價格)無法代替的大負荷用途方面。

隨著現代社會對於環境友好、價格低廉的大負荷能源需求的增加，與有不良環境影響的鉛酸、鎳鎘電池相比可充“綠色”鎂電池的長期迴圈穩定性顯示出其獨特的優勢。鎂電池中活性物質的利用率非常高，陰極大於 90%，陽極接近 100%，陰極中被動添加劑比例也很低(小於 5%)，電解質溶液量很小且並不參與電池反應。可以預計，採用好的工藝技術，可以獲得大尺寸、能量密度大於 60Wh/kg 的可充 Mg/MgxMo₃S₄ 電池。

高性能、低成本、無毒害等特點使得鎂二次電池具有極好的應用前景和發展空間。現在鎂二次電池從理論上和技術上是可行的，但其研發工作尚不盡如人意，許多研究仍待重大突破。鋰離子電池的研究成果為鎂二次電池的研究提供了借鑒和基礎，但是鎂二次電池也需要另闢蹊徑。

組裝鎂二次電池從理論上和技術上是可行的。該類電池所擁有的諸多優點，特別是有望用於電動汽車，是現有所有電池不可取代的。但是目前國際上研究很少，我國在這方面的研究工作尚未開展。目前存在的主要問題是，能用於 Mg/Mg^{2+} 可逆電沉積的電解質僅有需無水環境的格林鹽及其衍生物，而 Mg 也需無水條件，所用溶劑也易吸水。這給研究和開發帶來很大困難。今後的研究應主要集中在尋找較優越的電解質及合成出更優良的“嵌入”正極材料，如改良 Mo_3S_4 和尋找氧化物類正極材料。從微觀和宏觀上研究負極、正極過程，最終組裝出實用的電池。

鎂電池滿足了人們對於開發高性能、低成本、安全環保的大型充電電池的需求。目前鎂二次電池的研究還處於初步階段，離實際應用還有一段距離。隨著對鎂二次電池研究的不斷深入，鎂二次電池有可能成為大型設備的新能源。