

镁二次电池研究评述

张海朗 王文继

(福州大学化学系, 福州 350002)

摘要: 镁二次电池是有望用于电动汽车的“绿色”蓄电池, 比锂离子二次电池具有更多优点。组成镁二次电池的核心是镁电极、电解质溶液及能嵌入 Mg^{2+} 的正极材料。能用于镁二次电池的电解质溶液仅有 $RMgX$ 衍生物的醚溶液; 在可选的 Co_3O_4 、 V_2O_5 和 Mo_3O_4 正极材料中 Mo_3O_4 最好。镁负极由复杂的吸收过程控制, 被吸收的组分主要取决于所用电解质。镁电极的循环效率由镁沉积的形态决定。指出改进电解质溶液如用混合溶剂、混合电解质和支持电解质及增大阴离子等, 改进正极如掺杂, 可改进镁二次电池的性能。

关键词: 镁二次电池; 电极; 嵌入; 电解质溶液; 非水溶剂

中图分类号: TM911.14

文献标识码: A

Review on rechargeable magnesium battery

ZHANG Hai-lang, WANG Wen-ji

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Secondary magnesium battery is a green battery which is expected to be applied in electric vehicles. It has more advantages than lithium ion battery. The main components of a secondary magnesium battery are Mg anode, electrolyte solutions and Mg^{2+} intercalation cathode materials. To our present knowledge, only the solutions of derivatives of Grignard reagent $RMgX$ in ether could be employed as the electrolyte. Among that few intercalation positive materials of Co_3O_4 , V_2O_5 and Mo_3O_4 , Mo_3O_4 is the best. The electrochemistry of Mg anode is controlled by the complicated absorption processes, and the nature of adsorbed species depends primarily on the electrolyte used. The cycling efficiency of Mg electrodes is determined by the morphology of the Mg deposits. By improving the electrolyte, e. g. with mixed solvent, mixed electrolyte and supporting electrolyte used, and increasing the size of anion, or by improving the intercalation cathode with doping, the performance of rechargeable magnesium battery could be made better.

Key words: rechargeable magnesium battery; magnesium anode; cathode; intercalation; electrolyte solution; nonaqueous solvent

现在使用的二次电池主要是 Ni-Cd、Pb 酸、Ni-MH 及锂离子蓄电池, 前两种电池的明显缺点是含有害元素 Cd 和 Pb, 严重污染环境。锂离子二次电池是近年来的应用和研究热点, 由于 Li 特别活泼, 锂二次电池用于大容量储电时, 会遇到安全问题。随着人们对电动汽车的渴求, 就迫切需要廉价、环境友好及大容量的二次电池的开发与应用。Aurbach 等人的研究成果说明, 二次镁电池能胜此任^[1,2]。

据对角线规则, Mg 与 Li 有许多相似性质。此外, Mg 的储量, 价格比 Li 低得多(是 Li 的 1/24),

Mg 及其几乎所有的化合物无毒或低毒; Mg 不如 Li 活泼, 故易操作、加工和处理; Mg/Mg^{2+} 之电势虽无 Li/Li^+ 的负, 但也相当可观, 对标准氢电极为 $-2.375 V$; 镁二次电池的理论容量很大(为 $2\ 205 A \cdot h/kg$), 熔点高($649^\circ C$)。可见, 开发实用的二次镁电池的意义重大。

迄今公开报道完整装配测试镁二次电池的仅有两例^[1,3], 也相应申请了专利^[4,5]。之所以镁二次电池的研究如此少且刚起步, 主要是因为 Mg 表面易生成钝化膜(其不传导 Mg^{2+}), 能用于 Mg/Mg^{2+} 沉

收稿日期: 2002-07-25

作者简介: 张海朗, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 在站博士后, 现主要从事电动汽车用蓄电池(锂离子电池、镁二次电池及燃料电池等)的研究, 电话: 0591-3733947, E-mail: zhl8868@hotmail.com。

积/溶解的电解质很少^[6]。另外,能可逆快速嵌入 Mg^{2+} 的正极材料很少。组成镁二次电池的核心是 Mg 负极、电解质溶液及能嵌入 Mg^{2+} 的正极材料。笔者对迄今为止与这些方面有关的研究予以系统评述,为今后该领域的研究提供启示和参考。

1 镁负极

二次镁电池以 Mg 为负极,要求 Mg/Mg^{2+} 电化学可逆进行沉积/溶解。由于 Mg 较活泼,显然水溶液应排除在外,而有机质子溶剂也不适用,故只有在有机非质子极性溶剂中进行该反应。早在 1917 年,就有研究注意到格林试剂 $RMgX$ (R 为烷基, X 为 Cl 或 Br) 的乙醚溶液具有导电性^[7]。接着, Gaddum 和 Fench^[8] 对一些格林试剂进行电解研究,发现格林试剂的乙醚溶液是可以电解的,得到了 Mg 沉积,同时在另一电极上析出了卤化镁等。

Brenner^[9] 比较了 Mg、Al、Be 及 Ti 等金属从有机溶剂中的电沉积,认为选择电沉积的溶液时,电导不是充足的条件;溶质与溶剂的化学性质较重要,而不是溶剂的介电常数及溶质的晶体结构。溶质与溶剂间应形成“松散”的离子络合物。用于这些金属电沉积的溶质应是氯化物、氢化物、硼氢化物和有机金属化合物。往往单一的溶质不好,而两种混合物的较好。

Connor 等人^[10] 对 Mg 及其合金在有机溶液中的电沉积进行了深入研究。在常规镁盐的常用有机溶剂中(如吡啶、乙腈、乙醚等)不可能电沉积 Mg;惟一能电沉积的格林试剂溶液的寿命较短。部分原因是镁负极不能溶解。格林试剂电解液的电导在加入 $Mg(AlH_4)_2$ 醚合物后提高,所得沉积比通常电解液所得沉积更具延展性和更致密;但不及 $MgBr_2-LiBH_4$ 电解液中的反射性、紧密性和金属性。后来 Peled^[11] 又研究了 Mg 及其他碱金属、碱土金属在非水电池系统(NAB)中的行为,认为在 NAB 中碱金属、碱土金属上总是覆盖 0.5~2.5 nm 厚的膜(一旦与溶液接触即形成)。Mg 上的表面膜不利于传导 Mg^{2+} 。

Brown 和 Mcuntyre^[12] 研究了 Mg 在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈(AN)、碳酸丙烯酯(PC)中的溶解动力学,发现 PC 最差,AN、PC 存在时引起还原反应,故多用 DMF 作溶剂。Mg 作为非水电化学的负极仍受限制。Genders 和 Pletcher^[13] 发现在仅含简单 Mg^{2+} 基团的四氢呋喃(THF)或 PC 中, Mg 不沉积。当含有高浓度格林试剂时, Mg 沉积确实发生,可能

是由于有机镁基团催化还原 $MgBr_2$ 的缘故。加入到格林试剂中的 $MgBr_2$ 阻止 Li 的沉积与溶解,但提高了 Mg 的沉积速率。

Gregory 等人^[3] 首次报道了有关完整二次镁电池的研究,发现仅在有机镁化合物的醚和叔胺溶液中才能使 Mg 沉积/溶解,且其中很多在过渡金属氧化物、硫化物存在时不稳定。已发现从烷基镁与有机硼的复合物的乙醚溶液中可得到很好的 Mg 沉积,尽管有时有 B 共沉积。其研究证实,加入 $AlCl_3$ (比有机硼便宜得多,毒性也小得多)于格林溶液中,则可使 Mg 沉积/溶解在高电流效率下进行,并得到 99.99% 以上的明亮 Mg 晶体沉积。

Mayer^[14] 对 Mg 及 Mg-Al 合金从有机金属电解质中的电沉积进行了研究。在电解格林试剂的乙醚溶液时,连续加入卤化烃可以溶解海绵状 Mg 而不破坏致密的 Mg 沉积;所用溶液为三烷基铝/KF 络合物、烷基镁的芳香烃溶液;得到了理想的电沉积 Mg 和 Mg-Al 合金;烷基铝还有增加溶液电导之功效。

Liebenow^[15] 研究了 $EtMgBr$ 的四氢呋喃溶液中电沉积 Mg 的可逆性,考虑到沉积物的形态和溶解率, Mg 沉积在 Au 和 Ag 基质上有较好的电化学反应。但仍有许多问题,如所选电解质未经优化或未与完整电池匹配, $EtMgBr$ 的四氢呋喃溶液电导低、氧化稳定性不足以及与可逆嵌入正极的匹配性差等。

Lu 等人^[16] 研究了 Mg 电极在极性非质子溶剂的电解质溶液中的电化学反应,认为 Mg 电极电化学反应由其表面膜控制,表面膜主要由活泼的 Mg 与空气中成分、溶剂(如 PC、AN 及 ClO_4^- 、 BF_4^- 等阴离子)形成。

Aurbach 等人^[17] 对 Mg 电沉积进行了多方位测试与研究,认为 Mg 负极由复杂的吸收过程控制。被吸收组分因溶液不同而不同,主要取决于所用电解质; Mg 电极的循环效率由 Mg 沉积的形态决定。在所有被研究溶液中,最初 Mg 沉积是有孔的;随着沉积过程的继续, Mg 沉积变得紧密和晶体化。在 $BuMgCl$ 和 $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ 的四氢呋喃溶液中,因无 Mg 的腐蚀,故可假定控制 Mg 沉积/溶解可逆性的主要因素是沉积在表面上的 Mg 结晶的粘着性和聚合性。

综上所述,有关镁电沉积的研究较多,历史也很长,主要是基于 Mg 的电镀和电铸的重要性,但至今未工业化。由于 Mg 上极易形成不传导 Mg^{2+} 的钝化膜,很难找到适合于二次镁电池的镁负极的条件。

至今仍局限于以醚(主要是乙醚和四氢呋喃)为溶剂、格林盐及其衍生物为电解质的溶液。在二次镁电池中又不能直接用格林盐 RMgX , 而是把 R 和 X 取代为大的阴离子。

2 正极材料

相对于镁负极,人们对用于二次镁电池正极的“嵌入”材料的研究要多些。 Mg^{2+} 比 Li^+ 的嵌入更困难,因 Mg^{2+} 电荷密度大,往往以溶剂化形式插入,且 Mg^{2+} 在“嵌入”材料中的移动也较困难。这就为找到理想的镁电池正极“嵌入”材料增加了较大的困难。

Chevrel 等人^[18]较早报道了 Mg^{2+} “嵌入”材料,其制备形式为 $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ 的新型三元相硫化物(M 为 Mg 时, $2 \leq n \leq 6$)。Lerf 和 Schollhorn^[19]合成了一系列层状三元硫化物 A_xTiS_2 、 A_xNbS_2 和 A_xTaS_2 (A 为碱金属或碱土金属,包括 Mg)。发现一定极性的有机、无机分子可“嵌入”,是局部规整反应;并推测可能是 A 经溶剂化进行的。这与相应二元硫化物密切相关,预示着二元硫化物中可以“嵌入” Mg^{2+} 。

Pereira-Ramos 等人^[20]注意到钒氧化物 V_2O_5 中可插入 Mg^{2+} , 形成镁的钒氧化物青铜。“嵌入”与“脱嵌”是可逆的,即 $\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{Mg}^{2+} + 2xe \rightleftharpoons \text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$, x 可达 0.5, 且 $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 结构与所用 V_2O_5 相近。

首次组装并研究二次镁电池的 Gregory 等人^[3]使用的正极“嵌入”材料为 Co_3O_4 ; 并发现,虽然也有一些过渡金属氧化物、硫化物和硼化物可插入 Mg^{2+} , 但很多不是可逆的或形成 Mg 的氧化物和硫化物等;而不能用于镁二次电池。认为只有 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 、 RuO_2 和 ZrS_2 等有可能用于二次镁电池。

Lightfoot 等人^[21]用立方体 TiS_2 ($\text{TiS}_2\text{-c}$) 通过化学法制备了 Mg_xTiS_2 ($0 < x < 0.25$), Mg 是占据八面体 16c 之位置;与 Li 在其中占据位置相同,不同于正常尖晶石情形。Bruce 等人^[22]研究了 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 等在立方 TiS_2 和层状 TiS_2 的化学法嵌入情况及 Zn^{2+} 在 WO_2Cl_2 的嵌入,并证明 R_2Mg 是独特的嵌入源。

Novák 和 Desilvestra^[23]研究了 Mg^{2+} 从非质子电解质溶液电化学插入金属的氧化物和硫化物,对 Co_3O_4 、 TiS_2 、 RuO_2 、 ZrS_2 和 V_2O_5 的电化学研究表明,只有 V_2O_5 显示乐观的容量与可逆性。 Mg^{2+} 嵌入这些氧化物取决于 H_2O 与 Mg^{2+} 的比值及电解质溶液中 H_2O 的绝对量。 H_2O 优先溶剂化 Mg^{2+} 似乎有利于嵌入。含 1 mol/L $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 和 1 mol/L H_2O 的

AN 溶液中,容量可达 170 A·h/kg, 但 V_2O_5 在循环过程中的稳定性尚需改良。

Novák 等人^[24]接着研究了 Mg 在钒青铜水化物中的电化学嵌入,研究 Mg^{2+} 插入层状的钒青铜 $\text{MV}_3\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})$ (M = Li, Na, K, $\text{Mg}_{0.5}$) 目的是探讨其应用于开发镁离子二次电池的正极材料。所用电质为室温熔盐, Mg^{2+} 能可逆地“嵌入/脱出”于钒青铜。若在钒青铜中存在晶格水,则插入反应得以加强。Sanchez 和 Pereira-Pamos 对 Mg^{2+} 在阳离子缺陷混合物 $\text{Mn}_{2.15}\text{Co}_{0.37}\text{O}_4$ 中的电化学“嵌入”进行了研究^[25], 发现“嵌入”的 Mg^{2+} 部分在放电时不能脱出,且在充、放电循环时,容量下降明显。可以解释为 Mg^{2+} 的强极化能力导致结构无序明显。但毕竟是第一次报道 Mg^{2+} 能可逆地插入含 Mn 氧化物。

Godshall 等人^[26]认为氧化物“嵌入”材料比硫化物优越得多。因前者易制备(可在空气中),故成本低。最重要的是氧化物不像硫化物那样易被腐蚀。Aurbach 等人^[1]所组装的样品镁二次电池,所用正极“嵌入”材料为 $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ 。 $\text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ 的结构如其他 Chevrel 相化合物一样,可以认为是 Mo_6S_8 单元的堆积。

综上所述,目前有可能用于镁二次电池的正极“嵌入”材料有限,为 Co_3O_4 、 V_2O_5 和 Mo_3S_4 。相对讲, Mo_3S_4 较好。但硫化物的主要缺陷是氧化稳定性不理想。

3 电解质溶液

电解质溶液与 Mg 电沉积密切相关。长期的研究表明,仅在格林试剂型醚溶液中, Mg 沉积/溶解才是可逆的。另外,“嵌入”正极材料又进一步制约着可选溶剂。Smith 和 Becker^[27]对格林试剂进行了系统研究,认为在 THF 中, MgCl_2 与 THF 络合作用弱于 MgBr_2 与 THF 的作用,为吸热反应。对于 $\text{Et}_2\text{Mg-Mg-Cl}_2$, 会进一步反应形成 EtMg_2Cl_3 。首次研制的镁二次电池所用电质溶液为 $\text{Mg}[\text{B}(\text{Bu}_2\text{RPh}_2)_2]$ 的 THF 溶液,但电解质需要改进。

Aurbach 等人^[1]在所组装的完整镁二次电池中所用的电解质溶液为:基于有机卤化铝酸盐(如 $\text{Mg}(\text{AlCl}_3\text{R})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{RR}')$ 、溶剂为 THF 或甘醇二甲醚(Glyme)族的多醚溶液。R 为 C_4H_9 - 和 C_2H_5 - 较理想。在室温下,这些盐在 0.3 ~ 0.5 mol/L 浓度时电导为几个毫西门子;可与锂电池用的电解质相当。所用的电解质为 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 。

4 完整镁二次电池

Gregory 等人^[3]首次组装的完整镁二次电池为： $\text{Mg} | 0.25 \text{ mol/L Mg}[\text{B}(\text{Bu}_2\text{RPh}_2)]_2 \text{ THF/DMF} | \text{Co}_3\text{O}_4$ 。该电池充放电的库仑效率可达 99%。尽管此电池存在低的开路电压、高极化等不足，毕竟说明二次镁电池从技术上是可行的。低电压可能是由于电解质的氧化稳定性不足，高极化可能与电解质浓度低和低介电常数溶剂中的离子化差有关；也许可由变化电池设计和电极结构及加入支持电解质来减少。

由 Aurbach 等人^[1]组装的镁二次电池在性能上明显提高，向实用又迈出一大步，其电池为： $\text{Mg} | 0.25 \text{ mol/L Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF} | \text{Mg}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ 。Mg 沉积/溶解效率达 100%，理论比容量达 $135 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。在实用速率 ($0.1 \sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下，2 000 次充放电 ($-20^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$) 后容量损失只有 15%。通过适当优化，实际应用能量密度可超过 $60 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，比 Ni-Cd 和 Pb 酸的 (约 $40 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$) 大得多。而且该类镁蓄电池的能量密度通过修饰正极 (如加入电正性元素) 还可大幅度提高。

5 结论

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/Mg^{2+} 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。

参考文献

- [1] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype system for rechargeable magnesium batteries[J]. *Nature*, 2000, 407: 724 ~ 727
- [2] Blomgren G E. Making a potential difference[J]. *Nature*, 2000, 407: 681 ~ 682
- [3] Gregory T D, Hoffman R J, Winterton R C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 775 ~ 780
- [4] Aurbach D, Gofer Y, Schechter A, et al. High-energy, rechargeable, electrochemical cells using nonaqueous electrolytes[P]. WO, 0129919. 2001-04-26
- [5] Dinoto V, Fauri M. Magnesium-based primary and secondary batteries [P]. WO, 0109972. 2001-02-08
- [6] Novák P, Imhof R, Haas O. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries: A competitive alternative to lithium? [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 351 ~ 367
- [7] Nelson J M, Evans W V. The electromotive force developed in cells containing nonaqueous liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 1917, 39: 82 ~ 83
- [8] Gaddum I W, French H E. The electrolysis of Grignard solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1927, 49: 1295 ~ 1299
- [9] Brenner A. Electrodeposition of metals from organic solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 1956, 103: 652 ~ 656
- [10] Connor J H, Reid W F, Wood G B. Electrodeposition of metals from organic solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 1957, 104: 38 ~ 41
- [11] Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems: the solid electrolyte interphase model [J]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126: 2047 ~ 2051
- [12] Brown O R, Mcuntire R. The magnesium and magnesium amalgam electrodes in aprotic organic solvents: a kinetic study [J]. *Electrochimica Acta*, 1985, 30: 627 ~ 633
- [13] Genders J D, Pletcher D. Studies using microelectrodes of the Mg(II)/Mg couple in tetrahydrofuran and propylene carbonate[J]. *J Electroanal Chem*, 1986, 199: 93 ~ 100
- [14] Mayer A. Electrodeposition of aluminum, aluminum/magnesium alloys, and magnesium from organometallic electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 2806 ~ 2809
- [15] Liebenow C. Reversibility of electrochemical magnesium deposition from Grignard solutions[J]. *J Appl Electrochem*, 1997, 27: 221 ~ 225
- [16] Lu Z, Schechter A, Moshkovich M, et al. On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions[J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 466: 203 ~ 217
- [17] Aurbach D, Schechter A, Moshkovich M. On the mechanisms of reversible magnesium deposition processes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A1004 ~ A1014
- [18] Chevrel R, Sergent M, Prigent J. Sur de nouvelles phases sulfurees ternaries du molybdene[J]. *J Solid State Chem*, 1971, 3: 515 ~ 519
- [19] Lef A, Schollhorn R. Solvation reactions of layered sulfides A_xTiS_2 , A_xNbS_2 and A_xTaS_2 [J]. *Inorg Chem*, 1977, 16: 2950 ~ 2956
- [20] Pereira-Ramos J P, Messina R, Perichon J. Electrochemical formation of a magnesium vanadium bronze $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in sulfone-based electrolytes at 150°C [J]. *J Electroanal Chem*, 1987, 218: 241 ~ 249
- [21] Lightfoot P, Krok F, Nowinski J L, et al. Structure of the cubic intercalate Mg_xTiS_2 [J]. *J Mater Chem*, 1992, 2(1): 139 ~ 140
- [22] Bruce P G, Krok F, Lightfoot P, et al. Multivalent cation intercalation [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53/54/55/56: 351 ~ 355
- [23] Novák P, Desilvestra J. Electrochemical insertion of magnesium in metal oxides and sulfides from aprotic electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 140 ~ 144
- [24] Novák P, Scheifele W, Joho F, et al. Electrochemical insertion of magnesium into hydrated vanadium bronzes [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 2544 ~ 2550
- [25] Sanchez L, Pereira-Ramos J P. Electrochemical insertion of magnesium in a mixed manganese-cobalt oxide [J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(3): 471 ~ 473
- [26] Godshall N A, Raistrick I D, Huggins R A. Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials [J]. *Mat Res Bull*, 1980, 15: 561 ~ 570
- [27] Smith M B, Becker W E. The constitution of the Grignard reagent [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23: 4215 ~ 4227