

特约专栏

镁基能源材料研究进展

曾小勤^{1,2}, 丁文江^{1,2}, 应燕君¹, 邹建新¹

(1. 上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海, 200240)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海, 200240)

摘要: 作为最轻的金属结构材料, Mg合金在轻量化方面已经得到了越来越多的应用。Mg具有较低的电极电位及储氢量较大的特点使得Mg在能源材料方面发挥越来越重要的作用。综述了Mg作为储氢材料和电池材料的研究进展, 着重介绍了Mg基储氢材料的性能改善、制备方法等, 同时对Mg二次电池和燃料电池体系进行了简要介绍。此外, 还较详细地介绍了具有大容量储氢性能的Mg基复杂氢化物的研究现状及结果。

关键词: 镁, 能源材料, 储氢材料, 镁电池

中图分类号: TG142.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)020-0035-09

Research Progress of Mg-Based Energy Materials

ZENG Xiaoqin^{1,2}, DING Wenjiang^{1,2}, YING Yanjun¹, ZOU Jianxin¹

(1. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As the lightest metal structural material, Mg alloys have been increasingly applied in lightweighting. Owing to the lower electrode potential and higher hydrogen storage, Mg alloys can also be used in energy materials. The research of Mg alloys as hydrogen storage materials and battery materials is reviewed, focusing on the modified method and preparations of Mg-based hydrogen storage materials. In addition, applications of Mg alloys in secondary battery and fuel battery materials are also discussed.

Key words: Mg; energy material; hydrogen storage material; Mg battery

1 前言

Mg元素是地球上储量最丰富的元素之一, 在地壳表层金属矿资源含量为2.3%, 位居常用金属的第4位。纯Mg的密度为1.74 g/cm³, 是工业应用中最轻的结构金属材料, 将Mg合金用于航空航天、交通运输、民用建筑等行业可以有效实现轻量化, 减少能源消耗, 缓解日益严重的能源问题。过去20年来, Mg的轻量化优势得到了广泛的认同, 基于结构Mg合金材料的研究和应用得到了前所未有的发展, 在汽车、电子和国防工业领域, Mg合金应用增长迅速。

除了轻量化这一重要特点, Mg原子的特殊原子结构决定了其更多的功能特性, Mg是阻尼性能最优良的金属, 比阻尼强度达到60%; Mg的储氢能力达到

7.6%, 是金属中储氢能力最大的元素; 此外, Mg具有较低的电极电位, 在结构应用中这是其缺点(容易导致腐蚀), 但是作为电极材料来说, 意味着Mg具有较大的比容量。高阻尼、高储氢能力和低电极电位, 这些与能源相关的特质, 在新能源技术发展与应用日益重要的今天, 预示着Mg将在能源材料领域发挥重要的作用。

2 镁基储氢材料

随着工业的发展和人们物质生活水平的提高, 能源的需求也与日俱增。由于近几十年来使用的能源主要来自传统能源, 而传统能源的日渐枯竭, 致使人类面临着能源、资源和环境危机的严峻挑战。所以寻找可再生的绿色能源迫在眉睫。氢能作为一种储量丰富、来源广泛、能量密度高的绿色能源及能源载体, 逐渐得到人们的关注。氢能具有以下优点: ① 氢的燃烧产物是水, 对环境不产生任何污染; ② 氢可以通过太阳能、风能等分解水而再生, 是可再生能源; ③ 燃烧值高, 每kg

氢燃烧后产生的热量约为汽油的 3 倍, 焦炭的 4.5 倍; ④ 氢资源丰富, 可通过水、碳氢化合物等电解或分解生成^[1]。在氢能开发利用中, 氢的制备、储存和运输方面还存在着问题, 尤其是氢能的存储技术已成为氢能利用走向实用化、规模化的瓶颈。氢是最有希望的能源替代物, 氢能最重要的技术挑战就是缺乏安全和有效的贮氢技术。美国能源部(DOE)用于氢储存方面的研究经费约占氢能研究经费的 50%。日本投资 30 亿美元的能源发电计划的三大内容(高效分解水技术、储氢技术、氢燃料电池发电)之一就是开发安全且廉价的贮氢技术。

2.1 金属氢化物储氢

金属氢化物储氢, 是利用金属或合金在一定条件下吸放氢来实现的。其特征是由 1 种吸氢元素或与氢有很强亲和力的元素(A)和另一种吸氢量小或与氢亲和力弱的元素(B)共同组成。A 金属控制合金的储氢量, 氢于这类金属结合时发生放热反应, 主要是 IA-VB 族金属, 如 Ti, Zr, Ca, Mg, V, Nb, RE 等。B 金属控制吸放氢的可逆性, 起到调节生成热和分解压力的作用, 氢很容易在其中移动, 且与这类金属结合时发生吸热反应, 主要是 Fe, Co, M, Cr, Cu, Al 等。依金属氢化物成分和结构的不同, 一般可分为 AB₅ 型, AB₂ 型, AB 型合金和 A₂B 型合金等。金属氢化物的储氢含量很高, 其中 MgH₂ 的储氢量高达 7.6% (质量分数), 但金属储氢自有其致命的缺点, 即可逆性较差。

表 1 列出了典型氢化物及其储氢性能。按照国际能源署(IEA)规定, 使用的储氢系统必须达到 5% (质量分数) 和 50 kg/m³ (体积储氢量) 的指标, 并且放氢温度低于 353 K (80 °C), 循环寿命超过 1 000 次。美国能源部(DOE)制定的储氢材料目标: 质量和体积储氢密度不低于 6.5% 和 62 kg/m³, 车用储氢系统的实际储氢能力大于 3.1 kg (相当于行驶 500 km 所需燃料)^[2]。

表 1 典型金属氢化物的结构和储氢性能

Table 1 Structure and hydrogen storage properties of typical metal hydrides

Type	Metal	Hydrides	Structure	Mass/%	P_{eq}/MPa
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Hexagonal	1.4	0.2
AB ₃	CaNi ₃	CaNi ₃ H _{4.4}	Hexagonal	1.8	0.05
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Hexagonal	3.0	1 ~ 0.8
AB	TiFe	TiFeH _{1.8}	Cubic	1.9	0.5
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cubic	3.6	0.1
Solid	Ti-V-based	Ti-V-H ₄	Cubic	2.6	0.1
Solution Elemental	Mg	MgH ₂	Hexagonal	7.6	0.1

高性能储氢合金的研究与开发, 被认为是氢能利用和燃料电池研发的重要课题。在已发展的 RE 系 (AB₅

型)、Ti 系 (AB 型)、Zr 系 (AB₂ 型) 和 Mg 系 (A₂B 型) 储氢合金中, Mg 基储氢合金被一致认为是最有发展前途的储氢材料之一, 尤其是在二次碱性电池、燃料电池以及氢能汽车储氢罐上的应用, 引起国内外材料研究者的广泛关注。

纯 Mg 作为储氢材料, 具有如下的显著特点^[3-6]:

① 密度小, 仅为 1.74 g/cm³; ② 储氢容量高, 纯 Mg 的储氢容量为 7.6% (质量分数), Mg₂Ni 也达到 3.6% (质量分数); ③ 价格低廉, 储量丰富。

但 Mg 基储氢合金也存在一些问题: ① 吸放氢条件苛刻, 速度慢且温度高; ② 生成的氢化物过于稳定, 吸氢动力学性能差, 需要 573K 才能有效的吸放氢; ③ 吸放氢循环稳定性差; ④ 合金电极在碱液中的耐腐蚀性差, 循环寿命低。

Mg 基储氢合金的上述缺点限制了它的实际应用, 因而人们把注意力集中在吸放氢性能优于纯 Mg 的 Mg-Ni 系合金材料。Mg-Ni 系中 A₂B 型合金的典型代表是 Mg₂Ni, 是 1968 年由美国布鲁克海文国立研究所的 Reilly 和 Wiswall 两人发现。但 Mg₂Ni 合金只有在 473 ~ 573 K 时才能有效吸放氢, 且反应速度慢, 吸放氢的循环稳定性也较差, 故实际应用也受到了限制。

2.2 Mg 基储氢性能改善途径

近年来, 研究者们开展了一系列的研究来改善 Mg 基储氢材料的储氢性能。

2.2.1 元素替代

元素替代主要是对 Mg 与 Ni 形成的合金体系中的 2 种金属间化合物 Mg₂Ni 和 MgNi₂ 组元的替代, 一般采用 IA-VB 族放热型金属元素 (如 Ti, V, Ca, Zr, RE 和 Al 等) 部分取代 Mg₂Ni 中的 Mg, 用 VIB-VIIB 族吸热型金属元素 (如 Fe, Cr, Co, Zn, Cu, Pd 等) 来部分取代 B 侧元素 Ni。图 1 是在 Mg₂Ni 基础上进行了 A、B 侧的元素部分替代开发系统图^[7]。但替代元素一般使合金容量不同程度地降低, 这是由于加入替代元素后, 吸氢元素所占的比例进一步减小, 从而导致容量降低^[8]。

张耀^[9]等采用机械合金化法, 基于 Mg 元素一侧进行了元素取代, 并获得了四元 Mg_{0.9-x}Ti_{0.1}Pd_xNi ($x = 0.04 \sim 0.1$) 储氢合金, 研究发现随着 Pd 含量的增加, 合金的抗腐蚀能力提高。当 Pd 含量达到 0.1 时, 合金的耐蚀能力达到最大, 其容量保持率也到达最高, 经 80 次循环后放电容量任然保持在 200 mA · h/g 以上。张庆安^[10]等人通过感应熔炼制备了 Ca_{3-x}Mg_{2+x}Ni₁₃ 合金, 发现当 $x = 1$ 时, 合金 Ca₂Mg₃Ni₁₃ 经 20 次吸放氢循环后并没有发生氢致非晶化或氢致分解, 说明该化合物在吸放氢过程中具有良好的结构稳定性。

2.2.2 纳米化处理

纳米尺度的储氢材料具有新的优良性能,其活化性能明显提高,具有更高的氢扩散系数,并具有优良的吸放氢动力学性能。Liang 等^[11]用机械合金化法制备出 $\text{MgH}_2\text{-V}$, 合金晶粒尺寸为 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 在 200°C , 1.0 MPa 氢压下, 100 s 吸氢量达 5.5% (质量分数,下同), 250°C , 0.015 MPa 下, 在 900 s 内放氢量达 5.3% , 值得注意的是 $\text{MgH}_2\text{-V}$ 在充放氢循环 200 次后, 放氢量没有下降, 反而有所增加。陈军等^[12]发现 Mg 纳米线的吸/放氢速率随着直径的减小而大大提高, 放氢的活化能下降到 38.8 kJ/mol , 图2给出了不同直径 Mg 纳米线的 SEM 照片。在 Mg 基储氢材料中添加纳米碳管, 可有效的提高其储氢性能, 给研究者们提供了新的研究思路。

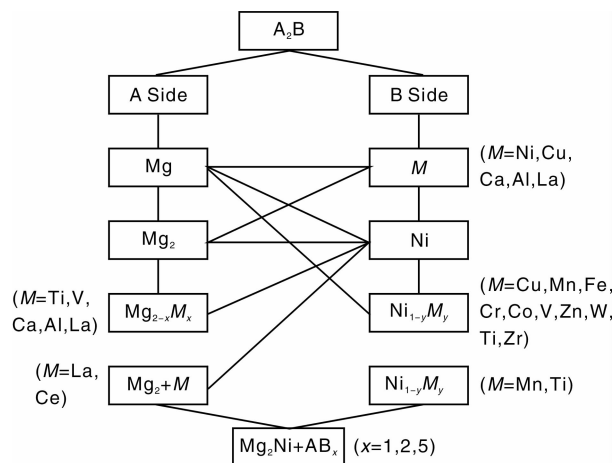


图1 在 Mg_2Ni 基础上进行 A, B 侧元素部分替代开发系统图

Fig. 1 The A, B element replacement diagram

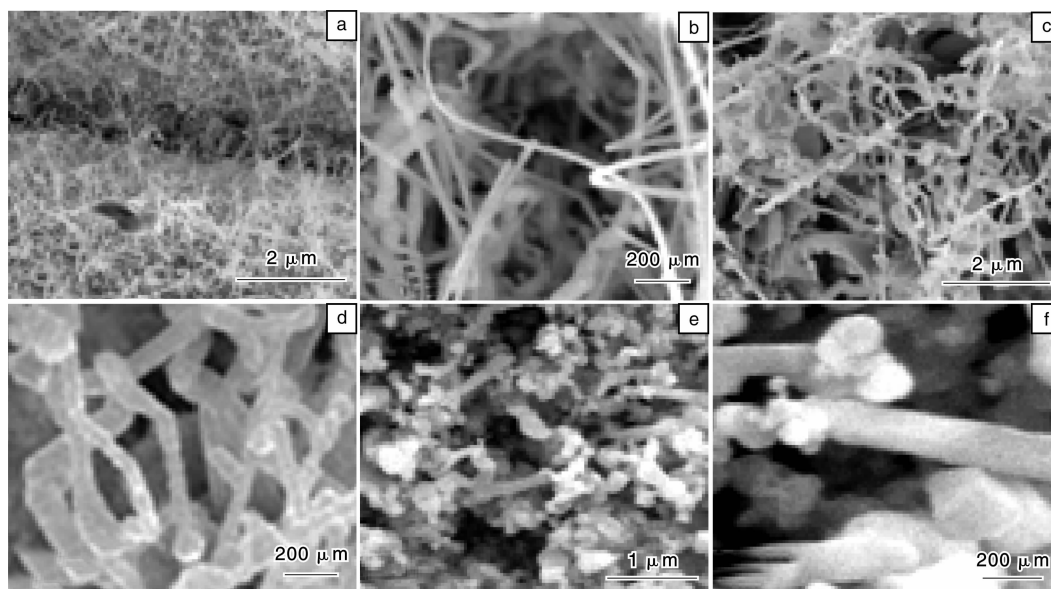


图2 不同直径 Mg 纳米线的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of the Mg nanowires with different diameters

于振兴^[13]等人在 0.5 MPa 氢气氛围下, 通过机械合金化法, 制备出含有碳纳米管的镁基储氢材料 ($\text{Mg-3Ni-2MnO}_2 - 0.25\text{CNTs}$), 实现在 100 s 内储氢量达到 7.0% 。在 0.1 MPa 下放氢过程可在 600 s 完成, 放氢平台温度在 530 K 左右。他们还发现添加碳纳米管, Mg 基储氢材料在机械球磨过程中, 可以提高其球磨效率, 颗粒更加细化均匀。Higuchi^[14]等采用射频磁控溅射法制备了3层结构 Pd/Mg/Pd 薄膜, 使得 Mg 能够在 100°C 实现吸/放氢, 进一步的分析认为具有纳米结构的 Mg 层和 Pd 层之间存在应力, 该应力的存在使得 Mg 在低温实现吸/放氢。但是, 朱敏^[15]等人发现, 将晶粒尺寸减小到纳米级时, 会削弱合金的可逆储氢能力。陈军^[12]等人也发现, 将 Mg 基储氢合金的晶粒尺寸减小到纳米

级时, 会改变其稳定性, 该稳定性可由解吸附能量(将 MgH_2 分解为 Mg 和 H_2 所需要的能量)的大小进行表征(图3)。荷兰学者 Wagemans^[16]等人通过理论分析, 指出当晶粒尺寸远小于 1.3 nm 时, 材料的解吸附能量会大大减少。

从图3^[12]中我们看到, 块状 MgH_2 的解吸附能量为 74 kJ/mol , 而当晶粒直径达到 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 时 MgH_2 解吸附能量减少为 65.3 kJ/mol 。如何保证纳米级材料在吸放氢反应过程中的结构稳定性, 是保持其优越动力学和热力学性能的关键。

2.2.3 形成复合体系

复合方法常用来解决 Mg 基储氢合金吸放氢动力学性能差的缺点。朱敏^[17]等人将真空感应熔炼制备的

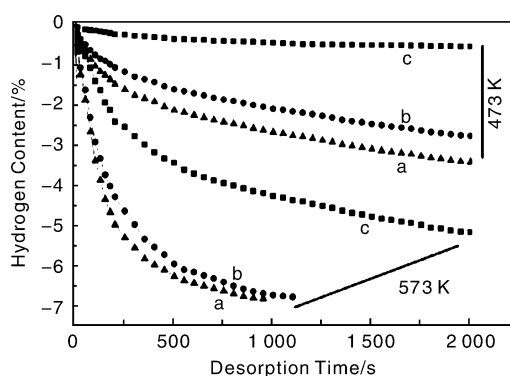


图3 不同尺寸 Mg 在不同温度条件下的脱氢曲线: (a) 直径 30 ~ 50 nm, (b) 直径 80 ~ 100 nm, (c) 直径 150 ~ 170 nm

Fig. 3 Hydrogen desorption curves of Mg nanowires at different temperatures: (a) 30 ~ 50 nm diameter, (b) 80 ~ 100 nm diameter, and (c) 150 ~ 170 nm diameter

MmNi₅ 与纯度为 99.8% 的 Mg 粉进行高能球磨, 制得纳米多相的复合结构, 将熔炼的 MmNi₅ 与球磨制备的 MmNi₅/Mg 纳米复合合金进行吸氢对比试验, 发现形成纳米相复合结构对合金储氢性能有很大的改善。陈萍^[18]等人将 Mg(NH₂)₂ 和 MgH₂ 以摩尔比 1:2 结合, 得到 M-N-H 复合体系, 产物为固体 Mg₃N₂, 储氢量可达 7.4%。但是, 反应温度过高, 动力学性能仍较差。最近, 陈萍^[19]等对 Li-Mg-N-H 体系进行了研究, 将 LiBH₄ 引入到该体系中, 成功降低了吸/放氢温度。在 140 °C, 吸氢量达到 5%, 并在 100 °C 实现放氢过程。认为 N-H 键能的减弱是该体系储氢性能提高的原因。

2.2.4 非晶处理

与晶态合金相比, 非晶态合金拥有大量的长程无序和短程有序结构, 为氢的扩散和占位提供了大量能垒较低的空穴, 从而有利于氢的吸收和释放。雷永泉^[20-21]等率先采用球磨方法制备出非晶态 Mg₅₀Ni₅₀ 合金, 充放电循环实验表明: 在 20 mA/g 的放电条件下, 等原子比合金的 Mg₅₀Ni₅₀ 放电容量可达到 500 mA · h/g, 远高于铸态 Mg₂Ni 合金的放电容量 (30 mA · h/g)。Iwakura^[22]等将 Mg₂Ni 与 Ni 的混合物制备成单一的非晶结构, 获得的 Mg₂Ni 电极容量为 870 mA · h/g, 远高于未加 Ni 粉而直接球磨的非晶态 Mg₂Ni 合金。进一步添加 Ni 获得的 Mg₂Ni + 70% Ni 电极容量更高, 达 1 082 mA · h/g。说明 Ni 的加入有利于提高氢在电极合金中吸收和释放的电催化活性。

2.3 镁基储氢材料的制备方法

从发现 Mg 基储氢材料到现在, 已开发出多种制备方法, 而不同制备方法对于 Mg 基储氢材料的结构性能有很大影响。Mg 基储氢材料的合成方法主要有熔炼法,

扩散法, 氢化燃烧合成法和机械合金化法等。

2.3.1 熔炼法

高温熔炼法^[23]是最经典的制备方法, 此法的优点在于设备简便易得, 产率高, 易于产业化。但这种方法合成的产物表面性能较差, 吸放氢速度较慢。而且, Mg 易挥发, 使组成控制困难。另外, 此法合成的材料需活化多次才能吸氢。

2.3.2 扩散法

扩散法分为置换扩散和固相扩散。置换扩散法^[24]是在适当的非水溶剂中, 用金属 Mg 置换溶液中化合态的其他元素, 如 Cu 或 Ni, Cu 或 Ni 会镀在 Mg 上, 然后在适当的温度下进行扩散, 形成金属间化合物 Mg₂Cu 或 Mg₂Ni。此法合成的材料物理性能好, 有很高的活性, 较易加氢活化, 吸放氢速度快, 实验所需设备简单。固相扩散法, 是利用金属 Mg 易于扩散的特点, 将原料混合粉末压片后在惰性气体保护下高温扩散, 从而制成 Mg 基合金。这种方法可视为对熔炼法的改进, 由于采取了高压惰气保护等措施, 而抑制了 Mg 的挥发。此法的优点是: 相对来说工艺周期较短、条件温和、不需要高温、简单方便、易于操作和合金组成易于控制, 因而特别适用于熔点相差较大的金属元素的合成。同时制备的样品活化容易, 容量和吸放氢平台都很好。

2.3.3 氢化燃烧合成法

用燃烧合成法可以直接制备 Mg₂NiH₄^[25] 金属氢化物。其原理是在氢气保护下, 点燃合成所需的几种原料, 最终得到吸氢后的 Mg 基材料。此法的优点: ① 很容易控制产物的化学组成; ② 在氢化过程中不需要活化处理; ③ 适用于大规模生产, 有利于节约时间和能源^[26]。

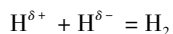
2.3.4 机械合金化法

机械合金化法^[27]是 1 种制备细粉粒的固态反应法, 在材料的制备过程中, 不同的元素组分在球磨机内磨球的碰撞挤压下, 发生强烈的塑性变形, 不同的元素组分冷焊在一起, 随后发生断裂、冷焊、断裂的不断重复进行, 使得粉粒总是在最短的尺度上以新鲜的原子面互相接触, 最终实现在熔炼状态下才能达到的合金化的目的。机械合金化大致可分为 4 个阶段: ① 不同组分的粉末在磨球的撞击下获得的能量导致局部的温升, 冷焊的发生使局部成分均匀; ② 不断的冷焊和断裂的发生促使粉粒间的扩散, 形成固溶体; ③ 粉末粒度的不断减小使局部的均匀化扩展到整个体系; ④ 粉粒发生畸变形成亚稳结构。此法制备工艺简单, 可制备出纳米晶和非纳米晶态的 Mg 基储氢材料, 能显著改善材料的表面特性, 从而有效降低吸放氢反应的活化能, 且吸放氢

性能优于用传统熔法制备的合金材料。

2.4 Mg 基复杂氢化物

Mg 基金属储氢材料的储氢量一般低于纯 Mg, 并且由于 Mg 与氢之间形成很强的离子键结合, 从而造成了 Mg 基储氢材料吸放氢动力学性能较差的本征缺点, 很难达到美国能源部制定的储氢材料标准。在高容量储氢材料研究方面, 轻金属复杂氢化物储氢材料由于储氢量高、吸放氢动力学优良而在近年来得到了高度的重视, 一系列新的储氢体系被开发出来^[28-32]。这些复杂化合物包括轻金属碳氢化合物、硼氢化合物和氮氢化合物, 而 Mg, Al, Na 是其中重要的轻金属组分。表 2 显示了部分轻金属复杂氢化物的储氢性能^[33], 从中可以看出, Mg 基复杂氢化物一般具有很高的储氢量, 例如镁硼化合物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 在一定的条件下可以分解产生 MgB_2 和 4 个氢分子, 其储氢能力高达 15.9%。虽然吸放氢反应温度仍高达 100~400 °C 之间, 但是已经显示了作为高容量储氢材料的潜力。Mg-N-H 化合物及其相关复合物体系也是非常具有优化前景的储氢材料体系^[34-38], 例如 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 MgH_2 组成的复合物储氢量大约为 7.4%, 在室温下经过球磨就可以放出氢气^[34]。最近, 大连化物研究所的熊智涛等人将 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 LiH 按比例复合, 形成复杂的 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ 体系, 在添加微量催化剂(KH)的情况下, 体系的吸放氢温度可以降低到 100 °C 以下^[39], 这已经非常接近燃料电池中质子交换膜的工作温度(约 80 °C), 体系的可逆储氢含量为 5%, 是很有实用前景的储氢体系之一。在复杂金属氢化物的混合体系中, 一般同时存在 H 离子的氧化正价态($\text{H}^{\delta+}$)和负价态($\text{H}^{\delta-}$), 例如 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ 体系中, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 里和 N 原子相连的 H 原子处于正价态, 而在 LiH 的 H 原子处于负价态。初步的研究表明, 此类复合氢化物的放氢动力学跟下面的氧化还原反应有密切关系:



此反应为放热反应, 且 2 种价态的 H 离子之间具有较强的电场吸引力, 从而促使反应的发生^[40]。基于这一反应原理, 新的 Mg 基复杂金属氢化物正在不断被设计出来。

2.4.1 Mg-Na-N-H 体系^[41]

该体系是由 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 NaH 按照一定比例混合而成的, 两种物质的混合比不同, 则吸放氢的反应也不相同, 熊智涛等人研究发现, 该体系在 120 °C 下就开始放氢, 60 °C 下又重新吸氢。NaH 的含量越高, 放氢温度就越高, 氢气量也越高, 而 NaH 含量低时, 放氢温度虽然低但含有 NH_3 。

2.4.2 Mg-Na-N-H 体系^[42]

刘永峰等人研究了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 和 CaH_2 混合储氢体

系, 将两者以 1:1 混合后进行 12 h 的球磨处理, 结果发现在 50 °C, 该体系就可以放出氢气, 在 200 °C 出现放氢高峰, 高于 220 °C 则会产生少量氨气。Jianjiang Hu 等人则研究了 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2:\text{CaH}_2 = 1:2$ 的混合体系, 发现该体系在 60 °C 即出现放氢反应, 201 °C 出现放氢高峰, 总的放氢量为 4.9%。

为了适应汽车用燃料电池的需求, 研究者们又对以上这些 Mg 基复杂氢化物进行了改性处理, 主要是通过添加催化剂来改善吸放氢动力学。例如, Y. Nakamori 等人在 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 12\text{LiH}$ 体系中加入 Ti 粉后发现, 放氢初始温度 and 高峰温度都大大下降^[43]。

总之, 大量的实验和计算研究表明, Mg 基复杂氢化物是非常具有应用前景的新型储氢材料, 其中 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/2\text{LiH}$ 体系因其理论储氢量可达 10%, 具有很大的发展空间, 也是目前复杂储氢材料的研究热点之一。表 2 为目前开发研究的复杂氢化物和化学氢化物的小结。

浙江大学曾开发出由高储氢容量金属氢化物与液体有机氢化物组成的“浆液”储氢体系。据报道, 由质量分数为 20% 的 Mg-Ni 合金与 80% 的 C_6H_6 组成的浆液储氢体系在 210~260 °C, 4.0~4.5 MPa 条件下, 体系的总质量储氢密度可达 5.9%~6.4%。由于有机化合物储氢涉及化学反应, 不像压缩储氢那样简便易行, 另外产生的氢因含有杂质气体常常还需要净化。因此, 该技术距商业化大规模使用还有很长的距离。

3 Mg 基电池材料

3.1 可充 Mg 电池

Mg 二次电池是近年来开始发展出来的新型可充电电池。在元素周期表中, Mg 和 Li 处于对角线的位置, 根据对角线法则, 两者具有相似的化学性质。另外, 我国的 Mg 资源非常丰富, 加上 Mg 价格低廉(Li 的 1/24), 对环境无污染, 比容量大, 因此它作为一种新型的电池材料, 逐渐成为了人们研究和开发的热点。

1990 年, Gregory 等人^[44]首次报道了较完整的 Mg 二次电池系统, 该系统使用了 $\text{Mg}(\text{BR}_4)_2$ (R 为有机基团) 溶液, 并以 Mg_2CoO_4 作为嵌入正极。由于电解质的氧化稳定性不足, 没能证实出电池的实用性。

直到 2000 年, Aurbach 等人^[45]研究出了 1 种新的 Mg 二次电池体系, 使 Mg 二次电池的研究得到了突破性的进展。该体系采用了 Mg 负极, MgMo_3S_4 正极以及基于 Mg 有机卤铝盐电解质。在室温下, $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ 的 THF 溶液中沉积/溶解效率达到了 100%, 理论容量为 135 Wh/kg。随后, 该课题组在此基础上装配出了

表 2 复杂氢化物和化学氢化物小结

Table 2 Summary of the complex hydrides and chemical hydrides

Reactions	Mass/%	Temperature/℃ *
Amides-hydrides		
$\text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} = \text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH} + \text{H}_2 = \text{Li}_3\text{N} + 2\text{H}_2$	10.5	150 ~ 450
$\text{CaNH} + \text{CaH}_2 = \text{Ca}_2\text{NH} + \text{H}_2$	2.1	350 ~ 650
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{LiH} = \text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	5.6	100 ~ 250
$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 8\text{LiH} = 4\text{Li}_2\text{NH} + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{H}_2$	6.9	150 ~ 300
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{LiMgN} + 4\text{H}_2$	9.1	150 ~ 300
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8 \rightarrow \text{Li}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2$	11.9	150 ~ 350
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 4\text{H}_2$	7.4	20 **
$2\text{LiNH}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{LiNH}_2 + 2\text{LiH} + \text{AlN} + 2\text{H}_2 = \text{Li}_3\text{Al} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2$	5.0	20 ** ~ 500
$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{Li}_3\text{AlN}_2 + 2\text{AlN} + 12\text{H}_2$	8.5	20 ** ~ 350
$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{MgCa}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	4.1	20 ** ~ 500
$\text{NaNH}_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{NaH} + \text{LiAl}_{0.33}\text{NH} + 0.67\text{Al} + 2\text{H}_2$	5.2	20 **
$2\text{LiNH}_2 + \text{CaH}_2 = \text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2 + 2\text{H}_2$	4.5	100 ~ 330
$4\text{LiNH}_2 + 2\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlN}_2 + \text{Al} + 2\text{Li}_2\text{NH} + 3\text{LiH} + 7.5\text{H}_2$	7.5	100 ~ 500
$2\text{LiBN}_3\text{H}_{10} + 3\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{BN}_2 + \text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{LiH} + 12\text{H}_2$	9.2	100 ~ 400
Borohydrides		
$2\text{LiBH}_4 \rightarrow 2\text{LiH} + 2\text{B} + 3\text{H}_2$	13.6	200 ~ 550
$2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 = 2\text{LiH} + \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$	11.5	270 ~ 440
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$	14.8	290 ~ 500
$3\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_3) \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 2\text{BN} + 2\text{B} + 21\text{H}_2$	15.9	100 ~ 400
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow \text{CaH}_2 + 2\text{B} + 3\text{H}_2$	8.6	300 ~ 500
$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	2.1	90 ~ 140
Ammonia borane and amido boranes		
$n\text{NH}_3\text{BH}_3 \rightarrow (\text{NH}_2\text{BH}_2)_n + n\text{H}_2 \rightarrow (\text{NHBH})_n + 2n\text{H}_2$	12.9	70 ~ 200
$\text{LiNH}_2\text{BH}_3 \rightarrow \text{NaNBH} + 2\text{H}_2$	10.9	75 ~ 95
$\text{NaNH}_2\text{BH}_3 \rightarrow \text{NaNBH} + 2\text{H}_2$	7.5	80 ~ 90
$\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NBH})_2 + 4\text{H}_2$	8.0	90 ~ 245

Note: * experimental observation ; ** under ball milling

试验性的“纽扣”电池。

Mg 二次电池的研究还不够成熟和完善, 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, 而对于负极材料的研究则相对较少。

当前较为成熟的 2 种电解液是 Aurbach 等人^[46]报道的通式为 $\text{Mg}(\text{AX}_{4-n}\text{R}_{n_1}\text{R}_{n_2})_2$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{B}, \text{As}, \text{P}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Fe}$ 等; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$; R = 烷基或芳基; $0 < n < 4$, $n_1 + n_2 = n$) 化合物的第 1 代电解液及新一代电解液 $\text{MgPhCl-AlCl}_3/\text{THF}$ ^[47], 与第 1 代电解液相比, 2 代电解液中 Mg 的沉积溶解速率更快, 导电率更高, 而且负极稳定性更好。

作为另一种电解质的离子液体, 由于它的蒸汽压为 0, 在较高温度下不挥发, 运用在二次电池上能解决电动车在高温下的工作问题。离子液体作为绿色替代溶剂, 具有电化学稳定窗口宽, 温度范围宽等优点, 有望应用于 Mg 二次电池。努丽燕娜等人^[48-50]制备了 BMI-MBF₄ 和 PP13-TFSI 两种离子液体, 发现以 BMIMBF₄ 或 PP13-TFSI 或两者以 4:1 的体积混合作为溶剂, Mg(CF_3SO_3)₂ 为溶质的电解液中, 能实现 Mg 的高效率可逆沉积与溶解, 并有较低的稳态过电位。但在最初几个

循环中的溶解过电位较高, 这可能是由于 Mg 与电解液之间复杂的界面现象引起的。

Mg 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。

努丽燕娜等^[51]研究了含有 S-S 键的含硫复合材料以及 CSM/Pan 复合物作为正极材料时电池的电化学性质, 得到了较好的循环性能, 证实了它们在二次电池中的可用性, 为电池正极材料的设计提供了新的思路, 但仍需要进一步的工作来改善容量和循环性能。2008 年, 该课题组^[52-54]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 mol/L $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 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 224 $\text{mA} \cdot \text{hg}^{-1}$ 的放电容量。高的放电容量与好的循环性能使该材料成为了颇具潜力的 Mg 二次电池正极材料。

Chusid O 等人^[55]为了制造出微米级的箔片电极,

选择用合金化的方法来提高镁的延展性, 并以 AZ31 合金 (Al 和 Zn 分别为 3% 和 1%) 作为负极材料, 在包含 $\text{Mg}(\text{AlCl}_4 - n\text{Rn})_2$ 化合物的 THF 和“glyme”醚溶液里进行测试, 证实了这些合金可以被用作镁二次电极的负极材料。

南开大学的袁华堂^[56]课题组研究了 1 种 Mg 合金负极材料, 其组分是 MgM_xM_y ($0 < x, y < 0.5$) 二元以上合金 (M 为 Ni, Cu, Ti, Si, B 等), 并得到了较好的开口电压。

与 Li 电池相似, 金属 Mg 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 Mg 枝晶, 导致电池性能变差, 甚至造成短路。本课题组^[57]以 AZ31 合金片作为 Mg 二次电池的负极材料, 与工业纯 Mg 负极进行了比较。实验结果发现, 合金作为负极材料时, 虽然其 Mg 溶解-沉积过电位稍高, 且其初始循环过程的库仑效率略低, 但其长期循环的库仑效率稳定, 并能有效抑制枝晶 Mg 的形成, 长期循环性能优于工业纯 Mg 负极。

Mg 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。但由于 Mg 电池的容量比 Li 低, 它的设计并不是为了在小尺度设备上与 Li 电池进行竞争, 而是要应用在 Li 电池不能替代的大负荷的用途的设备上面。

3.2 Mg 燃料电池

镁燃料电池具有比能量高、使用安全方便、原材料来源丰富、成本低、燃料易于贮运、可使用温度范围宽 ($-20 \sim 80^\circ\text{C}$) 及污染小等特点。作为 1 种高能化学电源, 在可移动电子设备电源、自主式潜航器电源、海洋水下仪器电源和备用电源等方面具有广阔的应用前景。

Mg 燃料电池主要由 Mg 合金阳极, 中性盐电解质和空气 (氧气或其它氧化剂) 阴极 3 部分组成。Mg 是非常活泼的金属, 在中性盐电解质中有很高的活性, 适合用作中性盐电解质金属-空气电池的阳极材料。阴极氧化剂可以利用空气或者是过氧化氢。目前的研究主要是中性盐电解质镁-空气燃料电池和镁-过氧化氢燃料电池系统。其中 Mg 空气电池的示意图如图 4 所示。

在 Mg 燃料电池中 Mg 主要用作阳极材料。由于 Mg 是很活泼的金属, 电极电势低, 化学活性很高, 在大多数的电解质溶液中, Mg 的溶解速度相当快, 产生大量的氢气, 导致阳极的法拉第效率降低。其关键是寻求高性能 Mg 合金材料, 减小析氢的腐蚀, 解决活化与钝化的矛盾^[58]。

为了克服金属 Mg 的这些缺陷, 可将 Mg 和其它合金元素制成二元、三元乃至多元合金。一方面, 可以细

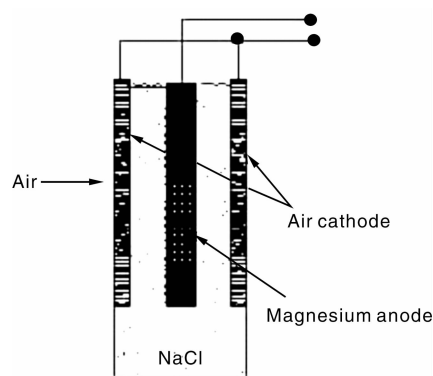


图 4 Mg-空气燃料电池的示意图

Fig. 4 Simplified schematic of magnesium-air fuel cell

化 Mg 合金晶粒, 增大析氢反应的过电位, 以降低自腐蚀速率; 另一方面, 可以破坏钝化膜的结构, 使得较为完整、致密的钝化膜变成疏松多孔、易脱落的腐蚀产物, 从而减轻 Mg 合金钝化问题, 促进电极活性溶解, 提高 Mg 合金的电化学性能。Mg 合金作为海水激活电池负极材料, 国外在 20 世纪 60~80 年代已进行了广泛的研究与实验, 商业应用的 Mg 合金有 AZ31 和 AZ61 等。目前研究水平较高的有英国镁电子公司生产的 AP65 和 MTA75 Mg 合金^[59], 它们代表了当今水下推进器用海水激活电池 Mg 合金负极材料领域的先进水平。

4 结 语

对于我国这样一个具有丰富 Mg 资源和生产量的 Mg 大国来说, Mg 在能源领域的研究开发对于节能减排和能源再生具有重要的意义。但是 Mg 基能源材料在真正规模应用之前, 还有大量的基础性研究工作需要开展, 需要广大研究人员共同努力。

参考文献 References

- [1] Sun Dalin (孙大林), Chen Guorong (陈国荣), Jiang Jianjun (江建军). New Progress in the Study of Novel Hydrogen Storage Materials (新型储氢材料研究的最新动态) [J]. *Materials Review* (材料导报), 2004, 18(5): 24-33.
- [2] Andreas Züttel. Materials for Hydrogen Storage [J]. *Materials Today*, 2003, 6(9): 24-33.
- [3] Yao Sujuan (姚素娟). 储氢镁合金的研制 [J]. *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术), 2003, 31(7): 40-42.
- [4] Yuan Huatang (袁华堂), Feng Yan (冯艳), Song Henan (宋赫男), et al. 镁基储氢合金改性的研究进展 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2003, 22(5): 4-458.
- [5] Wang Erde (王尔德), Lei Zhenglong (雷正龙), Yu Zhenxing (于振兴). 镁基储氢材料的研究进展 [J]. *Powder Metallurgy*

- Technology*(粉末冶金技术), 2003, 21(1): 31–37.
- [6] Chi Hongzhong(迟洪忠), Chen changpin(陈长聘), Li hongbo(李弘波), *et al.* 镁基储氢材料的研究进展[J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2002(8): 44–48.
- [7] Tang Tichun(唐体春). *Synthesis and Properties of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys*(镁基储氢合金的制备及其性能研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [8] Dong Xiaoping(董小平), Zhang Yangchuan(张羊换), Wang Guoqing(王国清), *et al.* La-Mg-Ni 系贮氢合金的研究进展[J]. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料), 2004, 11(6): 29–34.
- [9] Zhang Yao(张耀), Tian Qifeng(田琦峰), Zhu Hailiang(褚海亮). Mg 基非晶合金及 La-Mg-Ni 基复合物储氢电极的结构与电化学性能[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学), 2007, 15(1): 165–177.
- [10] Zhang Qingan(张庆安), Zhao Gang(赵刚), Si Tingzhi(斯庭智), *et al.* Hydrogen Storage Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{2+x}\text{Ni}_{13}$ Alloys($\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{2+x}\text{Ni}_{13}$ 合金的储氢性能)[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2009, 28(5): 17–21.
- [11] Liang G, Hout J, Boffly S, *et al.* Hydrogen Desorption Kinetics of a Mechanically Milled $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ V}$ Nanocomposite[J]. *Alloy compd*, 2000, 305(1–2): 239–245.
- [12] Li W Y, Li C S, Ma H, *et al.* Magnesium Nanowires: Enhanced Kinetics for Hydrogen Absorption and Desorption[J]. *Am Chem Soc*, 2007, 129: 6 710–6 711.
- [13] Yu Zhenxing(于振兴), Sun Hongfei(孙宏飞), Wang Erde(王尔德), *et al.* 添加碳纳米管镁基材料的储氢性能[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2005, 15(6): 876–880.
- [14] Higuchi K, Yamamoto K, Kajioka H, *et al.* Remarkable Hydrogen Storage Properties in Three-Layered Pd/Mg/Pd Thin Films[J]. *Alloys Compd*, 2002, 330: 526–530.
- [15] Zhu M, Peng C H, Quang L Z, *et al.* The Effect of Nanocrystalline Formation on the Hydrogen Storage Properties of AB_3 -Based Ml-Mg-Ni Multi-Phase Alloys[J]. *Alloys Compd*, 2006(426): 316–321.
- [16] Wagemans R W P, Joop H, Van Lenthe, *et al.* Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study[J]. *Am Chem Soc*, 2005, 127(47): 16 675–16 680.
- [17] Zhu M, Zhu W H, Gao Y, *et al.* The Effect of Mg Content on Microstructure and Hydrogen Absorption Properties of Mechanical Alloyed $\text{MnNi}_{3.5}(\text{CoAlMn})_{1.5}\text{-Mg}$ [J]. *Mater Sci & Enger*, 2000, 286: 130–131.
- [18] Hu J J, Wu G T, Liu Y F, *et al.* Hydrogen Release from $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 - \text{MgH}_2$ Through Mechanochemical Reaction[J]. *Phys Chem B*, 2006, 110: 14 688–14 692.
- [19] Hu J J, Liu Y F, Wu G T, *et al.* Improvement of Hydrogen Storage Properties of the Li-Mg-N-H System by Addition of LiBH_4 [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 4 398–4 402.
- [20] Lei Y Q, Yang Y M, Wu J, *et al.* Electrochemical Behavior of Some Mechanically Alloyed MgNi -Based Amorphous Hydrogen Storage Alloys[J]. *Phy Chem Bd*, 1994, 183: 379.
- [21] Yang Q M, Lei Y Q, Chen C P, *et al.* The Thermal Stability of Amorphous Hydride $54\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}\text{H}_{54}$ and $\text{Mg}_{30}\text{Ni}_{70}\text{H}_{45}$ [J]. *Phy Chem Bd*, 1994, 183: 141.
- [22] Iwakura C, Inoue H, Zhang S G, *et al.* Hydriding and Electrochemical Characteristics of a Homogenous Amorphous $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni}$ Composite[J]. *Alloys Comp*, 1998, 270: 142.
- [23] Kohno T, Yamamoto M, Kanda M. Electrochemical Properties of Mechanically Ground Mg_2Ni Alloy[J]. *Alloys Compds*, 1999(293–295): 643–647.
- [24] Shen Panwen(申泮文), Zhang Yunshen(张允什), Yuan Huatang(袁华堂), *et al.* 储氢材料新合成方法的研究——置换扩散法合成 Mg_2Cu [J]. *Chemical Journal of Chinese University*(高等学校化学学报), 1982, 3(4): 580–574.
- [25] Akiyama T, Isogai H, Yagi, J. Hydriding Combustion Synthesis for the Production of Hydrogen Storage Alloy[J]. *Alloys Compds*, 1997, 252: 1–4.
- [26] Li L Q, Akiyama T, Yagi J. Reaction Mechanism of Hydriding Combustion Synthesis of Mg_2NiH_4 [J]. *Intermetallics*, 1999, 7(6): 671–677.
- [27] Sai Raman S S, Davidson D J, Srivastava O N. On the Synthesis, Characterization and Hydrogenation Behaviour of Mg-Based Composite Materials $\text{Mg-x wt. \% CFMmNi}$, Prepared Through Mechanical Alloying[J]. *Alloys Compds*, 1999, 292(1–2): 202–211.
- [28] Chen P, Xiong Z T, Luo J Z, *et al.* Interaction of Hydrogen with Metal Nitrides and Imides[J]. *Nature*, 2002, 420: 302–304.
- [29] Xiong Z T, Wu G T, Hu J J, *et al.* Reversible Hydrogen Storage by a Li-Al-N-H[J]. *Adv Func Mater*, 2006, 17: 1 137–1 142.
- [30] Xiong Z T, Yong C K, Wu G T, *et al.* High Capacity Hydrogen Storage in Lithium and Sodium Amidoboranes[J]. *Nature Materials*, 2007(7): 138–141.
- [31] Nakamori Y, Kitahara Q, Miwa K, *et al.* Reversible Hydrogen Storage Functions form Mixtures of Li_3N and Mg_3N_2 [J]. *Applied Physics Alloy*, 2005, 80: 1–3.
- [32] Xiong Z T, Wu G T, Hu J J, *et al.* Ternary Imides for Hydrogen Storage[J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 1 522–1 525.
- [33] Chen P, Zhu M. Recent Progress in Hydrogen Storage[J]. *Mater Today*, 2008, 11: 36–43.
- [34] Hu J J, Wu G T, Liu Y F, *et al.* Hydrogen Release from $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 - \text{MgH}_2$ through Mechanochemical Reaction[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 14 688–14 692.
- [35] Xiong Z T, Wu Q, Hu J, *et al.* Investigations on Hydrogen Storage over Li-Mg-N-H Complex: the Effect of Compositional Changes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 80: 1–3.
- [36] Luo W, Sickafoose S. Thermodynamic and Structural Characterization of the Mg-Li-N-H Hydrogen Storage System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 407: 274–28.
- [37] Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, *et al.* Hydrogen Storage Properties of Li-Mg-N-H Systems[J]. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, 2005, 404–406: 396–399.
- [38] Nakamori Y, Kitahara G, Orimo S. Synthesis and Degydriding Studies of Mg-N-H Systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 138: 309–312.
- [39] Wu J H, Liu T, Wu G T, *et al.* Potassium Modified Mg (NH₂)₂/2LiH System for Hydrogen Storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5 828–5 832.
- [40] Chen P, Xiong Z T, Wu G T. Metal-N-H Systems for Hydrogen Storage[J]. *Scri Mater*, 2007, 56: 817–822.
- [41] Xiong Z T, Hu J J, Wu G T, *et al.* Hydrogen Absorption and Desorption in Mg–Na-N-H System [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 395: 209–212.
- [42] Liu Y F, Hu J J, Xiong Z T, *et al.* Investigations on Hydrogen Desorption from the Mixture of Mg(NH₂)₂ and CaH₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432(1–2): 298–302.
- [43] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, *et al.* Hydrogen Storage Properties of Li-Mg-N-H systems [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404–406: 396–398.
- [44] Gregory T, Hoffman R, Winterton R. Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 775–780.
- [45] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, *et al.* Prototype System for Rechargeable Magnesium Batteries[J]. *Nature*, 2000, 407: 724–727.
- [46] Aurbach D, Gizber H, Schechter A. Electrolyte Solutions for Rechargeable Magnesium Batteries Based on Organomagnesium Chloroaluminate Complexes[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(2): A115–A121.
- [47] Aurbach D, Suresh G S, Levi E, *et al.* Progress in Rechargeable Magnesium Battery Technology[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 4 260–4 267.
- [48] NuLi Y N, Yang J, Wang J L, *et al.* Highly Reversible Magnesium Deposition and Dissolution in Ionic Liquid [J]. *Electrochem. Solid-State Lett*, 2005(8): C166–169.
- [49] NuLi Y N, Yang J, Wang P. Electrodeposition of Magnesium Film from BMIMBF₄ Ionic Liquid[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 8 086–8 090.
- [50] Wang P, NuLi Y N, Yang J, *et al.* Mixed Ionic Liquids as Electrolyte for Reversible Deposition and Dissolution of Magnesium [J]. *Surf and Coat Technol*, 2006, 201: 3 783–3 787.
- [51] Nuli Y N, Guo Z P, Liu H K, *et al.* A New Class of Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Batteries: Organosulfur Compounds Based on Sulfur-Sulfur Bonds [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007(9): 1 913–1 917.
- [52] Feng Z Z, Yang J, NuLi Y N, *et al.* Sol-Gel Synthesis of Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄ and Its Electrochemical Intercalation Behavior [J]. *Power Sources*, 2008, 184: 604–609.
- [53] Feng Z Z, Yang J, NuLi Y N, *et al.* Preparation and Electrochemical Study of a New Mmagnesium Intercalation Material Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄ [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1 291–1 294.
- [54] NuLi Y N, Yang J, Wang J L, *et al.* Electrochemical Intercalation of Mg²⁺ in Magnesium Manganese Silicate and Its Application as High-energy Rechargeable Magnesium Battery Cathode [J]. *Phys Chem*, 2009, 113: 12 594–12 597.
- [55] Chusid O, Gofer Y, Gizbar H, *et al.* Solid-State Rechargeable Magnesium Batteries[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 627–630.
- [56] Yuan Huatang(袁华堂), Cao Jiansheng(曹建胜), Wang Yongmei(王永梅). *Rechargeable magnesium battery(可充镁电池)*: CN 1411083A[P], 2003–04–16.
- [57] Shi Chunmei(石春梅), Zeng Xiaoqing(曾小勤), Chang Jianwei(常建卫), *et al.* AZ31 合金作为镁二次电池负极材料的研究[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(有色金属学报), 2009, in press.
- [58] Yang Weiqian(杨维谦), Yang Shaohua(杨少华), Sun Gongquan(孙公权), *et al.* 镁燃料电池的发展及应用[J]. *Chinese Journal of Powder Sources*(电源技术), 2005, 29(3): 182–186.
- [59] Muniyandi N, Mathur P B. Study on Magnesium and Its Alloys in Battery Electrolytes[J]. *Corrosion*, 1991, 27(1): 68–71.

中南大学启动“炭/炭复合材料”国家重大科研项目

国家 973 计划两大项目近日在中南大学正式启动。该校熊翔和张灼华两位首席科学家将分别针对“高性能炭/炭复合材料高效制备与服役基础研究”以及“神经变性的分子病理机制”展开科研攻关。中南大学党委书记高文兵出席了启动大会。

中南大学熊翔教授表示，国家中长期规划大工程如高超声速飞行器工程、大飞机工程、载人航天与探月工程等关键部件对炭/炭复合材料性能提出了更高要求；在核能、光伏、化工、大型热加工领域也迫切需要低成本的炭/炭复合材料。他们的首要任务就是要超越此前既有的研究成果，让炭/炭复合材料的性能更高。

“973 计划”是国家重点基础研究发展计划的简称，中南大学作为首席单位承担的已有 10 项，每年进校经费 4 000 多万元。

(来源：中国化工信息网)