第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200039

综 合 评 述

镁硫二次电池研究进展

肖建华[1]，赵宇星[1]，范海燕[2]，原华[1]，张跃钢[1,2]

(1. 清华大学物理系，北京 100084；2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所，江苏 苏州 215123)

摘　要：镁硫电池具有能量密度高、成本低、安全性高等优势，是极具发展前景的新型储能体系之一。目前，在电解液、硫正极以及镁负极方面已取得了一些突破性的成果，但镁硫电池的发展仍处于起步阶段，依旧存在诸多问题与挑战。综述了镁硫电池电解液的发展历程、硫正极的设计策略和镁负极及其界面的研究现状，并对未来镁硫电池亟待解决的问题以及镁硫电池的发展前景进行了总结和展望。

关键词：镁硫电池；电解液；硫正极；镁负极；负极/电解液界面
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–0963–15
网络出版时间：2020–04–13

Research Progress on Rechargeable Magnesium/Sulfur Battery

XIAO Jianhua[1], *ZHAO Yuxing*[1], *FAN Haiyan*[2], *YUAN Hua*[1], *ZHANG Yuegang*[1, 2]
(1. Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Magnesium/sulfur (Mg/S) battery is one of the most promising energy storage systems due to its high energy density, low cost, and high safety. Although recent research work develops electrolytes, sulfur cathodes and magnesium anodes, the development of Mg/S battery is still in its infancy. The practical implementation of Mg/S battery is a challenge. In this review, some recent research work on Mg electrolytes, sulfur cathode, Mg anode, and Mg/electrolyte interface were summarized. Also, the existing problems that need to be solved were analyzed, and some future application prospects of Mg/S batteries were depicted.

Keywords: magnesium/sulfur battery; electrolyte; sulfur cathode; magnesium anode; anode/electrolyte interface

可充二次电池的开发是解决可再生能源存储问题的关键。在当前众多的二次电池中，应用最广泛的当属锂离子电池。然而传统的锂离子电池在能量密度、安全性等方面难以满足电动汽车、电网存储等新兴市场的快速发展需求[1–2]。因此，开发安全且能量密度高的新型二次电池储能体系成为了一个亟待解决的全球性问题。

硫单质具有高的理论质量比容量(1 675 mA·h/g)和体积比容量(3 459 mA·h/cm^3)，被认为是最有前景的正极材料之一[3–4]。以硫为正极的锂硫(Li/S)电池具有 2 500 W·h/kg 的理论能量密度，是商业锂离子电池的 5 倍以上[2,5–7]。然而，金属锂和电解液界面会发生持续不良的副反应，造成“死锂”的产生和电解液的损耗，严重影响 Li/S 电池的容量和循环寿命。此外，金属锂在充放电过程中易形成枝晶引起电池短路甚至爆炸，存在严重的安全性问题[2–3,7–8]。作为金属锂的对角线元素，金属镁和锂化学性质相似，同时储量丰富，成本低廉，还原电势[–2.37 V *vs.* 标准氢电极(SHE)]较低，具有很高的理论体积比容量(3 833 mA·h/cm^3)[9]。此外，众多研究表明镁在电化学沉积过程中倾向于平面结晶生长，不易产生枝晶[10–12]。因此，将金属镁和硫匹配组成的镁硫(Mg/S)电池很有希望成为下一代具有高能量密度和高安全性的电池储能体系，在电动汽车以及大规模电网存

收稿日期：2020–01–18。　修订日期：2020–01–29。
基金项目：国家重点研发项目(2016YFB0100100)；国家自然科学基金(21433013，U1832218)。
第一作者：肖建华(1995—)，男，博士研究生。
通信作者：张跃钢(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–01–18.　**Revised date:** 2020–01–29.
First author: XIAO Jianhua (1995–), male, Doctoral candidate.
E-mail: xiaojh18@mails.tsinghua.edu.cn.
Correspondent author: ZHANG Yuegang (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yuegang.zhang@tsinghua.edu.cn.

储等领域极具应用前景。

虽然 Mg/S 电池具有成本低、能量密度高、绿色安全等优势，但相比于成熟的商业化锂离子电池技术，Mg/S 电池还处于起步阶段，仍有许多关键技术挑战和科学问题亟需解决[2–3,11–18]。硫正极方面，最终放电产物反应动力学缓慢、电化学可逆性差是 Mg/S 电池倍率和循环性能不足的关键因素，在不影响能量密度的前提下尚未找到有效的解决方案[14,18]。另外，目前已报道的 Mg/S 电池正极活性物质硫载量低且存在多硫化物穿梭问题，严重影响了全电池的实际能量密度[2–3,13]。电解液方面，目前常用的 Mg/S 电池电解液体系均存在各自的不足之处，开发出一种同时具有低成本、安全稳定、无腐蚀性、电化学性能优异的非亲核性 Mg/S 电池电解液仍是关键技术挑战之一[11,15]。镁负极方面，电解液中的镁盐、溶剂以及微量杂质均可能和金属镁发生不良副反应形成界面钝化层，阻碍二价 Mg^{2+}的迁移，导致电池过电势增加并最终失效[11–12,18]。此外，目前关于 Mg/S 电池的基础科学问题依然缺乏足够的认识和理解，例如，不同电解液体系下放电产物的认证以及可逆性问题、镁负极–电解液界面层的具体组成成分以及钝化机制、多硫化物在氧化还原过程中的反应路径、引发 Mg/S 电池失效的根本原因等[11–14,17–18]。以上一系列技术挑战和关键科学问题限制了 Mg/S 二次电池的实际应用。

Kim 等[13]展示的第一个 Mg/S 电池原型打开了可充镁硫电池研究领域的大门。此后，国内外许多课题组致力于开发新型 Mg/S 电池电解液、设计正极复合材料、改善镁负极界面等研究工作，目前已经取得了一系列重要进展[14–21]。对电解液、硫正极、镁负极及其界面的发展历程和研究现状进行了简要概述，并对未来 Mg/S 电池亟待解决的问题以及 Mg/S 电池的发展前景进行了总结和展望。

1 镁硫电池原理

如图 1a 所示，Mg 金属负极、S/C 复合材料正极以及可高效传导离子的有机电解液组成了 Mg/S 二次电池体系。Mg/S 电池工作原理可简化为反应式(1)~反应式(3):

$$\text{Cathode: } Mg \leftrightarrow Mg^{2+}+2e^- \quad (1)$$

$$\text{Anode: } S+Mg^{2+}+2e^- \leftrightarrow MgS \quad (2)$$

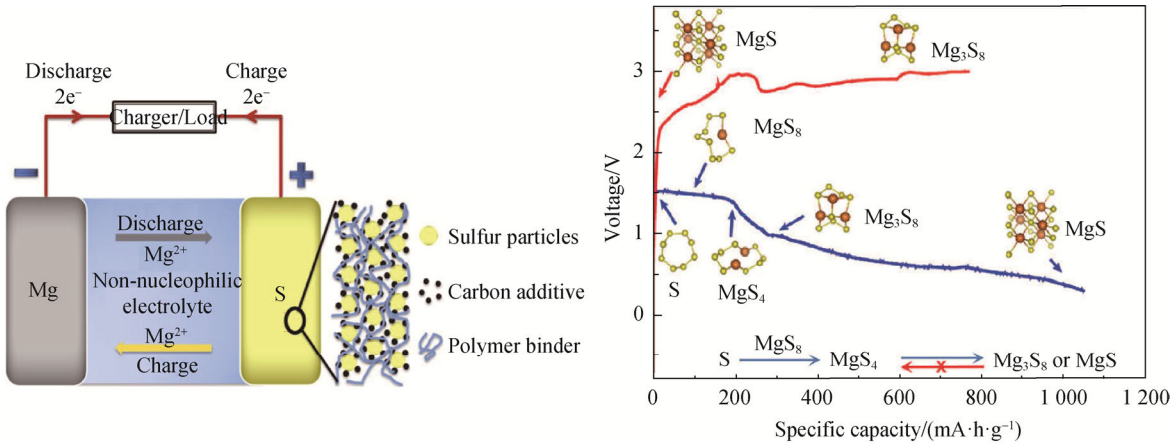
$$\text{Total reaction: } Mg+S \leftrightarrow MgS \quad (3)$$

理想情况下，当电池放电时，负极的 Mg 失电子被氧化成 Mg^{2+}，并通过电解液和隔膜迁移至正极。与此同时，金属镁失去的电子通过外部电路转移到硫正极，被还原的 S^{2-}与 Mg^{2+}生成固体放电产物 MgS。充电过程则与放电过程相反，MgS 中的 S^{2-}失电子变回硫单质，Mg^{2+}在电场作用下移动至负极表面并得电子沉积下来。在电池充放电过程中，中间产物 MgS_x($2<x\leqslant 8$)很容易溶解在电解液中产生穿梭效应，造成 Coulomb 效率降低和活性物质的损失。实际工作的 Mg/S 电池反应过程复杂，仅有少数研究工作试图揭示 Mg/S 电池的具体反应机理[21–23]。Gao 等[23]通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析认为 Mg/S 电池放电路径可分为 $S_8\rightarrow MgS_8$、$MgS_8\rightarrow MgS_2$、$MgS_2\rightarrow MgS$ 3 个过程，多硫化物与镁负极表面的副反应是电池失效的可能原因。然而，传统的 XPS 表征受探测技术的限制，不能完全反映 Mg/S 电池的真实充放电过程。原位 X 射线吸收谱(XAS)可以在接近真实电池工作状态下监测材料电子结构的实时变化，提供特定元素的详细化学环境和氧化态信息，是探究电池内部反应机制的有力表征技术。鉴于此，Xu 等[21]利用原位 XAS 系统研究了 Mg/S 电池的具体反应路径，结果表明：Mg/S 电池放电中间产物 Mg_3S_8 比 MgS_8 的 S—S 键长短 0.037 nm，这与 Li/S 电池中多硫化锂的 S—S 键长均为 0.200 nm 结构不同。密度泛函理论(DFT)计算显示稳定结构的多硫化镁 MgS_x(x=1, 2, 3, 8)是无定形的，提出了 Mg/S 电池放电过程的 3 个阶段：首先 S_8 分子被还原成高阶多硫化物(MgS_8、MgS_4)，随后高阶多硫化镁进一步还原为 Mg_3S_8，最后是 Mg_3S_8 到 MgS 的缓慢固相转换。充电时，由于 MgS 和 Mg_3S_8 的电化学惰性无法可逆转换为高阶多硫化镁和硫单质，造成了电池过充和循环性能的降低，如图 1b 所示。

2 Mg/S 二次电池电解质

开发能够可逆沉积溶解镁、电化学窗口宽、非亲核且成本低的电解液对 Mg/S 电池的发展至关重要。与锂电池电解液不同的是，商业化的简单镁盐如 $Mg(ClO^-_4)_2$、$Mg(PF_6)_2$ 等会在金属镁表面生成一层不能传导镁离子的钝化层。此外，传统的碳酸酯类溶剂亦会钝化镁。早期研究表明格氏试剂(*R*Mg*X*，其中 *R* 为烷基；*X* 为卤素元素)的醚类溶液能够与金属镁兼容，可以实现镁的可逆沉积[24–25]。然而基于格氏试剂的镁电池电解液具有亲核性，无法和亲电子特性的硫正极兼容，极大程度上限制了

Mg/S 二次电池的发展。因此，开发新型 Mg/S 电池电解液体系、调控非亲核电解液的电化学性能成为众多研究者们的关注重点。截至目前，可用于 Mg/S 电池的非亲核性电解质主要分为 4 大类：基于六甲基二硅氮烷(HMDS)的体系、基于三氟甲磺酰亚胺(TFSI)的体系、基于无机盐 $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 的氯化镁铝复合物(MACC)体系以及有机硼基电解质体系。



(a) Schematic illustration of Mg/S battery　　(b) Charge and discharge reaction path in Mg/S battery[21]

图 1　Mg/S 电池结构和反应机制示意图

Fig. 1　Schematic illustration of structure and reaction mechanism of magnesium/sulfur battery

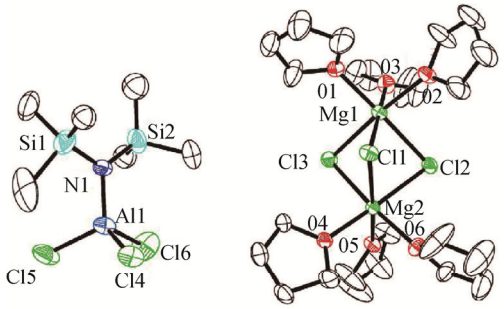
2.1　HMDS 体系

早在 2000 年，Liebenow 等[26]研究发现：六甲基二硅氮烷氯化镁(HMDSMgCl)在四氢呋喃(THF)中能够可逆沉积溶解镁，但并未将其应用于 Mg/S 电池中。由于 HMDSMgCl 的非亲核特性，Kim 等[13]将其与 Lewis 酸 $AlCl_3$ 溶解在 THF 中反应，合成出了第 1 款能匹配硫正极的新型电解液。如图 2a 所示，单晶 X 射线衍射分析表明该电解液的主要活性物质为$[Mg_2(\mu\text{-}Cl)_3(THF)_6][HMDSAlCl_3]$。重结晶后配制的电解液电化学窗口由 2.5 V 扩展到 3.3 V，Coulomb 效率接近 100% (图 2b)。利用该电解液组装的 Mg/S 电池首圈放电比容量高达 1 200 mA·h/g，如图 2c。XPS 证实了 S 与 $MgS_x(1<x<8)$之间的电化学转化，为可充 Mg/S 电池电解液研究领域提供了开创性思路。在此基础上，Zhao-Karger 等[27]使用另一种非亲核镁盐 $Mg(HMDS)_2$ 代替 HMDSMgCl，进一步将电化学窗口提升至 3.3 V。$Mg(HMDS)_2$ 和 $AlCl_3$ 的另一反应产物 $HMDSAlCl_2$ 并不具备电化学沉积溶解镁的能力，Zhao-Karger 等[28]引入 $MgCl_2$ 作为附加反应物，将 $HMDSAlCl_2$ 转换为活性物质$[Mg_2Cl_3][HMDSAlCl_3]$。进一步引入的离子液体 1-丁基-1-甲基哌啶双(三氟甲磺酰)亚胺盐($PP_{14}TFSI$)能够提高电解液的黏度，Mg/S 电池的循环寿命提高至 20 圈。

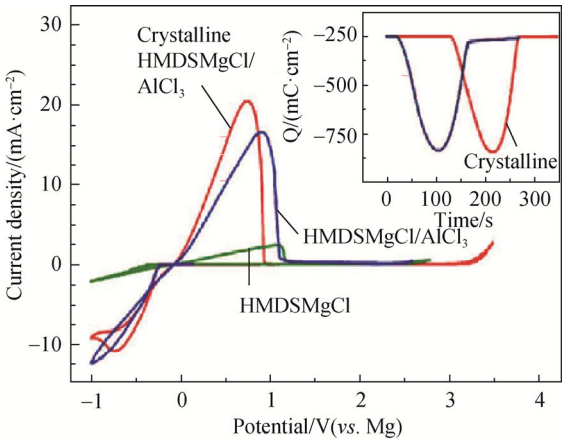
与 Mg 相比，Al 具有更高的还原电位(–1.66 V *vs.* SHE)，因此电解液中的 Al^{3+}会与 Mg^{2+}共沉积，影响镁沉积溶解 Coulomb 效率[29]。Liao 等[30]以 $Mg(HMDS)_2$ 和 $MgCl_2$ 为原料，发展了不含 Al^{3+}的 HMDS 体系电解液，实验表明其同样能够实现镁的可逆沉积溶解且不存在预调节过程，Coulomb 效率高达 99%，但并未用于组装 Mg/S 电池。研究发现，电解液中的 Cl^-容易和 Mg^{2+}配位形成活性阳离子$[Mg_2Cl_3]^+$，这种双核的镁阳离子体积庞大，影响了镁离子在电解液中的迁移速率和界面处的解离[12,29]。针对这一问题，Xu 等[31]使用高沸点的二乙二醇二甲醚(DG)为溶剂，预先把 $Mg[HMDS]_2$ 在 140 ℃高温环境中形成 DG 配位的稳定单核阳离子$[Mg(DG)_2]^{2+}$，最终得到高溶解度的活性镁盐$[Mg(DG)_2][HMDSAlCl_3]_2$。该电解液氧化性稳定性高达 3.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+}，在 5 mA/cm^2 的大电流密度下依然能够实现镁的可逆沉积溶解。使用该电解液组装的 Mg/S 电池 100 次充放循环后仍有 400 mA·h/g 的比容量。

LiTFSI 是 Li/S 电池电解液常用的锂盐之一，Gao 等[32]发现将其作为添加剂引入 $Mg(HMDS)_2$-$AlCl_3$ 电解液可提高低阶硫化镁(MgS、MgS_2)的可逆性。如图 2d 所示，装配的 Mg/S 电池在 30 圈充放循环后容量仍接近 1 000 mA·h/g，对应 874 W·h/kg

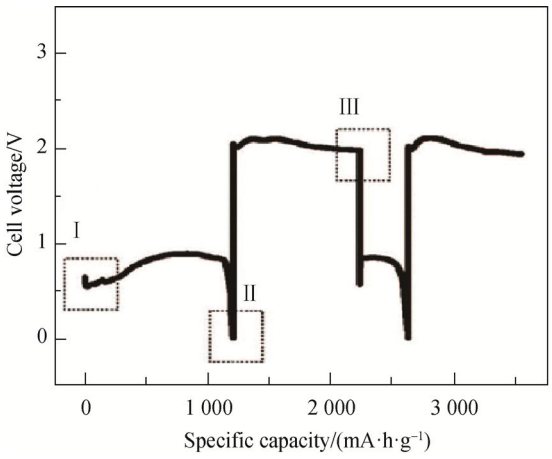
的高能量密度。对于 Li^+添加剂的作用，根据 XPS 分析提出了 2 种可能机制：1) 在放电过程中，Li^+参与正极反应形成可充电的多硫化锂(Li-PS)或与多硫化镁生成多硫化锂/镁(MgLi-PS)；2) Li^+和 S^{2-}、S_2^{2-}形成强结合力，增大放电产物 MgS_2、MgS 的溶解度，降低氧化还原动力学能垒。



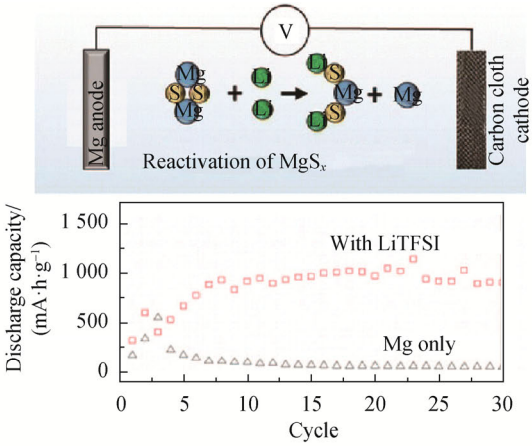
(a) X-ray crystal structure of $[Mg_2Cl_3{\cdot}6THF][HMDSAlCl_3]$[13]



(b) CV of HMDSMgCl, HMDSMgCl/$AlCl_3$ and crystalline HMDSMgCl/$AlCl_3$ electrolyte[13]



(c) Discharge and charge of Mg/S cell for HMDSMgCl/$AlCl_3$ electrolyte[13]



(d) Cycling stability of the Mg/S battery in HMDS-based electrolyte with and without LiTFSI[32]

图 2　HMDS 基 Mg/S 电池电解液

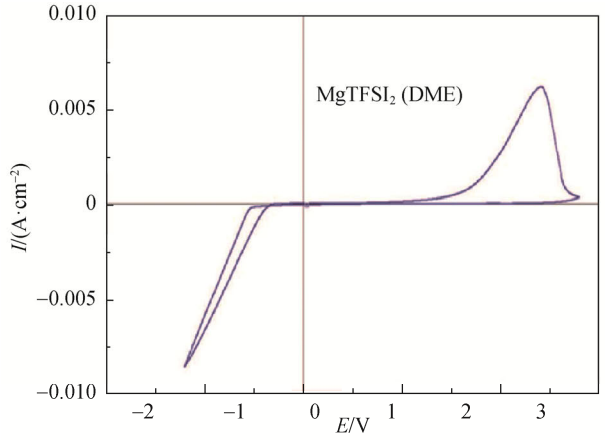
Fig. 2　Hexamethyl-disilazane (HMDS)-based electrolytes of Mg/S battery

2.2　TFSI 体系

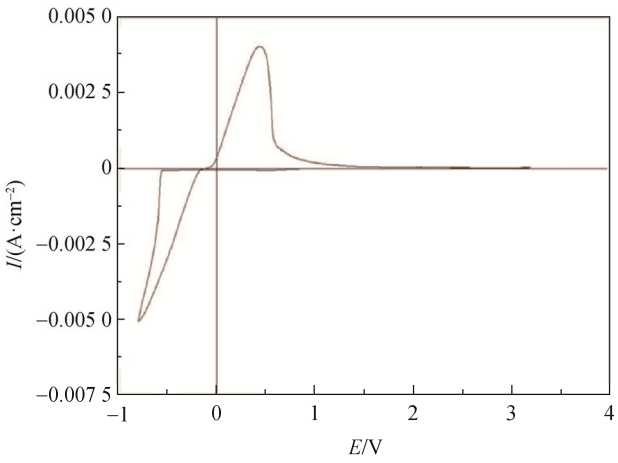
$Mg(TFSI)_2$ 在醚类溶剂中溶解度高，离子导电性好，化学稳定性强，是发展镁电池电解液的候选材料之一。Ha 等[33]首次将 0.3 mol/L $Mg(TFSI)_2$/乙二醇二甲醚(DME)/DG 电解液用于 Mg/S 电池，但容量衰减严重，仅循环了 4 圈。众多研究表明[33–37]，$Mg(TFSI)_2$ 容易钝化镁负极，导致过高的沉积溶解过电势(>2 V)，因此降低了 Mg/S 电池性能。有研究发现，在 $Mg(TFSI)_2$ 电解液中添加杂质清除剂，如二丁基镁[34]、硼氢化镁[38]、七甲基二硅氮烷[36]等能够提升电解液电化学性能，降低极化电势，但目前还未用于 Mg/S 电池中。

研究表明，Cl^-能够有效改善镁沉积溶解 Coulomb 效率，降低极化电势，提高氧化稳定性，在镁电池电解液中起着至关重要的作用[12, 29]。鉴于此，Shterenberg 等[34]发现添加 $MgCl_2$ 能够显著降低 $Mg(TFSI)_2$/DME 电解液极化电势，如图 3a 和图 3b 所示。Sa 等[37]通过单晶 X 射线衍射和质谱证明了 $MgCl_2/Mg(TFSI)_2$/THF 电解液活性阴阳离子为别为 $[Mg_2Cl_3(THF)_6]^+$和$[TFSI]^-$，如图 3c 所示。Cl^-的引入不仅能和 Mg^{2+}生成活性阳离子$[Mg_2Cl_3]^+$，而且可以抑制 $Mg(TFSI)_2$ 和负极之间的副反应，帮助镁离子的迁移传导。Gao 等[39]在 $MgCl_2/Mg(TFSI)_2$/DME 电解液基础上，研究了电解液浓度对 Mg/S 电池性

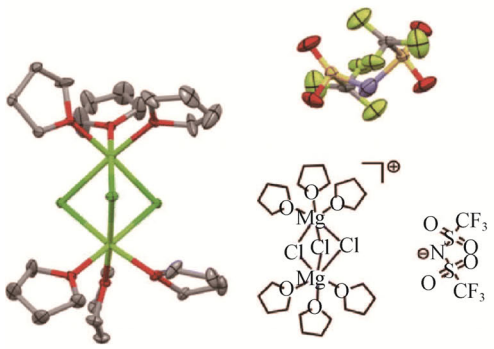
能的影响。如图 3d 所示，浓度为 1.00 mol/L 的电解液组装的 MgS 电池循环性能显著高于 0.25 mol/L 电解液。XPS 分析表明高浓度电解液可有效抑制多硫化物溶解，提高电池循环寿命。



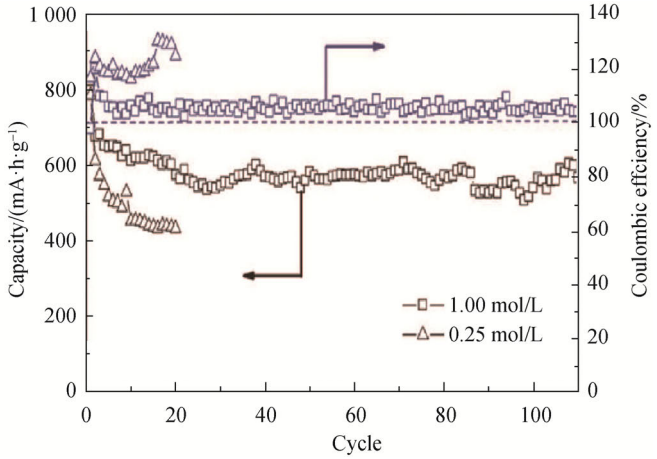
(a) CV of $Mg(TFSI)_2$/DME electrolyte[34]



(b) CV of $Mg(TFSI)_2/MgCl_2$/DME electrolyte[34]



(c) X-ray crystal structure of $Mg(TFSI)_2/MgCl_2$/DME electrolyte[37]



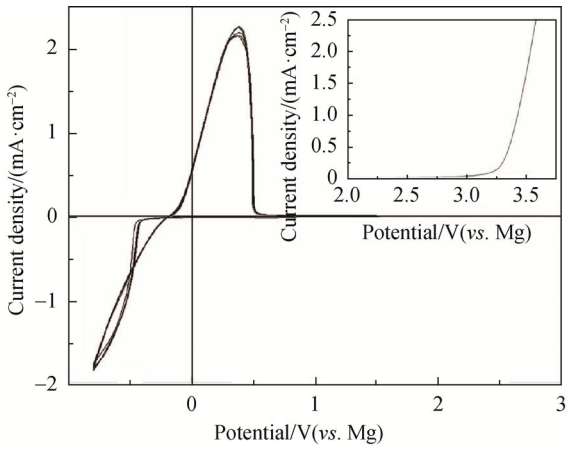
(d) Cycling performance of Mg/S battery for $Mg(TFSI)_2/MgCl_2$/DME electrolyte[39]

图 3　TFSI 基 Mg/S 电池电解液

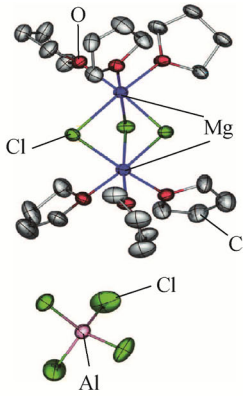
Fig. 3　Trifluoromethanesulfonimide(TFSI)-based electrolytes of Mg/S battery

2.3　MACC 体系

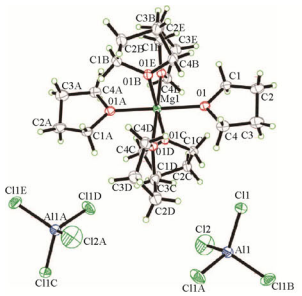
虽然HMDS体系和TFSI体系电解液能够应用于 Mg/S 电池，但无论是 $Mg(TFSI)_2$ 还是 $Mg[HMDS]_2$ 均价格昂贵，不利于 Mg/S 电池走向实际应用。从实用角度考虑，开发一种成本低廉、性能优越的非亲核电解液十分必要。2014 年，Doe 等[40]和 Liu 等[41]几乎同时证实了 $MgCl_2/AlCl_3$ 可逆沉积溶解镁的可行性，且没有 *R* 基团的无机盐有助于提高电解液的阳极稳定性(>3 V *vs.* Mg/Mg^{2+})，离子电导率约 2 mS/cm，如图 4a 所示。这种基于 $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 的氯化镁铝复合物(MACC)电解液价格便宜、安全无毒，实用价值显著。单晶 X 射线衍射揭示了 MACC 电解液的活性物质为 $[Mg_2Cl_3(THF)_6][AlCl_4]$(图 4b)。考虑到双核的$[Mg_2Cl_3]^+$阳离子体积庞大，镁离子传输阻力较大，Li 等[19]以 THF 和离子液体(PYR14TFSI)为溶剂，通过高温加热的方法合成出了单核 Mg/S 电池电解液$[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$，如图 4c 所示。单核离子体积小、脱溶剂化较容易，离子电导率高达 8.5 mS/cm，Mg/S 电池能够持续充放循环 20 圈。最新研究发现，在$[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$ 电解液中，镁片表面极易生成一层溶解性和导离子性较差的 $MgCl_2$ 层，会进一步阻碍金属镁的沉积溶解。鉴于此，Fan 等[20]在$[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$电解液中引入了无机盐添加剂LiCl。溶解实验和DFT计算证明，LiCl 可以有效助溶 $MgCl_2$，生成溶解度较大的$[Mg_2Cl_3(THF)_6][LiCl_2]$，从而活化镁负极/电解液界面。在 LiCl 的助溶作用下，Mg/S 电池过电势由 1.05 V 降低至 0.53 V，循环寿命由原来的 20 圈提高至 500 圈，如图 4d 所示。



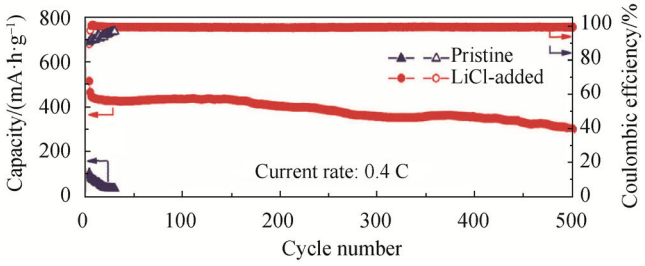
(a) CV curves of $MgCl_2/AlCl_3$/DME electrolyte[40]



(b) Structure of $[Mg_2(\mu\text{-}Cl)_3(THF)_6][AlCl_4]$[41]



(c) Structure of $[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$[19]



(d) Cycling performance of the Mg/S battery for $[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$ electrolyte with and without LiCl[20]

图 4　MACC 体系 Mg/S 电池电解液

Fig. 4　Magnesium aluminum chloride complex (MACC) electrolytes of Mg/S battery

See 等[42–43]发现他们所制备的 MACC 实际上对于镁沉积而言是不活跃的，需要电化学预处理进行活化。为了解决 MACC 电解液的电化学预调节问题，在 $MgCl_2/AlCl_3$ 电解液引入一系列杂质清除剂是一种有效的手段。Luo 等[44–45]使用还原性 Mg 粉末作为清除剂，能够去除电解液制备过程中不慎引入的有害物质，该电解液能在多种醚类溶剂(THF、DME、DG)中使用，电化学窗口高达 3.8 V，Coulomb 效率接近 100%。相似的，Ha 等[46]使用 $CrCl_3$ 作为“促进剂”在 $AlCl_3$/THF 中溶解金属镁，结果表明更高的 Mg/Al 比有助于提高 Coulomb 效率且不存在繁琐的预调节过程。最近，He 等[47]在 MACC/THF 电解液中加入 $Mg(TFSI)_2$，显著改善镁金属在最初几圈充放电时的沉积溶解行为，即使在添加 2 g/L 水和暴露空气的情况下依然保持良好性能。多种物质之间的平衡保证了电解液较高的活性和对水、空气以及杂质的耐受性。

2.4　硼基电解质体系

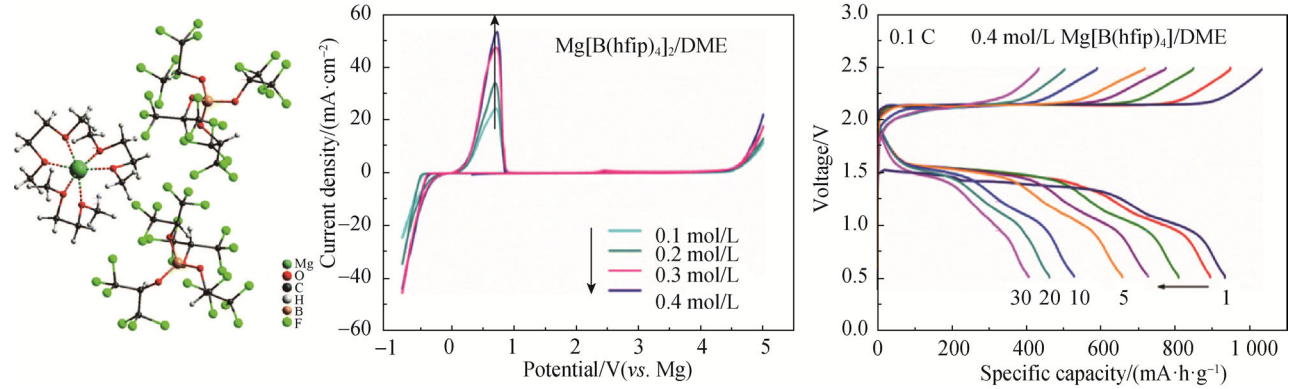
研究表明，电解液中氯离子会腐蚀电池基本组件以及传统金属集流体，如铝、铜、镍、不锈钢等[12, 48–49]。然而，以上 3 种 Mg/S 电池电解液(HMDS 基、TFSI 基、MACC 体系)活性离子普遍含有氯元素，导致电池在充电过程会出现严重的腐蚀过充现象，影响了电池 Coulomb 效率和循环性能[14, 18, 48]。因此，开发新型无氯电解液具有非常重要的意义。基于含硼阴离子的电解液在无氯元素参与的情况下可以实现镁的可逆沉积溶解，是一种极具前景的无腐蚀镁电池电解液体系。Zhu 等[50]报道了一种新型无卤素硼基电解液 $Mg[Mes_3BPh]_2$/THF，电化学性能测试显示该电解液离子电导率为 1.5 mS/cm，对不锈钢的电化学窗口高达 2.6 V *vs.* Mg/Mg^{2+}，没有明显的腐蚀现象。随后一系列由碳硼烷阴离子(如 $CB_{11}H_{12}^-$[51]、$CB_{11}H_{11}F^-$[52]、$HCB_9H_9^-$[53])组成的无腐蚀硼基镁电池电解液陆续被报道。这些碳硼烷镁盐电解液 Coulomb 效率均接近 100%，电化学窗口高于 3.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+}。虽然还未有相关 Mg/S 电池的报道，但碳硼烷阴离子的非亲核性让这类电解液在匹配亲电硫正极上成为可能。

弱配位阴离子在低极性溶剂中具有高溶解度、高离子电导率、高氧化稳定性以及低亲核性，在开发新型电池电解液方面很有前景[54–55]。Zhao-Karger 等[56–57]利用 $Mg(BH_4)_2$ 的强还原性与六氟异丙醇

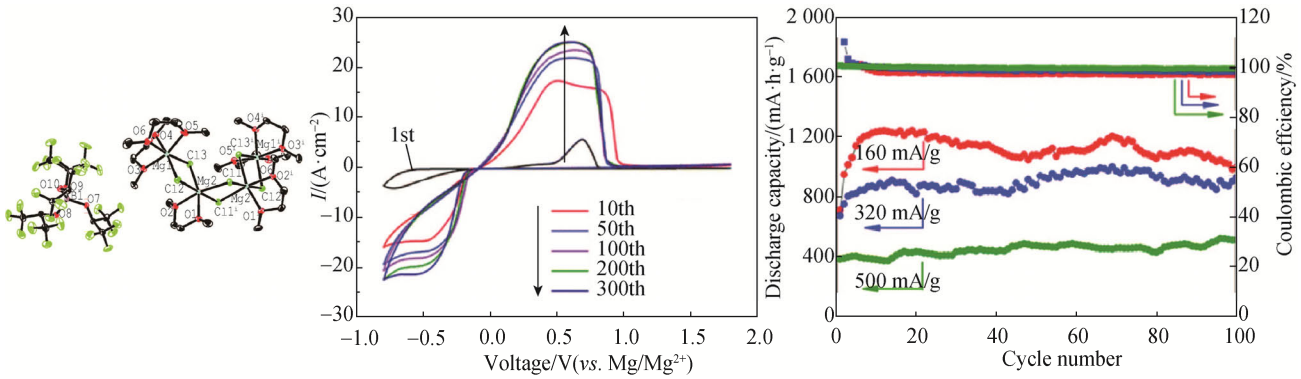
(hfip)反应，合成出了一种含有弱配位阴离子的新型氟化硼氧基镁盐($Mg[B(hfip)_4]_2$)电解液，活性物质单晶结构如图 5a 所示。由图 5b 可见，0.4 mol/L $Mg[B(hfip)_4]_2$/DME 电解液电化学性能卓越，镁沉积溶解电流密度超过 50 mA/cm^2，电化学窗口高达 4.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+}，离子电导率为 11 mS/cm。组装的 Mg/S 电池放电平台约为 1.50 V，非常接近理论放电电压(1.77 V)，如图 5c 所示。该研究成果提出了一种简易高效的合成方法，可将 $Mg(BH_4)_2$ 与多种氟化醇(R^F–OH)结合反应，开发更多含有弱配位阴离子的硼基电解液，扩展 Mg/S 电池电解液体系，反应方程式如式(4)所示[56]：

$$Mg(BH_4)_2+8\ R^F\text{–}OH \rightarrow Mg[B(OR^F)_4]_2+8\ H_2\uparrow \quad (4)$$

遵循这一思路，Luo 等[58]使用全氟频哪醇(pfpina)和 $Mg(BH_4)_2$ 合成了另一种非亲核有机硼基镁盐 (Mg-FPB)。Mg-FPB/DG 电解液能够实现可逆的 Mg 沉积 Coulomb 效率 95%，氧化稳定性高达 4.0 V *vs.* Mg/Mg^{2+}，有望应用于 Mg/S 电池中。



(a) Structure of $Mg[B(hfip)_4]_2\cdot 3DME$[56]　(b) CV curves of $Mg[B(hfip)_4]_2$/DME electrolyte[57]　(c) Mg/S cell performances for $Mg[B(hfip)_4]_2$ electrolyte[57]



(d) Structure of $[Mg_4Cl_6(DME)_6][B(HFP)_4]_2$[61]　(e) CV curves of OMBB electrolyte[61]　(f) Mg/S battery performances for OMBB electrolyte[61]

OMBB is THFPB/$MgCl_2$/Mg/DME.

图 5　硼基 Mg/S 电池电解液

Fig. 5　Boron-based electrolytes of Mg/S battery

Cui 小组开创性地将硼酸三(六氟异丙基)酯(THFPB)分别与 MgF_2[59]、MgO[60]、$MgCl_2$[61]、$Mg(BH_4)_2$[62]4 种常见的简单镁盐结合，开发了 4 种性能优异的非亲核硼酸盐基 Mg/S 电池电解液。THFPB/MgF_2/DME 电解液(BCM 电解液)离子电导率约 1.1 mS/cm，电化学窗口 3.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+}。质谱分析显示，BCM 电解液电化学循环前的阴离子是$[B(OCH(CF_3)_2)_3F]^-$，电化学反应后生成了活性阴离子$[B(OCH(CF_3)_2)_4]^-$，这与 Zhao-Karger 等报道的$[B(hfip)_4]^-$弱配位阴离子相同。以 BCM 电解液测试 Mg/S 电池初始放电容量高达 1 081 mA·h/g，30 圈循环后容量衰减 13.6%。而 THFPB/MgO/DME 电解液(BMOC 电解液)具有更高的氧化稳定性(4.2 V vs. Mg/Mg^{2+})，Mg/S 电池在 15 次充放电循环后仍保持 1 030 mAh/g，放电平台在 1.1 V 附近，电池能量密度超过 1 100 W·h/kg。$Mg(BH_4)_2$/THFPB/DG 电解液成功解决了 $Mg(BH_4)_2$ 在醚类溶剂溶解度低(0.01 mol/L)、氧化稳定性低(1.8 V *vs.* Mg/Mg^{2+})以及亲核性等问题，THFPB 的引入使得电解液浓度提高至 0.5 mol/L，电化学窗口扩宽到 2.8 V。如图 5e 所

示，THFPB/$MgCl_2$/Mg/DME 电解液(OMBB 电解液)电化学性能优异，沉积溶解电流密度高达 25 mA/cm^2，离子电导率为 5.58 mS/cm，Coulomb 效率超过 98%。如图 5d 所示，单晶 X 射线衍射证实 OMBB 电解液的活性离子分别为 $[Mg_4Cl_6(DME)_6]^{2+}$ 和 $[B(OCH(CF_3)_2)_4]^-$。如图 5f 所示，OMBB 电解液组装的 Mg/S 电池在 160 mA/g 电流密度下，100 次充放循环比容量始终高于 1 000 mA·h/g，没有明显的容量衰减。即使在大电流密度(500 mA/g)下依然可以稳定工作 100 圈。

2.5 其他镁硫电池电解质

除了以上 4 种典型的镁硫电池电解质体系，许多研究团队也开发出了多种非亲核型电解质实现了 Mg/S 电池的稳定充放循环。Yang 等[63–64]和 Zhao 等[65]发现三氟甲磺酸镁 $Mg(SO_3CF_3)_2$ 和双(二异丙氨基)镁 $Mg[N(C_3H_7)_2]_2$ 分别与 $AlCl_3$ 或 $MgCl_2$ 反应制备的电解液可以实现镁的可逆沉积溶解。在锂盐(LiCl 或 $LiSO_3CF_3$)添加剂的辅助下均可应用于 Mg/S 电池，这类电解液具有合成方法简单、成本低等优点。针对电解液中铝的共沉积问题，Xu 等[66]使用 YCl_3 代替 $AlCl_3$，合成出的 $MgCl_2$/YCl_3-DG/IL 电解液在 0.5 mA/cm^2 电流密度下镁沉积溶解过电势仅 0.11 V，Coulomb 效率高达 98.7%。以 MgS_8/石墨烯/碳纳米管为正极的 Mg/S 电池 50 圈充放电后仍保持接近 1 000 mA·h/g 的高比容量。

综上所述，非亲核电解液的发展是 Mg/S 电池走向实用化的基础。表 1 汇总了典型的非亲核镁电池电解液性能参数，不同类型电解液具有各自独特

表 1 非亲核镁电池电解液性能参数比较

Table 1 Comparison of properties on non-nucleophilic magnesium battery electrolytes

Electrolytes	Ionic conductivity /(mS·cm^{-1})	Coulombic efficiency	Oxidative stability/V	Mg-S battery capacity/(mA·h·g^{-1})@current rate/(mA·g^{-1}) (cycle)	Reference
HMDSMgCl+$AlCl_3$		100%	3.3	394@83 (2nd)	[13]
$Mg(HMDS)_2$+$AlCl_3$	1.720	98%	3.3		[27]
		100%	3.5	400@83 (100th)	[31]
$Mg(HMDS)_2$+$AlCl_3$+$MgCl_2$		98%	3.2	260@20 (20th)	[28]
				236@20 (50th)	[67]
$Mg(HMDS)_2$+$AlCl_3$+LiTFSI		92%	2.7	1 000@71 (30th)	[32]
$Mg(HMDS)_2$+$MgCl_2$	0.500	99%	2.8		[30]
$Mg(TFSI)_2$	3.030	96%	3.4	200@34 (4th)	[33]
		60%	3.0		[34]
$Mg(TFSI)_2$+ $MgCl_2$		93%	3.0	600@100 (100th)	[39]
$MgCl_2$ +$AlCl_3$	2.000	99%	3.1		[40]
	8.500	100%	2.5	40@17 (20th)	[19]
$MgCl_2$ +$AlCl_3$+Mg		100%	3.8		[44]
$MgCl_2$ +$AlCl_3$+CrCl	0.230	100%	3.1		[46]
$MgCl_2$ +$AlCl_3$+ $Mg(TFSI)_2$		90%	2.6		[47]
$MgCl_2$ +$AlCl_3$+LiCl		98%	3.6	300@670 (500th)	[20]
$Mg(CB_{11}H_{12})_2$	1.800	99%	3.5		[51]
$Mg(HB_9H_9)_2$	1.570		3.5		[53]
$Mg[B(hfip)_4]_2$	11.000	100%	4.5	200@167 (100th)	[57]
Mg-PFB	3.950	95%	4.0		[58]
THFPB+MgF_2	1.100	99%	3.5	934@50 (30th)	[59]
THFPB+MgO	0.174		4.2	1 133@10 (10th)	[60]
THFPB+$MgCl_2$+Mg	5.580	98%	3.3	1 000@160 (100th)	[61]
THFPB+$Mg(BH_4)_2$	3.720	99%	2.8	526@50 (30th)	[62]
$MgCl_2$ +YCl_3		98%	3.0	1 000@80 (50th)	[66]
$Mg(SO_3CF_3)_2$+$AlCl_3$+$MgCl_2$+$LiSO_3CF_3$	1.880	90%	3.2	420@83 (55th)	[63]
MBA+$MgCl_2$+$AlCl_3$+LiCl		98%	2.5	518@167 (80th)	[64]
MBA+$AlCl_3$+LiCl	1.180	97%	2.6	400@67 (100th)	[65]

的化学性质和优势，却也存在不足之处。HMDS 基电解液作为最早应用于 Mg/S 电池的电解液体系综合性能优异，原料生产成本是限制其广泛发展的关键因素。TFSI 基电解液溶解度高、离子电导率好，但 $TFSI^-$阴离子对镁负极的钝化问题有待进一步研究讨论。MACC 电解液在成本方面具有显著优势，严重的腐蚀现象以及长时间的预处理活化问题是限制其应用的关键挑战。硼基电解液氧化稳定性高、离子电导率大且大部分不具有腐蚀性，测试到了最优异的 Mg/S 电池性能，但价格高昂的反应原料严重阻碍了可充 Mg/S 电池的实用化进程。开发同时具有稳定、低成本、无腐蚀性、电化学性能优异的非亲核电解液是未来的研究重点，这将为 Mg/S 电池的进一步发展和实用提供坚实的基础。

3　硫正极

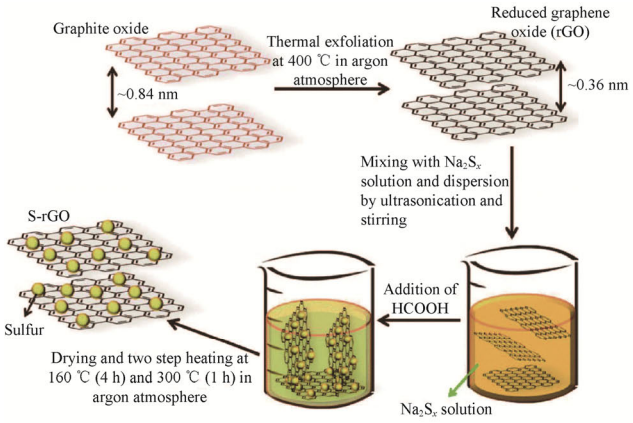
相比于其他正极材料，硫具有许多优势：1) 常温条件下硫以固体形式存在且储量丰富、安全无毒，在电池制造过程中处理方便、成本低廉；2) 硫具有很高的理论质量比容量(1 675 mA·h/g)和体积比容量(3 459 mA·h/cm^3)，是发展下一代能源存储系统最有前途的正极材料之一。

然而，硫的导电性不佳，若以全硫单质为正极无法实现电子转移，普遍的解决方案是把活性物质硫和各种碳材料(炭黑、多孔碳、石墨烯、碳纳米管)复合[3,14]。导电性优异的碳材料不仅能增强电子在电极界面间的快速迁移，而且可以物理吸附可溶性放电中间产物多硫化镁，在一定程度上抑制穿梭效应。机械性能较高的碳结构也能适应 Mg/S 电池放电前后不可避免的体积变化，防止电极的损坏破裂。在 Li/S 电池中，硫–碳复合正极已经被广泛应用[5–7]，但二价镁离子相比于一价的锂离子拥有更强的电荷吸引力和更高的反应势垒，因此关于硫正极在 Mg/S 电池中的应用更具有挑战性。

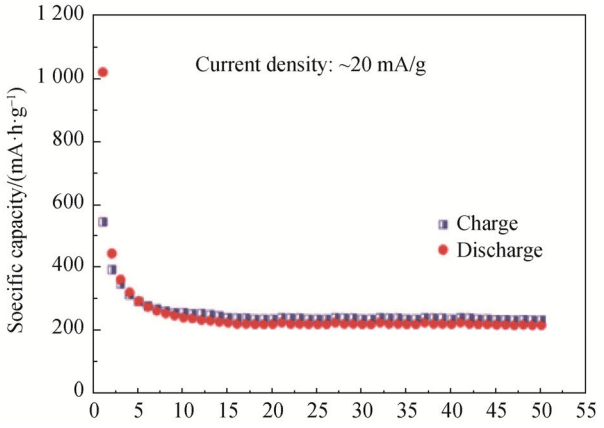
活性碳布与硫的复合正极(ACC-S)制备方法简单，电极性能优良，是各类金属/硫电池(Li/S、Mg/S)正极的典型代表材料之一[23,32,39,57,68–69]。Gao 等[23]通过实验和计算方法揭示了 Mg-ACC/S 电池的放电路径，首先是单质硫还原为长链多硫化物(MgS_x，$4\leqslant x\leqslant 8$)，进而转变为固体短链硫化物(MgS_2、MgS)。这一过程中，由于碳布的疏水性不能很好地固定可溶产物，长链多硫化物会从正极迁移至负极，导致活性物质的损失。Muthuraj 等[70]制备了 S/N 双掺杂的碳布集流体来防止电解液的腐蚀并捕获多硫化物，将 Mg/S 电池寿命从不足 20 圈提升至 40 圈。Yu 等[71]使用碳纳米纤维(CNF)包覆的硫正极同样能够提高活性物质利用率和 Mg/S 电池性能。CMK-3 由碳纳米管形成高度有序的交织复合介孔碳骨架，均匀的孔径(3~4 nm)和大的孔隙体积使得硫与碳之间具有良好的电接触[72]。Fichtner 小组[28,56–57]使用 S/CMK-3 为正极，证实了 S/CMK-3 复合材料在不同电解液体系下 Mg/S 电池的可行性。石墨烯基纳米结构具有表面积大、电荷迁移率高和良好的化学稳定性而成为储能应用的重要材料。如图 6a 和图 6b 所示，Vinayan 等[67]使用化学沉淀法将硫源负载在氧化还原石墨烯(r-GO)上。r-GO 表面的含氧官能团能与硫和多硫化物成键，缓解穿梭问题，Mg/S 电池可循环工作 50 圈。石墨炔(GDY)作为一种新型的碳同素异形体，孔隙分布均匀(0.542 nm)，层间距离大(0.365 nm)，是短链硫分子($S_{2\text{-}4}$)的良好储层[73–74]。如图 6c 和图 6d 所示，Du 等[75]使用简单的热合成方法，S_8 环裂解生成的短硫单元与 GDY 的高活性碳–碳三键发生反应，通过共价键和物理配位的形式存储在 GDY 内部的三角形孔隙中。基于硫/石墨炔(SGDY)正极的 Mg/S 电池实现了 36 圈的稳定循环，但电池充放电极化电势较大，载硫量较低。最近，Zhou 等[76]提出了一种沸石咪唑酯骨架(ZIF)结构材料 ZIF-67 衍生的 N、Co 共掺杂碳骨架作为 S 正极载体，在锂盐添加剂和 r-GO 隔膜修饰层的帮助下，1 C 放电倍率循环 200 圈仍保持有 400 mA·h/g 的容量，如图 6e 和图 6f 所示。掺杂的 Co、N 原子不仅能够有效吸附可溶性多硫化物延长电池循环寿命，而且具有催化作用以加快电极氧化还原反应，实现高倍率性能。

Zeng 等[77]和 Wang 等[78]采用 Cu 作为集流体，实现了全苯基络合物(APC)电解液在 Mg/S 电池中的应用。硫正极与亲核性 APC 电解液的兼容归功于 Cu 集流体的关键作用。Cu–S 之间的化学键作用保护了活性物质硫不受电解液的攻击，提高了硫与电解液的兼容性。近日，Lee 等[79]和 He 等[80]几乎同时探究了金属 Cu 对于 Mg/S 电池性能的影响，发现硫单质会与铜集流体反应生成电化学可逆性高的铜硫化物 CuS 或 CuS_2。MgS 的氧化还原反应动力学缓慢导致 Mg/S 电池可逆性差，铜硫化物形成并与 MgS 之间的可逆置换提高了 Mg/S 电池循环可逆性。因此，金属 Cu 稳定硫正极是改善 Mg/S 电池综合性能的有效途径之一，许多研究工作都把 Cu 作为集流体引入 Mg/S 全电池，并展现出卓越的容量、倍率和循

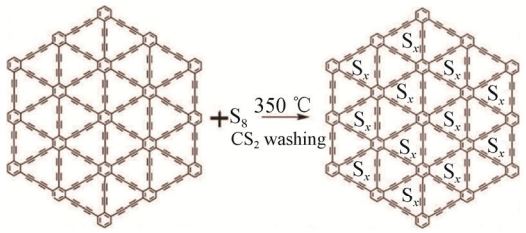
环性能[59,61,63–64,81]。然而，在评估 Mg/S 电池性能时，Cu 集流体作为非活性物质降低了电池整体质量比容量。此外，CuS 和 CuS_2 的放电电压平台低于 S 正极，在一定程度上影响了电池的能量密度[82–83]。



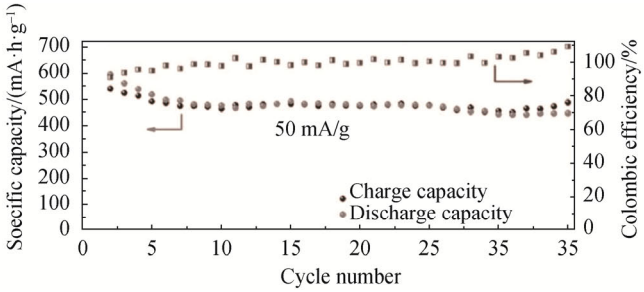
(a) Preparation process of S-rGO[67]



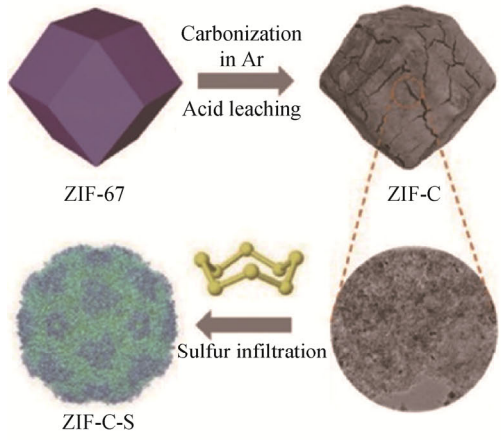
(b) Capacity stability of Mg/S-rGO battery[67]



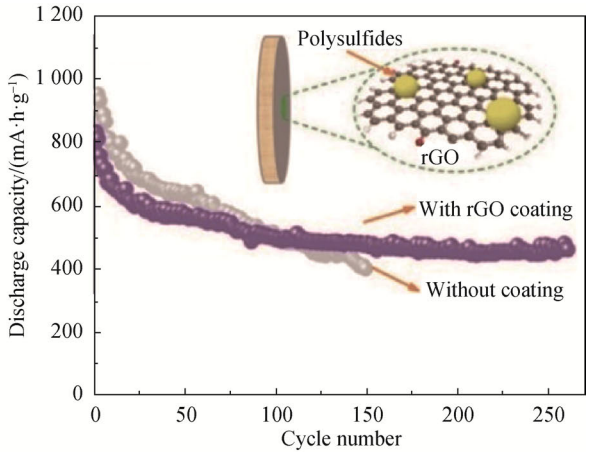
(c) Preparation process of SGDY[75]



(d) Capacity stability of Mg/SGDY battery[75]



(e) Preparation process of ZIF-C-S[76]



(f) Capacity stability of Mg/ ZIF-C-S battery[76]

SGDY is S/graphdiyne.

图 6 镁硫电池正极材料设计策略

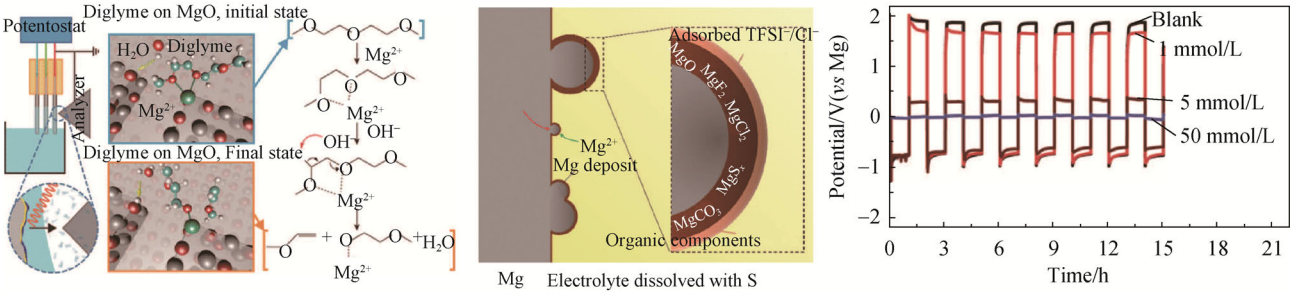
Fig. 6 Design strategy of cathode for Mg/S battery

4 镁负极及其与电解液界面的研究

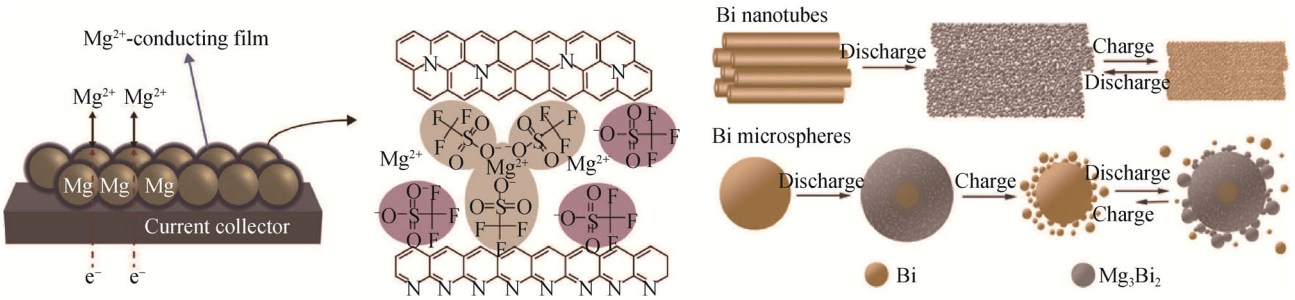
不同于锂负极的固体电解质界面膜(SEI)，金属镁和电解液界面形成的钝化层一般无法传导镁离子，Mg/S 电池在充放电过程中负极过电势大，影响了电池容量和循环寿命。因此，了解电极/电解液界面对改善电化学性能和稳定性至关重要，许多研究组希望借助各种精细的表征技术深入研究电极/电解液界面的电化学行为。如图 7a 所示，Yu 等[84]使用环境压力软 X 射线光电子能谱(APXPS)并结合理论模拟发现镁负极氧化表面的缺陷、水杂质以及游离的 OH^-共同诱导了电极/电解液界面上的 DG 和 $TFSI^-$的化学分解。化学修饰醚类溶剂或添加 OH^-清除剂有可能增强金属镁负极与电解液界面的稳定

性。最近，Hu 等[85]采用原位原子力显微镜(AFM)，在纳米尺度下系统研究了镁的沉积/溶解界面过程。在 HMDS 电解液体系中溶剂对镁的沉积形貌影响显著。在四乙二醇二甲醚(TG)溶剂中，镁离子与含有 5 个氧原子的 TG 分子以及氯离子形成六配位，相比于 DG 溶剂具有更强的螯合作用和稳定性，实现更加均匀地成核、结晶和溶解。Gao 等[86]使用 Ar^+ 溅射的方法逐层剥离负极表面层，高分辨 XPS 揭示了镁负极与 $MgTFSI_2/MgCl_2$/DME 电解液界面膜的主要成分。如图 7b 所示，界面层一共分为 3 层：最外层是附着电解液阴离子($TFSI^-$、Cl^-)的吸附层，含有 C=O、C—O 的有机物中间层，内层则是由 MgO、$MgCl_2$、MgS_x、MgF_2、$MgCO_3$ 等组成的无机物层。这些物质大部分无法有效传导 Mg^{2+}，可能是导致镁电池失效的重要原因。

鉴于金属镁负极与电解液界面的不稳定性，构建既能快速传导镁离子，又能保护金属镁的人造 SEI 是一种解决 Mg/S 电池界面问题的有效方法。如图 7d 所示，Son 等[87]以镁粉、炭黑、聚丙烯腈和三氟甲磺酸镁为原料，在 Mg 负极表面设计了一个能传导 Mg^{2+} 的稳定间相层，离子电导率为 1.19×10^{-3} mS/cm。这一间相层不仅可以抑制电解液与镁负极的不良反应，而且可以阻挡水对金属镁的钝化。Li 等[88]通过氢氟酸在镁负极表面形成一层化学惰性的 MgF_2 保护层防止界面副反应的发生。以上 2 种人造 SEI 层合成方法复杂且存在安全问题，Lv 等[89]和 Zhang 等[90]通过简单安全的离子交换和合金化反应，制备了 2 种负极保护层(Sn 基和 Ge 基 SEI 层)。这种人造 SEI 层既能为镁离子传输提供了通道，又能阻止 $Mg(TFSI)_2$/DME 电解液与金属镁的副反应，降低沉积溶解过电势。除了 MgF_2、Li 等[91]发现 MgI_2 同样具有传导镁离子的能力。在 $Mg(TFSI)_2$/DME 电解液中加入少量(<0.05 mol/L)碘单质，镁负极表面会形成一层镁离子固态导体 MgI_2 层。如图 7c 所示，添加 I_2 能够显著降低镁沉积溶解过电势。Mg/Mg/S 三电极电池的充放电曲线表明，Mg/S 电池过电势降低归因于镁负极界面过电位的减小。近日，Tang 等[92]利用锂盐电解液(Li[B(hfip)$_4$]/DME)在负极界面形成了一层含锂的稳定镁离子导体层，阻止了金属镁与电解液的寄生反应。目前，这些人造 SEI 层在 Mg/S 电池中的应用不多，但它对镁负极的保护作用得到了很好的验证。



(a) Schematic of APXPS and electrode/electrolyte interface[84]　(b) Structure of passivation layer[86]　(c) Mg stripping/deposition overpotential with different amount of I_2 additives[91]



(d) Schematic and structure of artificial Mg^{2+} conducting interface[87]　(e) Structural transformation of Bi during the discharge/charge process[93]

APXPS is environmental pressure soft X ray photoelectron spectroscopy

图 7　镁负极及其界面表征与保护

Fig. 7　Characterization and protection of Mg anode and Mg/electrolyte interface

设计镁–金属(Bi、Sn、Ga 等)合金是改善镁电池负极稳定性的另一条思路。如图 7e 所示，Shao 等[93]以 Bi 纳米管作为镁电池负极材料，Mg^{2+} 在嵌入/脱出过程中与金属 Bi 形成 Mg_3Bi_2 合金。这种合

金型负极可以保护金属镁不受 $Mg(TFSI)_2$ 电解液的钝化，实现稳定的电化学循环。近日，Meng 等[94]以 Mg_3Bi_2 为负极组装了 Mg_3Bi_2/S 电池，在 0.5 C 高倍率下能循环工作 30 圈，为 Mg/S 电池界面问题提供了解决思路。除了镁铋合金，还有研究发现 $MgSn_2$[95]和 Mg_2Ga_5[96]合金同样可以提升负极与电解液之间的界面稳定性，但目前还未应用于 Mg/S 电池体系，有待后续深入研究。

早期研究认为金属镁倾向于平面层状沉积，因此不会生长枝晶[10–11,29,97]。但最近有研究显示，金属镁也可能在电化学沉积过程中形成枝晶[98–101]。Ding 等[100]在 0.3 mol/L $Mg(TFSI)_2$/DG 电解液中观察到了球状枝晶生长以及随后的电池微短路现象。Davidson 等[98,101]也在 0.5 mol/L MeMgCl/THF 电解液中发现了镁枝晶的生成。模拟计算表明枝晶的产生取决于离子扩散速率和电化学反应速率之间的快慢。较低的工作温度、快速的充电速率以及负极边缘的局部过电位会进一步加剧枝晶的生长。虽然以上研究结果提出了镁枝晶生长的可能性，但对于其他电解液体系，尤其是 Mg/S 电池电解液是否具有普适性有待进一步验证。

5 总结与展望

Mg/S 电池具有能量密度高、成本低、安全性高等优势，是极具前景的电池储能体系之一。Mg/S 电池的发展源于非亲核电解液的开发，目前主要有 HMDS 基、TFSI 基、MACC 以及硼基体系 4 种典型的 Mg/S 电池电解液。不同类型的电解液具有各自独特的化学性质和优势，但也存在各自的不足之处。开发同时具有成本低、电化学稳定、无腐蚀性、性能优异的 Mg/S 电池电解液仍是关键挑战。此外，硫/碳复合正极结构优化、镁负极界面表征和保护、集流体材料选择、隔膜改性修饰等均是改善 Mg/S 电池综合性能的重要因素。

虽然 Mg/S 电池已经取得了许多突破性进展，但目前 Mg/S 电池还处于初期发展阶段，尤其在基础问题方面依然缺乏足够的认识和理解。例如，硫正极在不同电解液体系下最终放电产物的认证，镁负极界面层成分的表征，多硫化物在氧化还原反应过程中的路径，电池失效机制等。为了深刻理解 Mg/S 电池的电化学本质，未来需要应用更多更精细的表征技术进行更加细致的研究分析。此外，通过实验结合理论计算研究镁硫电池的充放电行为是十分必要的，这将为设计实用化的镁硫二次电池提供坚实的理论依据。

参考文献:

[1] ARMAND M,TARASCON J M, Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652–657.

[2] HONG X, MEI J, WEN L, et al. Nonlithium metal–sulfur batteries: Steps toward a leap[J]. Adv Mater, 2019, 31(5): 1802822.

[3] CHUNG S-H, MANTHIRAM A, Current status and future prospects of metal–sulfur batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(27): 1901125.

[4] LIU M, YE F, LI W, et al. Chemical routes toward long-lasting lithium/sulfur cells[J]. Nano Research, 2016, 9(1): 94–116.

[5] FANG R, ZHAO S, SUN Z, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1606823.

[6] LI T, BAI X, GULZAR U, et al. A comprehensive understanding of lithium–sulfur battery technology[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(32): 1901730.

[7] PENG H-J, HUANG J-Q, CHENG X-B, et al. Lithium-sulfur batteries: Review on high-loading and high-energy lithium–sulfur batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(24): 1770141.

[8] RONG G, ZHANG X, ZHAO W, et al. Liquid-phase electrochemical scanning electron microscopy for *in situ* investigation of lithium dendrite growth and dissolution[J]. Adv Mater, 2017, 29(13): 1606187.

[9] PONROUCH A, BITENC J, DOMINKO R, et al. Multivalent rechargeable batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 20: 253–262.

[10] LING C, BANERJEE D, MATSUI M, Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: Why it prefers the non-dendritic morphology[J]. Electrochim Acta, 2012, 76: 270–274.

[11] SAHA P, DATTA M K, VELIKOKHATNYI O I, et al. Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future[J]. Prog Mater Sci, 2014, 66: 1–86.

[12] ATTIAS R, SALAMA M, HIRSCH B, et al. Anode-electrolyte interfaces in secondary magnesium batteries[J]. Joule, 2019, 3(1): 27–52.

[13] KIM H S, ARTHUR T S, ALLRED G D, et al. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode[J]. Nat Commun, 2011, 2(1): 6.

[14] WANG P, BUCHMEISER M R. Rechargeable magnesium–sulfur battery technology: State of the art and key challenges[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(49): 1905248.

[15] 李亚琦，左朋建，李睿楠，等. 镁硫二次电池电解液[J]. 化学进展, 2017, 29(5): 553–562.
LI Yaqi, ZUO Pengjian, LI Ruinan, et al. Electrolytes for rechargeable magnesium-sulfur batteries[J]. Prog Chem (in Chinese), 2017, 29(5): 553–562.

[16] ZHAO-KARGER Z, FICHTNER M. Magnesium-sulfur battery: Its beginning and recent progress[J]. MRS Commun, 2017, 7(4): 770–784.

[17] KONG L, YAN C, HUANG J Q, et al. A review of advanced energy materials for magnesium–sulfur batteries[J]. Energy Environ Mater, 2018, 1(3): 100–112.

[18] ZHANG Z H, DONG S M, CUI Z L, et al. Rechargeable magnesium batteries using conversion-type cathodes: A perspective and minireview[J]. Small Methods, 2018, 2(10): 15.

[19] LI W F, CHENG S, WANG J, et al. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of a simple magnesium electrolyte for magnesium/sulfur batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(22): 6406–6410.

[20] FAN H, ZHENG Z, ZHAO L, et al. Extending cycle life of Mg/S battery by activation of mg anode/electrolyte interface through an LiCl-assisted $MgCl_2$ solubilization mechanism[J]. Adv Funct Mater, 2019: 1909370.

[21] XU Y, YE Y, ZHAO S, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopic investigation of the capacity degradation mechanism in Mg/S batteries[J]. Nano Lett, 2019, 19(5): 2928–2934.

[22] ROBBA A, VIZINTIN A, BITENC J, et al. Mechanistic study of magnesium-sulfur batteries[J]. Chem Mater, 2017, 29(21): 9555–9564.

[23] GAO T, JI X, HOU S, et al. Thermodynamics and kinetics of sulfur cathode during discharge in MgTFSI2-DME electrolyte[J]. Adv Mater, 2018, 30(3): 8.

[24] GREGORY T D, HOFFMAN R J,WINTERTON R C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium: Applications to energy storage[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(3): 775–780.

[25] AURBACH D, LU Z, SCHECHTER A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407(6805): 724–727.

[26] LIEBENOW C, YANG Z,LOBITZ P. The electrodeposition of magnesium using solutions of organomagnesium halides, amidomagnesium halides and magnesium organoborates[J]. Electrochem Commun, 2000, 2(9): 641–645.

[27] ZHAO-KARGER Z, ZHAO X, FUHR O, et al. Bisamide based non-nucleophilic electrolytes for rechargeable magnesium batteries[J]. RSC Adv, 2013, 3(37): 16330–16335.

[28] ZHAO-KARGER Z, ZHAO X, WANG D, et al. Performance improvement of magnesium sulfur batteries with modified non-nucleophilic electrolytes[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(3): 1401155.

[29] YOO H D, SHTERENBERG I, GOFER Y, et al. Mg rechargeable batteries: An on-going challenge[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(8): 2265–2279.

[30] LIAO C, SA N, KEY B, et al. The unexpected discovery of the $Mg(HMDS)_2/MgCl_2$ complex as a magnesium electrolyte for rechargeable magnesium batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(11): 6082–6087.

[31] XU Y, LI W, ZHOU G, et al. A non-nucleophilic mono-Mg^{2+} electrolyte for rechargeable Mg/S battery[J]. Energy Storage Mater, 2018, 14: 253–257.

[32] GAO T, NOKED M, PEARSE A J, et al. Enhancing the reversibility of Mg/S battery chemistry through Li^+ mediation[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(38): 12388–12393.

[33] HA S-Y, LEE Y-W, WOO S W, et al. Magnesium(II) bis(trifluoromethane sulfonyl) imide-based electrolytes with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(6): 4063–4073.

[34] SHTERENBERG I, SALAMA M, YOO H D, et al. Evaluation of $(CF_3SO_2)_2N^-$(TFSI) based electrolyte solutions for Mg batteries[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(13): A7118–A7128.

[35] MULDOON J, BUCUR C B,GREGORY T, Fervent hype behind magnesium batteries: An open call to synthetic chemists-electrolytes and cathodes needed[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(40): 12064–12084.

[36] KANG S-J, KIM H, HWANG S, et al. Electrolyte additive enabling conditioning-free electrolytes for magnesium batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(1): 517–524.

[37] SA N, PAN B, SAHA-SHAH A, et al. Role of chloride for a simple, non-grignard Mg electrolyte in ether-based solvents[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(25): 16002–16008.

[38] MA Z, KAR M, XIAO C, et al. Electrochemical cycling of Mg in $Mg(TFSI)_2$/tetraglyme electrolytes[J]. Electrochem Commun, 2017, 78: 29–32.

[39] GAO T, HOU S, WANG F, et al. Reversible S^0/MgS_x redox chemistry in a $MgTFSI_2/MgCl_2$/DME electrolyte for rechargeable Mg/S batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(43): 13526–13530.

[40] DOE R E, HAN R, HWANG J, et al. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries[J]. Chem Commun, 2014, 50(2): 243–245.

[41] LIU T, SHAO Y, LI G, et al. A facile approach using $MgCl_2$ to formulate high performance Mg^{2+} electrolytes for rechargeable Mg batteries[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(10): 3430–3438.

[42] SEE K A, CHAPMAN K W, ZHU L, et al. The Interplay of Al and Mg speciation in advanced Mg battery electrolyte solutions[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(1): 328–337.

[43] SEE K A, LIU Y-M, HA Y, et al. Effect of concentration on the electrochemistry and speciation of the magnesium aluminum chloride complex electrolyte solution[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(41): 35729–35739.

[44] LUO J, HE S, LIU T L. Tertiary $Mg/MgCl_2/AlCl_3$ inorganic Mg^{2+} electrolytes with unprecedented electrochemical performance for reversible Mg deposition[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(5): 1197–1202.

[45] YUJING B, JIAN L, BO H, et al. Chemistry and electrochemical performance of Mg electrolytes for rechargeable Mg batteries: A study of Mg powder scavenger[J]. ECS Trans, 2017, 80(10): 343–348.

[46] HA J H, ADAMS B, CHO J-H, et al. A conditioning-free magnesium chloride complex electrolyte for rechargeable magnesium batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(19): 7160–7164.

[47] HE Y, LI Q, YANG L, et al. Electrochemical-conditioning-free and water-resistant hybrid $AlCl_3/MgCl_2/Mg(TFSI)_2$ electrolytes for rechargeable magnesium batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 58(23): 7615–7619.

[48] MULDOON J, BUCUR C B, OLIVER A G, et al. Corrosion of magnesium electrolytes: Chlorides-the culprit[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(2): 482–487.

[49] HA J H, CHO J-H, KIM J H, et al. 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chloride as an effective corrosion inhibitor for stainless steel current collectors in magnesium chloride complex electrolytes[J]. J Power Sources, 2017, 355: 90–97.

[50] ZHU J J, GUO Y S, YANG J, et al. Halogen-free boron based electrolyte solution for rechargeable magnesium batteries[J]. J Power Sources, 2014, 248: 690–694.

[51] TUTUSAUS O, MOHTADI R, ARTHUR T S, et al. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 54(27): 7900–7904.

[52] HAHN N T, SEGUIN T J, LAU K-C, et al. Enhanced stability of the carba-closo-dodecaborate anion for high-voltage battery electrolytes through rational design[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(35): 11076–11084.

[53] MCARTHUR S G, JAY R, GENG L, et al. Below the 12-vertex: 10-vertex carborane anions as non-corrosive, halide free, electrolytes for rechargeable Mg batteries[J]. Chem Commun, 2017, 53(32):

4453–4456.

[54] RIDDLESTONE I M, KRAFT A, SCHAEFER J, et al. Taming the cationic beast: Novel developments in the synthesis and application of weakly coordinating anions[J]. Angew Chem Int Edit, 2018, 57(43): 13982–14024.

[55] GEIGER W E, BARRIèRE F. Organometallic electrochemistry based on electrolytes containing weakly-coordinating fluoroarylborate anions[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(7): 1030–1039.

[56] ZHAO-KARGER Z, BARDAJI M E G, FUHR O, et al. A new class of non-corrosive, highly efficient electrolytes for rechargeable magnesium batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(22): 10815–10820.

[57] ZHAO-KARGER Z, LIU R Y, DAI W X, et al. Toward highly reversible magnesium-sulfur batteries with efficient and practical $Mg[B(hfip)_4]_2$ electrolyte[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(8): 2005–2013.

[58] LUO J, BI Y, ZHANG L, et al. A stable, non-corrosive perfluorinated pinacolatoborate Mg electrolyte for rechargeable Mg batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2019, 58(21): 6967–6971.

[59] ZHANG Z H, CUI Z L, QIAO L X, et al. Novel design concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(11): 10.

[60] XU H M, ZHANG Z H, CUI Z L, et al. Strong anion receptor-assisted boron-based Mg electrolyte with wide electrochemical window and non-nucleophilic characteristic[J]. Electrochem Commun, 2017, 83: 72–76.

[61] DU A B, ZHANG Z H, QU H T, et al. An efficient organic magnesium borate-based electrolyte with non-nucleophilic characteristics for magnesium-sulfur battery[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(12): 2616–2625.

[62] XU H, ZHANG Z, LI J, et al. Multifunctional additives improve the electrolyte properties of magnesium borohydride toward magnesium–sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(28): 23757–23765.

[63] YANG Y, WANG W, NULI Y, et al. High active magnesium trifluoromethanesulfonate-based electrolytes for magnesium–sulfur batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(9): 9062–9072.

[64] YANG Y, QIU Y, NULI Y, et al. A novel magnesium electrolyte containing a magnesium bis(diisopropyl)amide–magnesium chloride complex for rechargeable magnesium batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(31): 18295–18303.

[65] ZHAO X, YANG Y, NULI Y, et al. A new class of electrolytes based on magnesium bis(diisopropyl)amide for magnesium–sulfur batteries[J]. Chem Commun, 2019, 55(43): 6086–6089.

[66] XU Y, ZHOU G, ZHAO S, et al. Improving a Mg/S Battery with YCl_3 additive and magnesium polysulfide[J]. Adv Sci, 2019, 6(4): 1800981.

[67] VINAYAN B P, ZHAO-KARGER Z, DIEMANT T, et al. Performance study of magnesium–sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte[J]. Nanoscale, 2016, 8(6): 3296–3306.

[68] ELAZARI R, SALITRA G, GARSUCH A, et al. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries[J]. Adv Mater, 2011, 23(47): 5641–5644.

[69] KOZEN A C, LIN C-F, PEARSE A J, et al. Next-generation lithium metal anode engineering *via* atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5884–5892.

[70] MUTHURAJ D, GHOSH A, KUMAR A, et al. Nitrogen and sulfur doped carbon cloth as current collector and polysulfide immobilizer for magnesium-sulfur batteries[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(3): 684–689.

[71] YU X, MANTHIRAM A. Performance enhancement and mechanistic studies of magnesium–sulfur cells with an advanced cathode structure[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1(2): 431–437.

[72] JI X, LEE K T, NAZAR L F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries[J]. Nat Mater, 2009, 8(6): 500–506.

[73] ZHOU J, GAO X, LIU R, et al. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(24): 7596–7599.

[74] WANG N, HE J, WANG K, et al. Graphdiyne-based materials: Preparation and application for electrochemical energy storage[J]. Adv Mater, 2019, 31(42): 1803202.

[75] DU H P, ZHANG Z H, HE J J, et al. A delicately designed sulfide graphdiyne compatible cathode for high-performance lithium/magnesium-sulfur batteries[J]. Small, 2017, 13(44): 9.

[76] ZHOU X, TIAN J, HU J, et al. High rate magnesium-sulfur battery with improved cyclability based on metal-organic framework derivative carbon host[J]. Adv Mater, 2018, 30(7): 1704166.

[77] ZENG L Q, WANG N, YANG J, et al. Application of a sulfur cathode in nucleophilic electrolytes for magnesium/sulfur batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(12): A2504–A2512.

[78] WANG W, YUAN H, NULI Y, et al. Sulfur@microporous carbon cathode with a high sulfur content for magnesium–sulfur batteries with nucleophilic electrolytes[J]. J Phys Chem C, 2018, 122(46): 26764–26776.

[79] LEE B, CHOI J, NA S, et al. Critical role of elemental copper for enhancing conversion kinetics of sulphur cathodes in rechargeable magnesium batteries[J]. Appl Surf Sci, 2019, 484: 933–940.

[80] HE P, FORD H O, MERRILL L C, et al. Investigation of the effects of copper nanoparticles on magnesium–sulfur battery performance: How practical is metallic copper addition?[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(9): 6800–6807.

[81] ZHANG Z, CHEN B, XU H, et al. Self-established rapid magnesiation/De-magnesiation pathways in binary selenium–copper mixtures with significantly enhanced Mg-ion storage reversibility[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(1): 1701718.

[82] MAO M, GAO T, HOU S, et al. High-energy-density rechargeable Mg battery enabled by a displacement reaction[J]. Nano Lett, 2019, 19(9): 6665–6672.

[83] XIONG F, FAN Y, TAN S, et al. Magnesium storage performance and mechanism of CuS cathode[J]. Nano Energy, 2018, 47: 210–216.

[84] YU Y, BASKIN A, VALERO-VIDAL C, et al. Instability at the electrode/electrolyte interface induced by hard cation chelation and nucleophilic attack[J]. Chem Mater, 2017, 29(19): 8504–8512.

[85] HU X-C, SHI Y, LANG S-Y, et al. Direct insights into the electrochemical processes at anode/electrolyte interfaces in magnesium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2018, 49: 453–459.

[86] GAO T, HOU S, HUYNH K, et al. Existence of solid electrolyte interphase in Mg batteries: Mg/S chemistry as an example[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(17): 14767–14776.

[87] SON S B, GAO T, HARVEY S P, et al. An artificial interphase enables reversible magnesium chemistry in carbonate electrolytes[J]. Nat Chem, 2018, 10(5): 532–539.

[88] LI B, MASSE R, LIU C, et al. Kinetic surface control for improved magnesium-electrolyte interfaces for magnesium ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 22: 96–104.

[89] LV R, GUAN X, ZHANG J, et al. Enabling Mg metal anodes rechargeable in conventional electrolytes by fast ionic transport interphase[J]. Natl Sci Rev, 2019, 10.1093/nsr/nwz157.

[90] ZHANG J, GUAN X, LV R, et al. Rechargeable Mg metal batteries enabled by a protection layer formed in vivo[J]. Energy Storage Mater, 2019, 10.1016/j.ensm.2019.11.012.

[91] LI X, GAO T, HAN F, et al. Reducing Mg anode overpotential *via* ion conductive surface layer formation by iodine additive[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(7): 1701728.

[92] TANG K, DU A, DONG S, et al. A stable solid electrolyte interphase for magnesium metal anode evolved from a bulky anion lithium salt[J]. Adv Mater, 2019, 32(6): 1904987.

[93] SHAO Y, GU M, LI X, et al. Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg ion batteries[J]. Nano Lett, 2014, 14(1): 255–260.

[94] MENG Z, FOIX D, BRUN N, et al. Alloys to replace Mg anodes in efficient and practical Mg-ion/sulfur batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(9): 2040–2044.

[95] SINGH N, ARTHUR T S, LING C, et al. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2013, 49(2): 149–151.

[96] WANG L, WELBORN S S, KUMAR H, et al. High-rate and long cycle-life alloy-type magnesium-ion battery anode enabled through (De)magnesiation-induced near-room-temperature solid–liquid phase transformation[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(45): 1902086.

[97] MATSUI M. Study on electrochemically deposited Mg metal[J]. J Power Sources, 2011, 196(16): 7048–7055.

[98] DAVIDSON R, VERMA A, SANTOS D, et al. Formation of magnesium dendrites during electrodeposition[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(2): 375–376.

[99] MACLAUGHLIN C M, Status and outlook for magnesium battery technologies: A conversation with Stan Whittingham and Sarbajit Banerjee[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(2): 572–575.

[100] DING M S, DIEMANT T, BEHM R J, et al. Dendrite growth in Mg metal cells containing $Mg(TFSI)_2$/glyme electrolytes[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(10): A1983–A1990.

[101] DAVIDSON R, VERMA A, SANTOS D, et al. Mapping mechanisms and growth regimes of magnesium electrodeposition at high current densities[J]. Mater Horiz, 2020, 10.1039/c9mh01367a.