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.0454-5648.20200022

综 合 评 述

镁离子电池关键材料研究进展

刘凡凡，王田甜，范丽珍

(北京科技大学新材料技术研究院，北京 100083)

摘 要：镁离子电池因其体积容量高、资源丰富、环境友好等优势，在大规模储能领域有着重要的应用前景。然而，由于镁离子较高的电荷密度和较强的溶剂化作用限制了其在电极和电解质中的可逆脱嵌，导致其电化学性能不佳。因此，开发稳定、高效的电极材料，同时设计并优化与其相匹配的电解质对于构建高容量、长寿命的镁离子电池至关重要。主要总结了镁离子电池电极材料和电解质最新的研究进展，讨论了它们面临的挑战和可行的解决策略，为今后的研究提供参考。

关键词：镁离子电池；正极材料；负极材料；电解质
中图分类号：O646；TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–0947–16
网络出版时间：2020–04–13

Recent Development on Key Materials for Rechargeable Magnesium Batteries

LIU Fanfan, *WANG Tiantian*, *FAN Lizhen*
(Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Rechargeable magnesium-ions batteries (RMBs) have attracted termendous attention in large-scale energy storage applications due to the high volumetric capacity, great earth abundance, and environmental friendliness. However, the existing electrodes and electrolyte cannot fully facilitate the Mg^{2+} ion insertion/extraction due to the higher charge density and stronger solvation of Mg ions, resulting in a poor electrochemical performance. Developing stable and high-efficiency electrode materials is thus a key issue to promote the practical application of RMBs. Furthermore, it is essential for the construction of high-capacity and long-lifespan RMBs to optimize the electrolyte. Recent development on electrode materials and electrolytes for RMBs was reviewed, and some challenges and possible resolution strategies were also discussed.

Keywords: rechargeable magnesium batteries; cathode materials; anode materials; electrolyte

镁是一种活泼金属，地壳中镁含量居第 5 位(图 1)[1]，密度为 1.74 g/cm^3，具有良好的导热导电性。在元素周期表中，镁与锂处于对角线位置，具有相似的化学性质。但是镁不如锂活泼，易操作，安全性好，价格低廉(是 Li 的 1/24)，无污染且镁负极不产生枝晶，Mg^{2+}/Mg 电势较负(–2.37 V *vs*. 标准氢电极)，其理论体积能量密度(3 833 mA·h/cm^3)远高于 Li (2 046 mA·h/cm^3)。而且，我国镁储量居世界首位，拥有开发镁电池的独特优势。开发低成本、高性能的可充电镁离子电池被视为二次储能技术发展的一个重要方向[2]。因此，开展镁离子电池相关研究工作对未来能源的可持续发展具有重要意义。

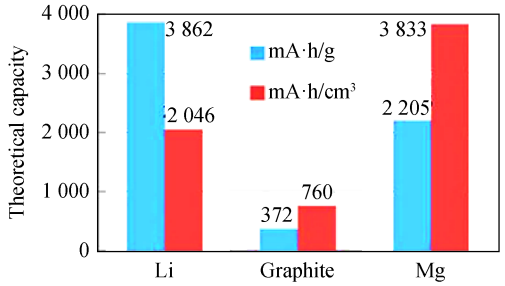
镁离子电池的工作原理与锂、钠等二次电池相似。根据对锂、钠电池的研发经验和技术，镁离子电池得到众多学者的广泛研究。然而，现阶段镁离子电池的研究发展还较为缓慢，主要是因为：1) 镁二价离子具有较高的电荷密度和较小的离子半径(0.072 nm)，溶剂化作用强，很难像 Li^+一样容易地

收稿日期：2020–01–14。　修订日期：2020–02–25。
基金项目：国家重点研发项目(2017YFE0113500)。
第一作者：刘凡凡(1989—)，女，博士研究生。
通信作者：范丽珍(1975—)，女，博士，教授。

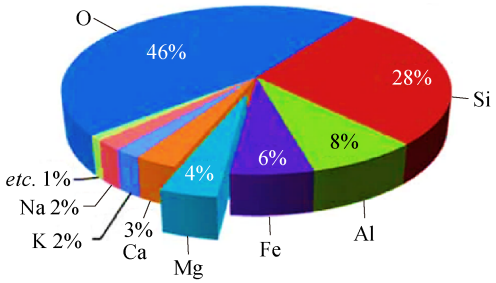
Received date: 2020–01–14.　**Revised date:** 2020–02–25.
First author: LIU Fanfan (1989–), male, Doctoral candidate.
E-mail: liufanfan45@163.com
Correspondent author: FAN Lizhen(1975–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: fanlizhen@ustb.edu.cn

嵌入到基质中，使得正极材料的选择较为困难[3–4]；2) 在大多数溶液中，金属镁负极表面会生成一层致密的钝化膜，导致其难以沉积/溶解，进而限制了镁的电化学活性。因此，探究并获得合适的电极材料及与之相匹配的电解质是未来实现高性能实用化镁离子电池的关键。

以现阶段镁离子电池正、负极材料的容量和电压关系的研究[5](图 2)为参考，对镁离子电池正极材料的最新研究进展进行详细阐述，同时对负极材料和电解质方面的研究成果进行简单介绍。重点讨论它们的性能、面临的问题及可行的潜在解决方案。



(a) Theoretical capacities of Li metal, graphite (LiC_6), and Mg-metal anodes



(b) Element content distribution in the crust

图 1 金属 Li、石墨和金属 Mg 理论比容量对比及在地壳中的元素含量[1]

Fig. 1 Theoretical capacities of Li metal, graphite (LiC_6), and Mg-metal anodes and elemental abundance in the earth's crust[1]

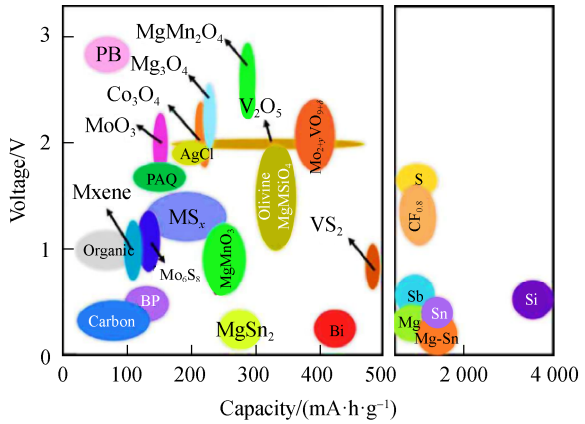


图 2 镁离子电池电极材料的容量与电压关系图[5]

Fig. 2 Relationship between capacity and voltage for present electrode materials in Mg-ion batteries[5]

1 正极材料

正极材料是镁离子电池的关键材料之一，直接影响电池的工作电压和充放电比容量。现阶段研究中所涉及的正极材料主要有过渡金属氧化物、切弗里相、硫化物、聚阴离子化合物和其他正极材料。

1.1 过渡金属氧化物

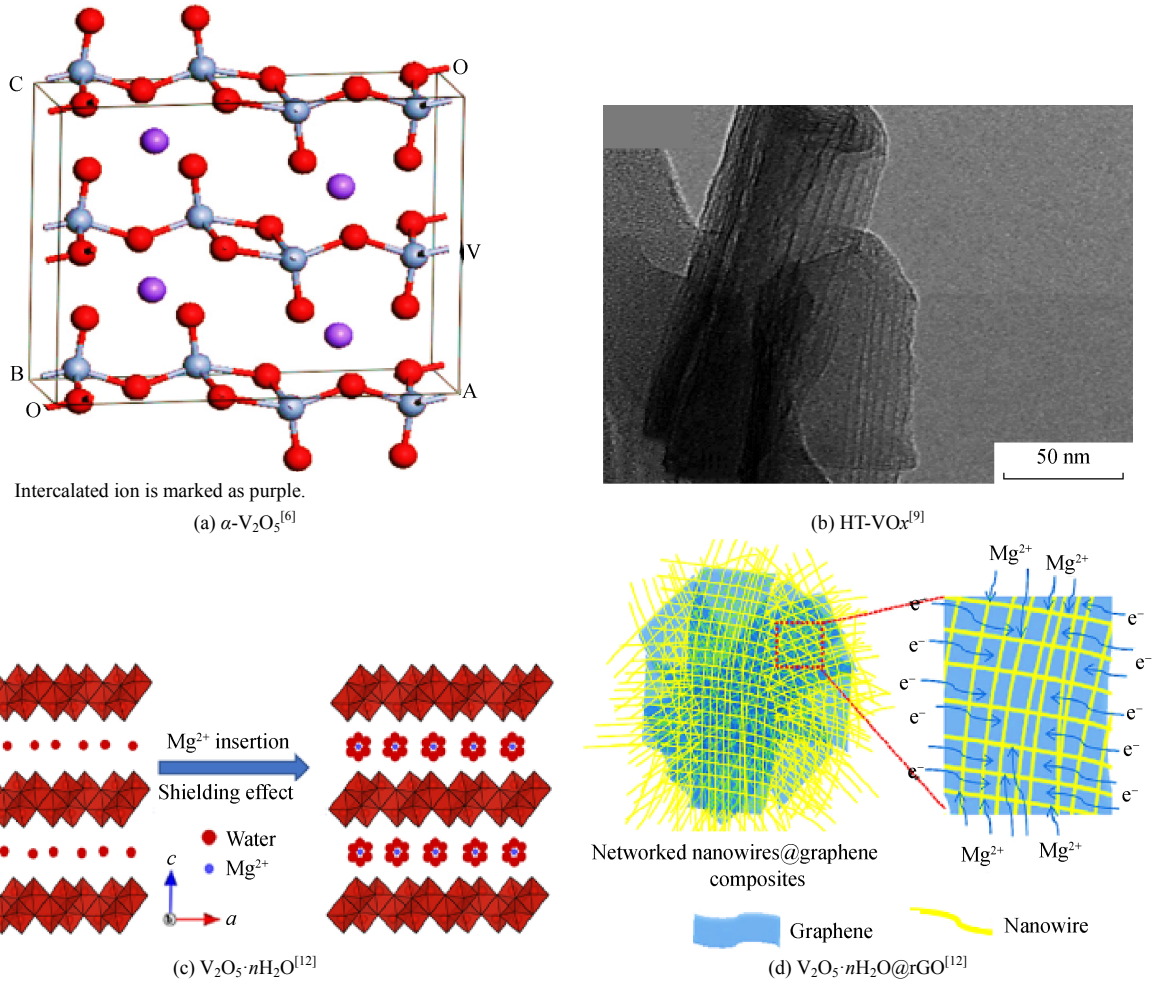
过渡金属氧化物具有易制备、成本低、稳定性好、阳极氧化电位高等优点。目前研究较多的有钒基氧化物、氧化锰、氧化钼以及 AB_2O_4 尖晶石结构化合物等。

1.1.1 钒基氧化物 V_2O_5 作为最具代表性的钒基氧化物[6]，具有层状斜方晶体结构(如图 3a)，镁离子可嵌入层间空位，1 mol V_2O_5 可嵌入 2 mol 的 Mg^{2+}，作为镁电池的正极材料理论上其开路电压可达 3.06 V，在 Mg^{2+}的可逆脱嵌过程中发生 α 相与 ε 相间的转变，但较差的本征电导率制约了其实际容量的发挥。通过制备不同纳米结构的氧化钒正极材料可以改善其储镁性能。比如 Inamoto 等[7]通过微波辐射法获得低晶结构的 V_2O_5 干凝胶，将其用作镁离子电池正极材料，以 0.3 mol/L $Mg(ClO_4)_2$/碳酸丙烯酯(PC)为电解液，其容量高达 463 mA·h/g，接近其理论容量(483 mA·h/g)。同时远高于通过传统热处理方法得到的 V_2O_5 的储镁容量(190 mA·h/g)。V_2O_5 纳米管的比表面积大，片层表面孔洞多，使得 Mg^{2+}能够在其中快速传输[8]。研究发现利用胺作为有机模板，通过微波水热的方法合成含有多种氧化态钒($V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$)的 VO_x 纳米管，循环 20 周后含有 V^{3+}的 VO_x 纳米管结构完好并且容量保持率为 70.8% (图 3b)[9]。此外，采用碳复合或加入金属进行杂化也可以提升钒氧化物的储镁性能[10–11]。石墨烯的存在能够增加复合材料比表面积，加快电子传输和 Mg^{2+}扩散，提升结构稳定性，从而获得优异的储镁性能。An 等[12]制备的水合氧化钒纳米线/石墨烯复合材料(vanadium oxide nanowire/graphene nanocomposites, VOG-1) (图 3c 和图 3d)具有较宽的工作温度(–30~55 ℃)，在 0.05 A/g 的电流密度下容量高达约 320 mA·h/g，能够稳定循环 200 周。通过溶剂热反应合成氧化石墨烯(graphene oxides, GO)/V_2O_5 复合材料[13]，在 0.2 C 倍率下其放电容量为 178 mA·h/g，循环 20 周后容量仍保持在 140 mA·h/g。利用多孔碳自支撑高度分散的 V_2O_5 纳米簇作为镁离子电池正极材料[14]，工作电压范围较高(0.5~2.8 V)，并且在 40 mA/g 下比容量超

过 300 mA·h/g。Jiao 等[8]通过掺杂金属 Cu，增强了 VO_x 纳米管的电子电导率，显著提升了其储镁性能。此外，利用溶胶凝胶或离子替代法制备的 $Mg_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$ (图 4)，通过调节 Mg 离子含量，使材料具有较高的放电容量和电压(3.0 V *vs*. Mg^{2+}/Mg)[15]。另外，Arthur 等[16]探究了不同物质的量比的非晶态 V_2O_5–P_2O_5 粉末对 Mg^{2+}扩散的影响，当 $n(V_2O_5)$:$n(P_2O_5)$=75:25 时，Mg^{2+}扩散速率最快，储镁容量达到最优。因此，可以通过调控复合材料中各组分的物质的量比来增加层间距和无定形化程度，从而改善储镁性能，这为镁电池正极材料的研究提供了一个新途径。

除了以 V_2O_5 为基材作为镁离子电池正极材料外，研究发现一些含钒的化合物也拥有优异的储镁性能。如 $H_2V_3O_8$ 纳米线由层状结构的 V_3O_7 与氢键相连形成，氢键的存在能够有效缓解材料结构的变化，该材料拥有约 2 V (*vs*. Mg^{2+}/Mg)的电压平台及 304.2 mA·h/g 的可逆容量[17]。随后，拥有较大层间距(1.42 nm)的二维 $VOPO_4$ 纳米片被制备并用于镁电池[18–19]，呈现出高的可逆容量(50 mA/g 下，310 mA·h/g)，优异的倍率性能(2 000 mA/g 下，109 mA·h/g)和长的循环稳定性(100 mA/g 下，500 次循环后容量稳定在 192 mA·h/g)。通过水热反应制备的 $NH_4V_4O_{10}$ 在 0.5 mol/L $Mg(ClO_4)_2$ 的乙腈电解液中，初始放电容量达 174.8 mA·h/g (0.2 C)，放电电压约 2.31 V (*vs*. Mg^{2+}/Mg)[20]。此外，研究表明将碱金属离子(Li^+, Na^+, K^+)预嵌入层状 V_3O_8 纳米线中也能够改善镁离子的存储性能[21]。

1.1.2　氧化锰　　二氧化锰(MnO_2)得益于其成本低、含量丰富及环境友好的特点，作为镁离子电池正极材料得到了广泛研究。纳米 MnO_2 能够减少离子扩散路径，促进 Mg^{2+}的脱嵌，纳米级隧道结构的



HT-VO_x is VO_x obtained from high concentrations of the amine template; rGO is reduced graphene oxide.

图 3　α 型 V_2O_5 的晶体结构，HT-VO_x 的 TEM 照片，Mg^{2+}在含水 $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ 中的屏蔽效应和在 $V_2O_5{\cdot}nH_2O$@rGO 复合材料中脱出和嵌入的示意图

Fig. 3　Crystal structure of the α-type V_2O_5, TEM images of HT-VO_x after 20 cycles, shielding effect of Mg^{2+} in the hydrated $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ and schematic illustration of the $V_2O_5{\cdot}nH_2O$@rGO nanocomposite during Mg^{2+} insertion/extraction

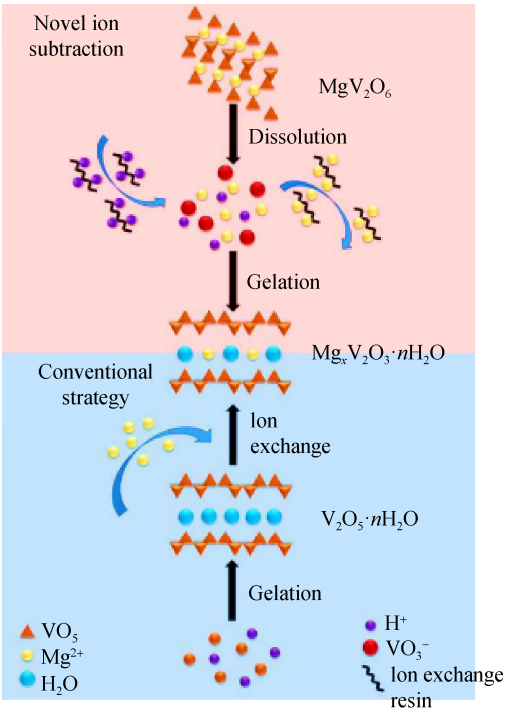
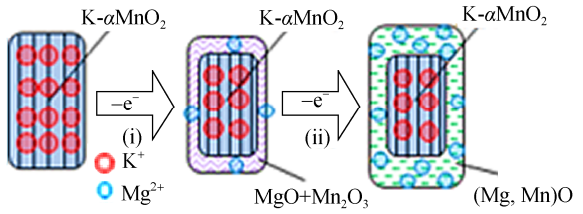


图 4 两步法合成 $Mg_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$ 的示意图[15]

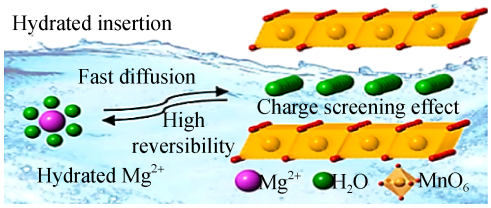
Fig. 4 Two-steps method to synthesize $Mg_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$[15]

α-MnO_2 正极材料具有较好的储镁性能，可逆容量超过 240 mA·h/g [22]；层状结构的水钠锰矿-MnO_2[23]，隧道结构的锰钡矿–MnO_2[24]以及氧化锰八面体分子筛 (manganese oxide octahedral molecular sieves, OMS-5 MnO_2)[25]对 Mg^{2+}的嵌入均有明显得提升。Rasul 等[24]探究了 Mg^{2+}在隧道结构的锰钡矿-MnO_2 与乙炔黑复合材料中的脱嵌行为，该复合材料在电流密度为 100 mA/g，$Mg(ClO_4)_2$–乙腈为电解液时，实现 210 mA·h/g 的初始放电容量，但是由于 Mg^{2+}的扩散受限使得其可逆容量衰减较快。Zhang 等[26]系统总结了 MnO_2 的物理参数对储镁行为的影响，研究发现材料的活性表面积在镁化过程中起主要作用。

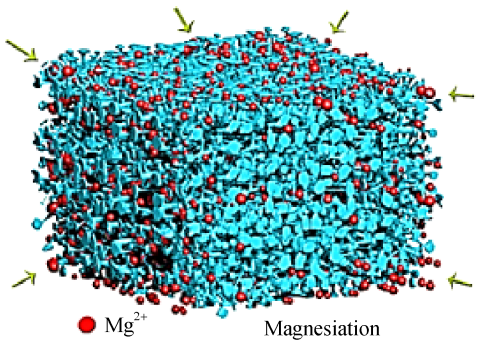
另外，Yuan 等[27–28]利用酸浸出技术分别合成了具有高放电容量和良好稳定循环的 γ-MnO_2 和 α-MnO_2。随后，Arthur 等[29]进一步研究了含钾二氧化锰(potassium-stabilized manganese dioxide, K-αMnO_2)作为正极材料的储镁机制，其转换反应如图 5a，放电过程中 K-αMnO_2 被还原为 Mn_2O_3 和 MnO，最终在完全放电态时形成 K-αMnO_2@ (Mg，Mn) O 核壳结构。该转换反应也得到了 Ling 等[30]从计算方面的证实，但 Mg^{2+}的缓慢迁移，严重的结构变形和转换反应很大程度上限制了 Mg^{2+}的嵌入。在电解液中加入微量的水能加速 Mg^{2+}的嵌入，这是因为结晶水在 MnO_2 中的吸附能够屏蔽 Mg^{2+}离子间的静电相互作用，从而在 Mg^{2+}嵌入/脱出过程中提升材料的结构稳定性(图 5b)[31]。此外，Wang 等[32]将石墨薄膜作为集流体，尖晶石型 Mn_3O_4 作为正极材料应用于镁离子电池中，展现出高的 Coulomb 效率(约 100%)和优异的循环稳定性。Wang 等[33]制备出海绵状的 Mn_3O_4/GO 复合正极材料，如图 5c 和图 5d，该材料表现出可观的倍率性能和长的循环稳定性(308 mA/g 下，700 次循环后容量不衰减)。



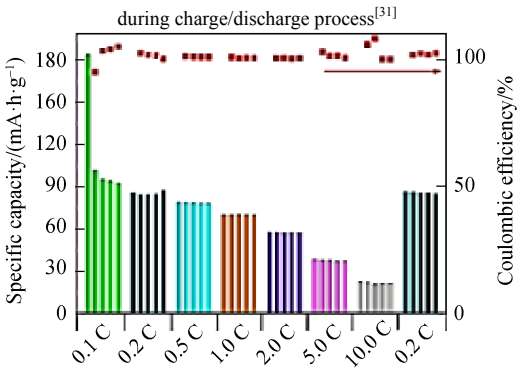
(a) Mechanism illustration of Mg^{2+} insertion within K-αMnO_2 cathode[29]



(b) A graphical illustration of insertion of hydrated Mg^{2+} during charge/discharge process[31]



(c) Structural illustration of sponge-like porous Mn_3O_4 nanoparticles[33]



(d) Rate capability of MN_3O_4[33]

图 5 锰基氧化物的储镁机理和电化学性能

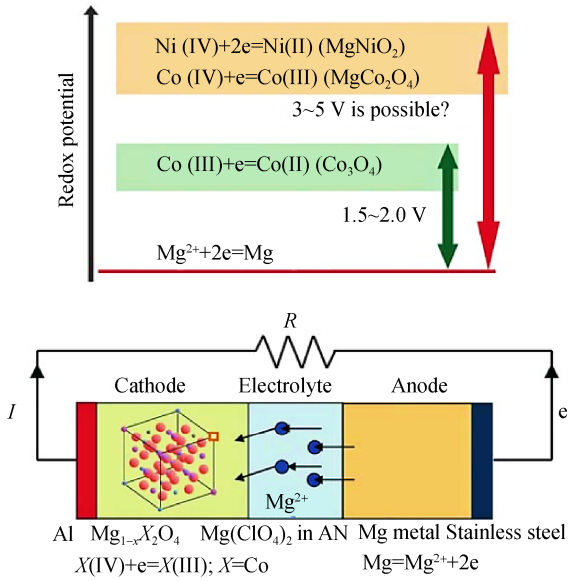
Fig. 5 Mg storage mechanism and electrochemical performance of Mn-based oxides

1.1.3　其他金属氧化物　Co_3O_4[34]和 RuO_2[35]均可作为镁离子电池正极材料，实现镁离子嵌入最大化($Mg_{0.33}RuO_2$ 和 $Mg_{0.25}RuO_2$)。锐钛矿型 TiO_2 是一种典型的锂离子嵌入电极，具有良好的结构稳定性和小的体积变化，作为储镁正极材料引起了研究者的注意[36]。Zhang 等[37]采用全苯基络合物(all phenyl complex, APC)作为电解液，探究了 Mg^{2+}在 TiO_2 中的嵌入过程，结果表明当原子比 Mg:Ti=0.1:1.0 时，Mg^{2+}能够嵌入 TiO_2 中而不发生相转变。Wang 等[38]通过原子替代合成了富含氧空位的二维 TiO_{2-x} 纳米片，引入氧空位能够增强电子电导，丰富 Mg^{2+}离子存储的活性位点，进而表现出高的可逆容量(50 mA/g 下，150 mA·h/g)和长的循环稳定性(300 mA/g 下，400 次循环后容量保持率为 76%)。

另外，尖晶石结构的氧化物(化学通式为：AB_2O_4)具有工作电压高、三维离子迁移骨架稳定等优点，应用前景广泛，目前已有研究表明 $MgCo_2O_4$，$MgMn_2O_4$，$MgFe_2O_4$ 和 $MgCr_2O_4$ 均可作为镁电池正极材料(图 6)[39]。如 Mg 在 2.9 V 处嵌入 $MgCo_2O_4$ 中的理论容量为 260 mA·h/g。Mg 在 $MgMn_2O_4$ 和 $MgCr_2O_4$ 中的嵌入/脱出电压约 3.4 V *vs*. Mg^{2+}/Mg，但受镁电极钝化和在电解液中溶解的影响，该材料的储镁性能不佳，有待寻找兼具电压窗口宽和电流密度大的电解液改善这一性能。以 $LiMn_2O_4$ 的研究为参考，$MgMn_2O_4$ 在以碳酸脂为溶剂的非水电解质中具有更加稳定的循环性能[40]。Yin 等[41]研究发现电解液中的水含量、$MgMn_2O_4$ 晶粒的尺寸对材料的循环保持率有重要影响。利用溶胶–凝胶法制备 $MgMn_2O_4$/还原氧化石墨烯(reduced graphene oxides, rGO)正极材料，储镁性能得到显著提升(1 A/g 下，140.1 mA·h/g；循环 1 000 次后容量保持在 119.5 mA·h/g)[42]。

1.2　切弗里相

切弗里相(Chevrel phases, CPs)[43]是最为常见的镁离子电池正极材料，其化学式可表示为 $M_xMo_6T_8$ (M=金属元素，T=S, Se, Te)，晶体结构如图 7 所示，Mg^{2+}可嵌入图 7 所示的 1 号和 2 号空位，由于 Mg 和 Mo 之间存在强烈的静电斥力，因此 Mg^{2+}不能直接嵌入 3 号空位。Aurbach 等[2]研究表明：CPs 相结构的稳定得益于多个金属电荷的再分配，从而促进 Mg^{2+}在 $Mg_xMo_3S_4$ 中的可逆性，在超过 2 000 次循环后其容量保持率高达 85%。这一结果引起了更多学者对 CPs 相的研究。



AN is acetonitrile.

图 6　增强镁离子电池中开路电压及以 $MgCo_2O_4$ 为正极，Mg 为负极的镁离子电池示意图[39]

Fig. 6　Concept of enhancement of open-circuit voltage in the magnesium-ions battery (MIB) and schematic illustration of the MIB system presented with $MgCo_2O_4$ cathode and Mg anode[39]

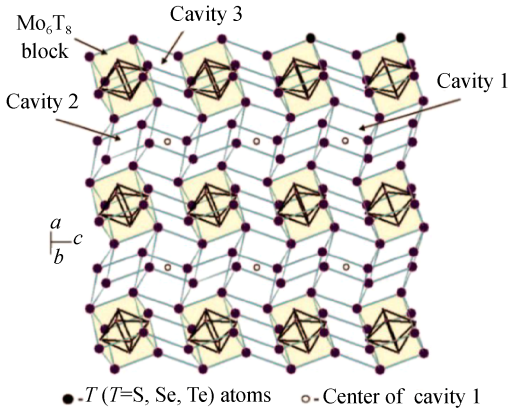


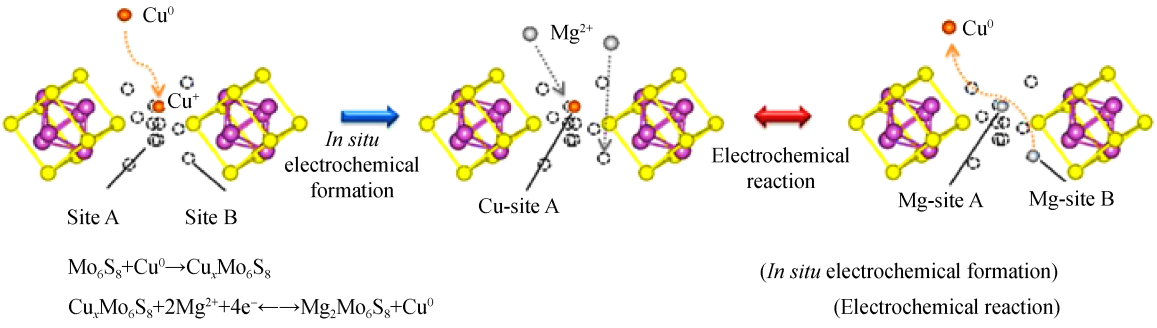
图 7　CPs 晶体结构：Mo_6S_8 间的 3 种类型的空位[43]

Fig. 7　Basic crystal structure of Chevrel phases: Three types of cavities between Mo_6S_8 blocks[43]

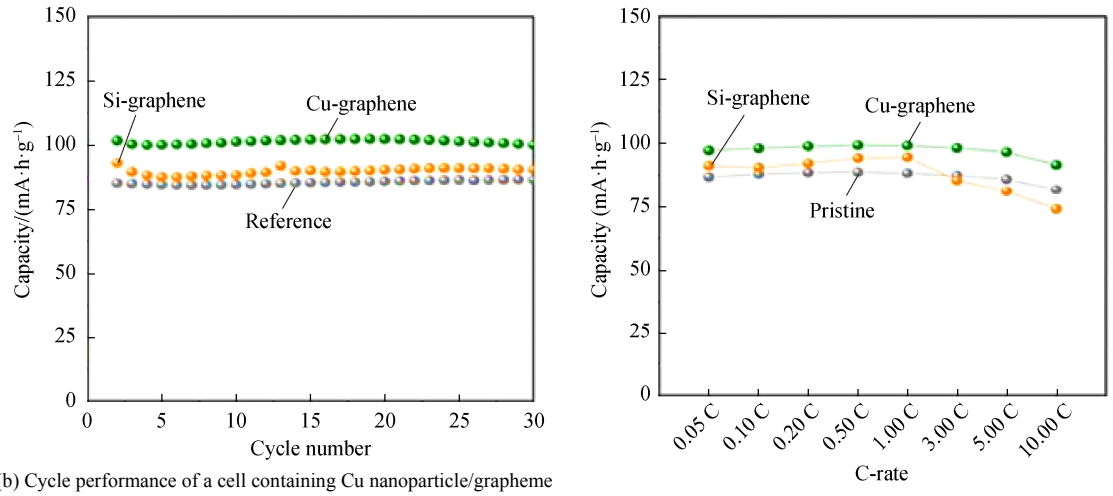
Mo_6S_8 是一种典型的 CPs 正极材料[44]，Mg^{2+}在 Mo_6S_8 中的反应机理可表示为 $Mo_6S_8+2Mg^{2+}+4e^- \leftrightarrow Mg_2Mo_6S_8$。$Mo_6S_8$ 是一个开放性的三维框架结构，每 1 个 Mo_6S_8 单元由硫原子和八面体钼簇组成，块状 Mo_6S_8 具有准立方结构。一般是通过稳定的 CPs 相 $Cu_2Mo_6S_8$ 获得[45]。$Cu_2Mo_6S_8$ 可以通过高温固相法制备，但这种方法存在一定的安全问题：高温下，硫蒸汽会使真空瓶中气压增大导致爆炸。Saha 等[46]通过两步溶液化学法在 Ar/H_2 混合气氛下制备 $Cu_2Mo_6S_8$，进一步利用酸对 $Cu_2Mo_6S_8$ 处理得到 Mo_6S_8。该材料在电流密度为 20 mA/g，电

解液为 0.4 mol/L APC 中，循环 50 周后放电容量保持在 76 mA·h/g。

此外，Mitelman 等[47]发现在 $Cu_xMo_6S_8$ 中残留的 Cu 能够与 Mo_6S_8 形成 $CuMo_6S_8$，该材料能够维持镁离子在循环百余次时的可逆性能。随后，越来越多的学者对三元 CPs 相 $Cu_xMo_6S_8$ 进行了研究。如 Choi 等[48]通过化学插层法合成 $Cu_xMo_6S_8$ 并探究了 Cu 含量对储镁性能的影响。另外，鉴于 Cu 纳米颗粒的固相沉积/溶解发生在 Mo_6S_8 表面，该课题组在 Mo_6S_8 正极材料中添加 Cu 纳米颗粒/石墨烯(graphene, G)，通过电化学插层的方法形成 $Cu_xMo_6S_8$ 和 Cu 纳米颗粒/G 复合材料(图 8)，从而提高 Mo_6S_8 的可逆容量。除上述途径，将 CPs 型正极材料纳米化也是一种有效提升储镁性能的方法。纳米化的正极材料比表面积大，能够有效增加与电解液的接触面积。Lancry 等[44]系统研究了在不同气氛中球磨时间对 Mo_6S_8 比表面积及储镁性能的影响，结果表明：Mo_6S_8 的粒径可在 Ar 气氛中球磨减小，从而增加镁离子在 CP 电极中的嵌入/脱出动力学，对储镁性能起到了一定的积极作用。而且，上述结果也得到了 Cho 等[49]的证实。尽管 CP 型 Mo_6S_8 正极材料拥有良好的储镁性能，但由于室温下部分电荷被困，使得镁离子不能完全脱出，所得偏低的比容量(约 100 mA·h/g)，限制了其进一步的应用[1]。



(a) Schematics of Cu replacement in the Mo_6S_8



(b) Cycle performance of a cell containing Cu nanoparticle/grapheme composite at 0.05 C (1 C=120 mA·g^{-1})

(c) Rate-capability at current densities

图 8 含 Cu Mo_6S_8 的储镁机理及电化学性能[48]

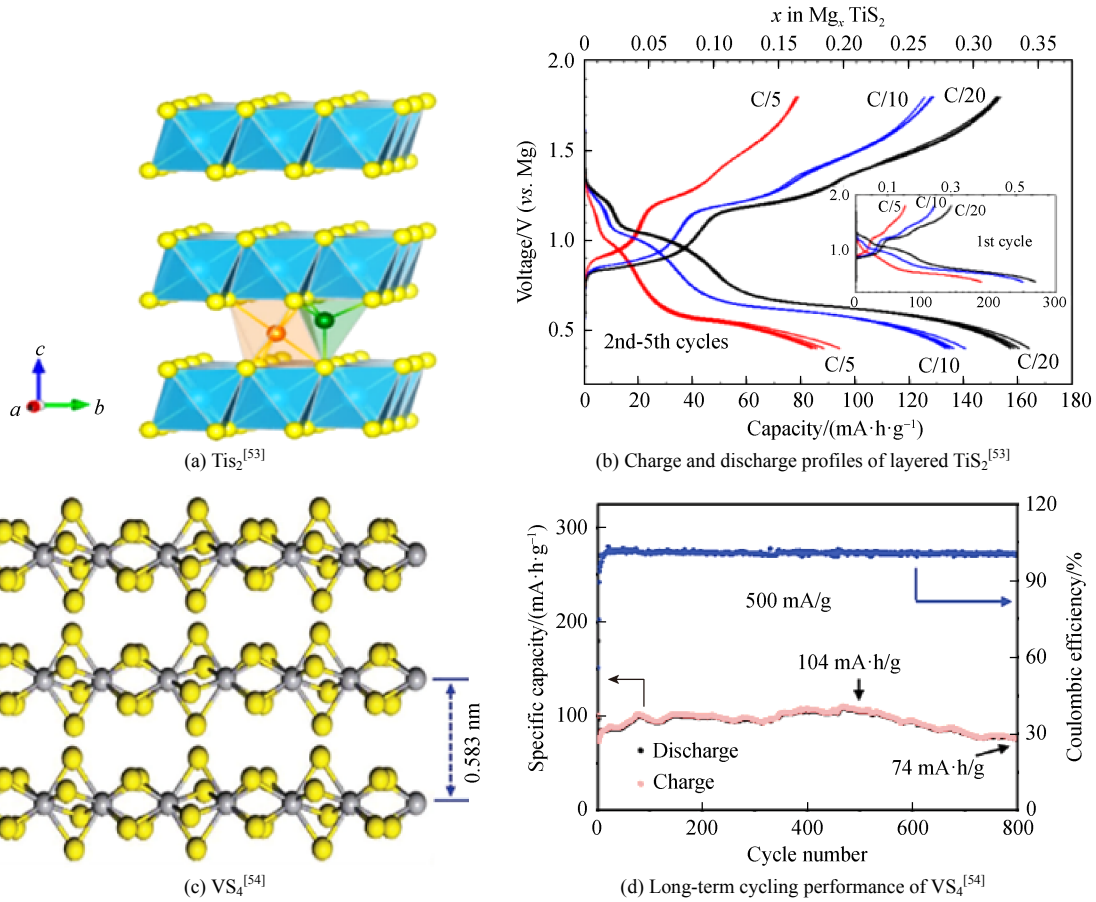
Fig. 8 Mg storage mechanism and electrochemical performance of Cu-containing Mo_6S_8[48]

1.3 硫化物

硫化物相对较低的电离度能够减弱镁离子与负电荷之间的静电相互作用，从而促进 Mg^{2+}的迁移。近年来，金属硫化物(MoS_2[50]，TiS_3[51]，TiS_2[52–53]，VS_4[54]，NiS_x[55]，CuS[56]，CoS[57])和硒化物(Cu_2Se[58]，WSe_2[59])因具备较高的理论容量受到人们的关注。MoS_2 是研究较多的镁离子正极材料，如 Liang 等[60]利用溶剂热法制备高度剥离的 G-MoS_2 纳米片，较大的层间距(0.65~0.70 nm)提供了丰富的活性位点，增强了反应动力学，以超小 Mg 颗粒(2.5 nm)为负极，在 20 mA/g 下循环 50 次后容量保持率达 95%。在此基础上，MoS_2/C 微球[61]、MoS_2/rGO[62]及 MoS_2/G[63]等微纳结构的复合材料通过水热法制备得到，达到了提升储镁性能的效果。随后，

Arsentev 等[51]通过第一性原理探究了 TiS_3 的储镁机制，结果表明：镁离子的嵌入会引起放热和相转变，当嵌入 TiS_3 中的镁离子的物质的量大于 0.5 时，S—S 键被破坏并形成 MgS 和 TiS_2。TiS_2 具有层状和尖晶石 2 种结构，提供四面体和八面体空位的镁离子嵌入位点，Mg^{2+}则优先嵌入 TiS_2 的八面体位点(图 9a)，并且具有较高的迁移能垒。Sun 等[53]报道了层状 TiS_2 在全苯基络合物的四氢呋喃(APC/THF)电解液中，60 ℃时其容量达 115 mA·h/g (图 9b)，但镁沉积形成的钝化膜限制了其容量的发挥。Tao 等[52]研究表明 Mg^{2+}在 $Mg(ClO_4)_2$/乙腈的电解液中，通过 Van der Waals 力的相互作用能够在 TiS_2 纳米管进行可逆脱嵌，其最大放电容量达 236 mA·h/g。高度支化的一维链段结构 VS_4 能够为镁离子的存储提供足够多的活性位点和高速的传输通道(图 9c 和图 9d)，表现出优异储镁性能[54]。此外，花状 CoS[57]、CuS[56]、NiS_x[55]等微纳结构的材料用于镁电池中也能够提升其倍率及循环稳定性。

利用原子替代法也可以达到提升储镁性能的目的。Se 与 S 位于同一主族，化学性质相似，Se 取代 S 形成 Ti–Se 键，由于键长变长，Mg^{2+}与正极材料间相互作用减弱，从而增大了 Mg^{2+}的扩散通道，减小了 Mg^{2+}的扩散能垒。而且，镁离子在嵌入 WSe_2 纳米线的过程中，使其由半导体转变为导体，进一步增加了电极材料的电导率[59]。另外，Mg^{2+}在双金属硒化物($Ni_{0.75}Fe_{0.25}Se_2$, NFS)中展现出可观的可逆容量(190 mA·h/g)和优异的储镁稳定性(500 次循环后容量保持在 148 mA·h/g)[64]。



(a) Tis_2[53]　(b) Charge and discharge profiles of layered TiS_2[53]

(c) VS_4[54]　(d) Long-term cycling performance of VS_4[54]

图 9　层状 TiS_2 的晶体结构及其在 60 ℃不同电流密度下的充放电曲线，VS_4 结构示意图及其循环性能

Fig. 9　Crystal structure and the charge/discharge profiles of layered TiS_2 examined at 60 ℃ at various current densities, structure diagram and the long-term cycling performance of VS_4

1.4　聚阴离子化合物

聚阴离子化合物是建立在过渡金属和聚阴离子上的具有强共价键连接成的三维网络结构，该类材料种类丰富、电压高、结构稳定、聚阴离子间诱导效应强，因而成为潜在的镁离子电池正极材料。目前研究的聚阴离子化合物主要包括橄榄石结构的硅酸盐和钠超离子导体(NASICON)结构的磷酸盐。

镁橄榄石结构的硅酸盐化学通式为 MgMSiO$_4$ (M 代表 Mn，Co，Fe 等过渡金属离子)，这种材料能量密度高，在镁离子的可逆嵌入过程中，多价过渡金属的存在能够减弱对其结构的破坏。鉴于以上优势，一系列拥有较短固相扩散距离的纳米 MgMnSiO$_4$ 颗粒[65]、Mg$_{1.03}$Mn$_{0.97}$SiO$_4$[66–68]、MgFeSiO$_4$ 晶体微粒[69–70]和三维异质多孔 MgCoSiO$_4$[71]作为潜在的储镁正极材料被研究。例如，Feng 等[66–67]分别利用高温固相反应和溶胶–凝胶技术合成含碳涂层的介孔 Mg$_{1.03}$Mn$_{0.97}$SiO$_4$，其放电电压平台得到提升(1.6 V *vs*. Mg^{2+}/Mg)，相应的增加了放电比容量(0.02 C 下，92.9 mA·h/g)。通过混合溶剂热合成的中孔 MgCoSiO$_4$ 的首次放电容量接近 170 mA·h/g，随着循环增加，其放电容量在第 10 周达 300 mA·h/g[71]。而且，Heath 等[69]预测了镁离子在 MgFeSiO$_4$ 中的迁移路径(图 10)。

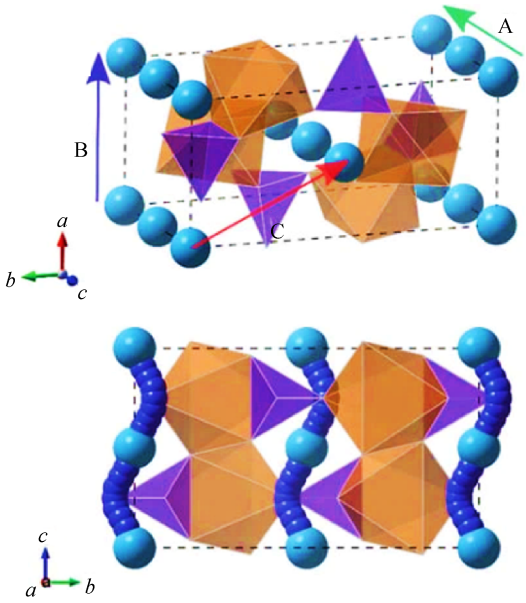


图 10 Mg 离子在橄榄石 MgFeSiO$_4$ 中的迁移路径及其曲线迁移路径的最低能量[69]

Fig. 10 Mg-ion migration pathways and the lowest energy Mg-ion curved pathway in olivine MgFeSiO$_4$[69]

NASICON 结构化合物的化学式可表示为 N_xM_2(PO$_4$)$_3$，其中 N 代表 Li 或 Na，M 是过渡金属元素。Makino 等[72]通过溶胶–凝胶法制备了 Mg$_{0.5}$Ti$_2$(PO$_4$)$_3$，Mg^{2+}可以在该材料中进行可逆嵌入/脱出，但可逆性受限于 Mg^{2+}较慢的扩散动力学。碳材料、Fe 或 Cr 元素的掺杂能够增强电导率，促进 Mg^{2+}在其内部的扩散速率。例如，LiTi$_2$(PO$_4$)$_3$/C 作为储镁正极材料表现出了较高的嵌入电压(约 1.7 V *vs*. Mg^{2+}/Mg)和优异的储镁容量(图 11)[73]。

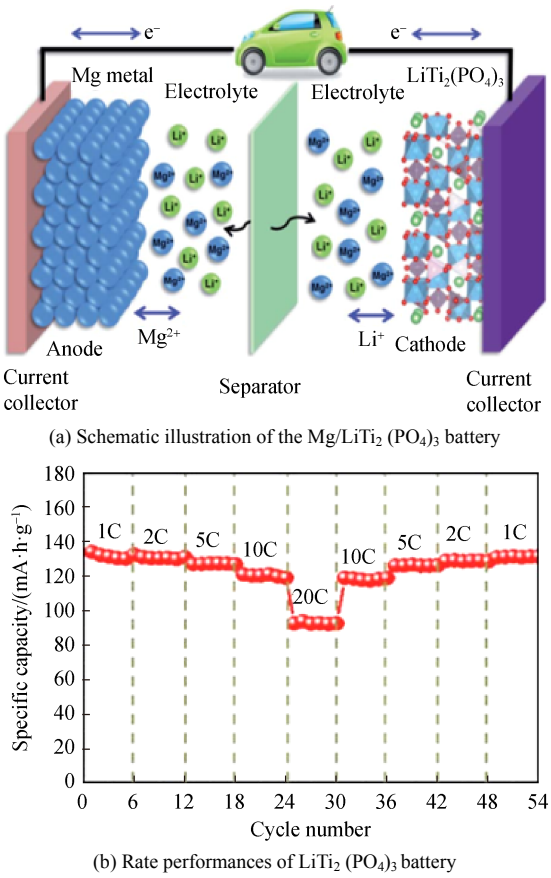


图 11 LiTi$_2$(PO$_4$)$_3$/C 在镁电池中的应用及电化学性能[73]

Fig. 11 Application and electrochemical performance of LiTi$_2$(PO$_4$)$_3$/C as Mg battery cathode[73]

1.5 其他正极材料

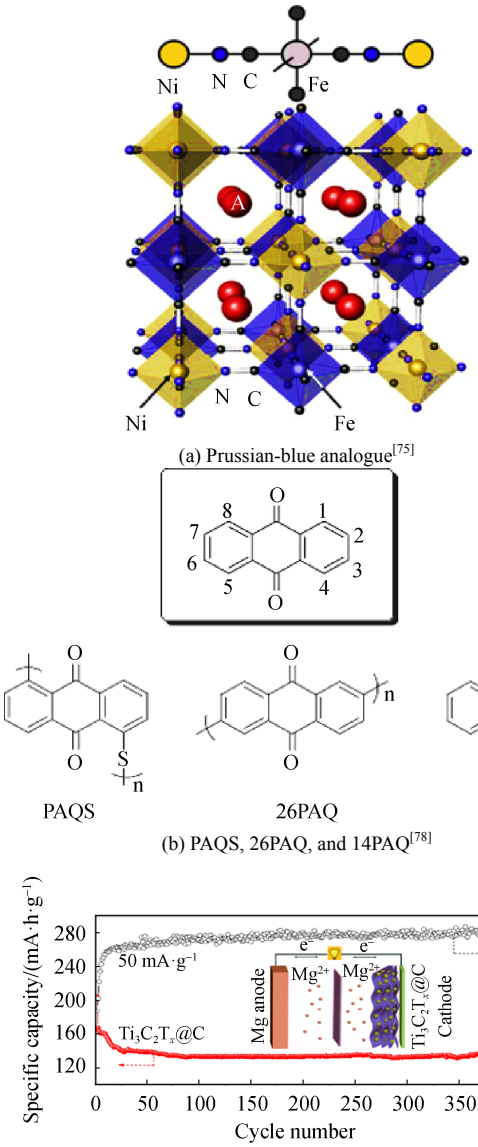
普鲁士蓝化合物其化学通式为 A_xM_A[M_B(CN)$_6$]·zH$_2$O (A 为 Na、Li、K 等碱金属元素，M_A 和 M_B 为 Fe、Ni、Cu、Co 等过渡金属元素)，这种材料具有开放的立方框架和良好的间隙位点，碱金属离子能够在其中进行可逆脱嵌。Kim 等[74]报道了纳米 Na$_{0.69}$Fe$_2$(CN)$_6$ 在有机电解液中的储镁行为，但由于该材料框架中不含 Mg^{2+}并被部分 Na$^+$占据，因此它们表现出较低的可逆容量(约 70 mA·h/g)。随后，Chae 等[75]尝试开发了 K$_{0.86}$Ni[Fe(CN)$_6$]$_{0.954}$(H$_2$O)$_{0.766}$ 普鲁士蓝化合物(图 12a)，储镁放电比容量在 0.2 C 时为 70 mA·h/g，平均放电电压高达 2.99 V(*vs*. Mg^{2+}/Mg)。虽然有机体系电池具有高的电压和能量密度等优点，但存在易燃、易挥发和有毒等潜在的安全隐患，相比之下，以水系溶剂作电解液的镁离子电池更能满足大规模储能要求。比如，K$_{0.1}$Cu[Fe(CN)$_6$]$_{0.7}$·3.6H$_2$O 在 1 mol/L Mg(NO$_3$)$_2$ 水溶液为电解液的镁电池中展示了良好的倍率性能(0.1 A/g 下，50 mA·h/g)[76]。以 Na$_{1.4}$Ni$_{1.3}$Fe(CN)$_6$·5H$_2$O 为正极，聚酰亚胺为负极，1 mol/L MgSO$_4$ 水溶液为电解液的

镁电池体系也具有优异的循环稳定性(5 000 次充放电循环后容量保持率为 60%)[77]。

有机材料也是一种潜在的镁电池正极材料，但其倍率低、电极溶解、循环过程中容量衰减较快。针对上述问题，可以通过离子掺杂、有机物聚合及合理优化电解液等措施来提升储镁性能。例如，Pan 等[78]研究了 3 种聚蒽醌基有机材料的储镁行为，如图 12b，灵活可旋转的聚合物链段增强了材料的结构稳定性，使得聚蒽醌(1,4-polyanthraquinone, 14PAQ)表现出优异的倍率性能(5 C, 45 mA·h/g)和循环稳定性(1 C 下，1 000 次循环后容量保持在 78.7 mA·h/g)。有机晶体 3，4，9，10-苝四甲酸二酐(PTCDA)在水系电解液中，其初始可逆储镁容量高达 125 mA·h/g，500 mA/g 的电流密度下容量大于 70 mA·h/g[79]。

新型二维材料 MXene 其化学通式可表示为 $M_{n+1}X_nT_x$ (M=早期过渡金属元素，X=C 或 N，T_x=OH^-，O^{2-}，F^-等表面官能团，n=1~3)。Xie 等[80]以 Ti_2C MXene 为例通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算了其储镁性能；随后，Xu 等[81]利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)对 Ti_3C_2 MXene 进行表面修饰或复合，所得 $Ti_3C_2T_x$/CTAB 拥有较高的体积比容量(0.05 A/g 下，300 mA·h/cm^3)和优异的倍率性能(2 A/g 下，96 mA·h/cm^3)。以此做为参考，Liu 等[82]采用静电自组装技术成功制备了三明治结构的 MXenes@C 纳米球复合材料。这种独特的结构增加了 MXenes 的层间距和比表面积，为电解液和 Mg^{2+}的快速和稳定传输提供了通道，极大地改善了 MXenes 的镁离子存储性能，主要表现在：高的可逆容量(10 mA/g 下 198.7 mA·h/g)，优异的倍率性能(200 mA/g 下 123.3 mA·h/g)以及长的循环寿命(400 周循环后容量保持率约 85%) (如图 12c)。另外，腐化石墨烯(FGS)也表现出了高的可逆容量(10 mA·h/g 下，110 mA·h/g 和良好的倍率性能(50 mA/g 下，90 mA·h/g)[83]。

此外，硫作为可充镁电池正极材料时拥有 1 671 mA·h/g 的理论容量[84]，其理论能量密度高达 3 200 W·h/L。因此，这种 Mg–S 体系电池也得到了研究者的青睐。Kim 等[84]利用含有 $AlCl_3$ 的非亲核六甲基二硅叠氮化物氯化镁(HMDSMgCl)作 Mg–S 电池的电解液，该电解液能够实现与正极 S 的兼容。研究结果表明由于硫化物的分解和活性物质低的利用率，使得电池容量衰减较快，但这为该电池体系的发现奠定了基础。针对上述问题，Zhao 等[85]开发了一种含镁双(二异丙基)酰胺(MBA)的电解液(0.25 mol/L MBA+$AlCl_3$ +0.5 mol/L LiCl/THF)用于 Mg–S 电池体系中，该体系在循环 30 周后的放电容量稳定在约 540 mA·h/g，电压平台保持在 1.1 V *vs.* Mg；另一种途径是对正极材料进行优化设计，石墨烯基硫复合正极材料在 Mg–S 电池具有高的可逆容量(448 mA·h/g)和稳定的循环性能(50 周容量保持在 236 mA·h/g)[86]。类似的，将硫填充在预活化的碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)中作正极材料[87]，其化学性能得到了显著提升，尤其地，在循环 20 周后容量没有出现快速衰减的现象。



(a) Prussian-blue analogue[75]

(b) PAQS, 26PAQ, and 14PAQ[78]

(c) Cycling performance of $Ti_3C_2T_x$@C electrode at 50 mA·g^{-1}[82]

PAQ is polyanthraquinone.

图 12　其他新型正极材料的结构示意图及储镁性能

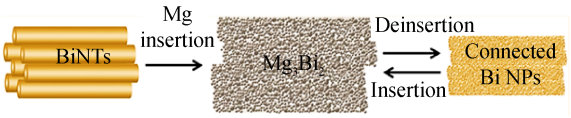
Fig. 12　Schematic diagram of other new cathode materials and Mg storage performance

2 负极材料

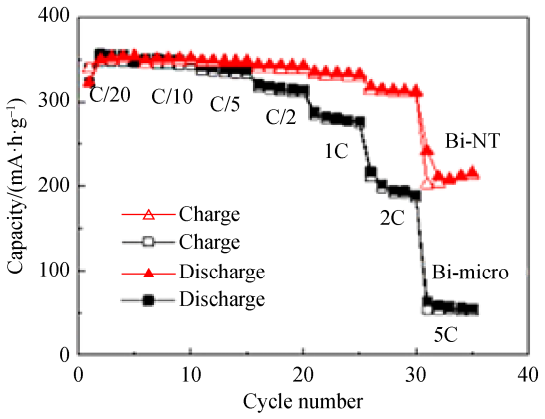
金属镁具有极高的体积容量(3 833 mA·h/cm^3)、低的标准电势(–2.37 *vs.* 标准氢电极)、无枝晶等优点，是可充镁电池最具前景的负极材料之一。但是，由于镁在诸如含有三氟甲基磺酰基酰亚胺镁(MgTFSI)、$MgClO_4$ 等常用盐的质子惰性溶剂的电解液中都会生成表面钝化膜，导致 Mg^{2+}不能很好的在其表面进行可逆沉积。其次，Mg^{2+}极化大，溶剂化作用强，嵌入到基质困难，从而导致差的倍率和循环性能。针对以上问题，研究者通过设计微纳结构改善储镁性能。例如，Liang 等[60]利用离子液体辅助化学还原法制备了纳米尺寸的 Mg 颗粒(N-Mg)。相比于块体的镁负极，超小 N-Mg 负极与 MoS_2 正极表现出良好的储镁性能，其可逆放电容量为 170 mA·h/g；而且，还制备了不同的金属镁纳米/微米尺寸结构[88]，均显示出良好的电化学性能。此外，利用 $Ti(TFSI)_2Cl_2$ 对镁负极进行预处理，形成的 Mg—O—Ti 键能够减弱 Mg—O 之间的亲和力，所得 Mg 箔表面光亮从而提升电化学性能[89]。

另外，将 Sn，Sb 和 Bi 等金属与 Mg 进行合金化反应所形成的金属间化合物，具有高体积容量，是一类潜在的高比能可充镁电池负极材料。Arthur 等[90]利用电沉积法获得 $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ 和 Bi 作为负极材料在 1 C 下其循环性能大于 100 周；但利用同样方法所得 Sb–Mg 电极由于大的体积变化导致循环性能较差。Malyi 等[91]采用 DFT 研究了 Mg^{2+}在 Si、Ge 和 Sn 中的扩散、电压及体积膨胀的变化，三者相比较而言，Si 的储镁容量最高，但体积变化最大；Ge 和 Sn 具有较小的体积膨胀和扩散能垒。Shao 等[92]利用 Bi 纳米管(BiNT)作为 Mg^{2+}嵌入型的负极材料(图 13)，其脱镁电位约 0.23 V，该材料展现出了较高的可逆比容量(350 mA·h/g 和 3 430 mA·h/cm^3)，优异的循环稳定性(200 周循环后，其容量衰减率仅有 7.7%)。相比较 Bi(385 mA·h/g)，SnSb 用作储镁负极材料形成 Mg_2Sn 和 Mg_3Sb_2 时，其理论储镁容量高达 768 mA·h/g，实验表明 SnSb 合金负极能够传递较高的可逆容量(约 420 mA·h/g)，具有良好的倍率(1 A/g 下，约 300 mA·h/g)和循环稳定性(500 mA/g 下，200 周后容量保持在约 270 mA·h/g)[93]。随后，Parent 等[94]在此基础上结合 DFT 计算探究了 Mg^{2+}在 SnSb 纳米颗粒(<40 nm)中的脱嵌机制和转换过程。Bi–Sn 合金结合了 Sn 的高储镁容量(903 mA·h/g)和 Bi 稳定的可逆性，纳米孔结构的 Bi–Sn 合金能够有效抑制材料在充放电过程中的体积膨胀，促进了离子和电子的传输[95]。除上述金属外，单层黑磷(P)作为储镁负极材料时，理论上具有较低的吸附能(–1.09 eV)，所形成的 $Mg_{0.5}P$ 能够保持晶体结构的稳定，但这还需要在后续的实验中进一步验证[96]。

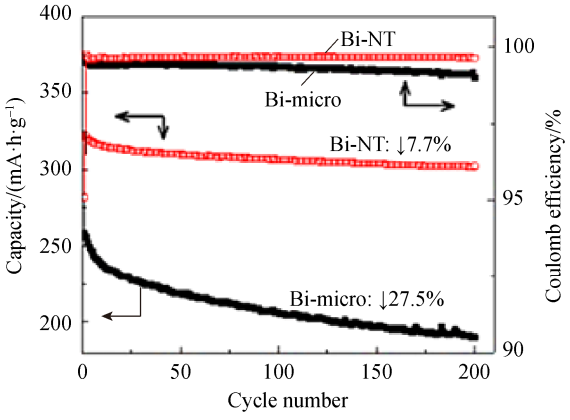
碳基材料的存在拓宽了对负极材料的选择。Er 等[97]从理论上预测了 Mg^{2+}在有缺陷的石墨烯和石墨烯同素异形体中的吸附行为，结果显示：含 25%的双空位缺陷的石墨烯拥有 1 042 mA·h/g 的储镁容量，其开路电压为 1.6 V，随着吸附镁浓度的增加而减小。随后，Kim 等[98]通过计算发现石墨可以作为 Mg^{2+}嵌入的基材，同时能够与其他线性溶剂实现可逆共嵌。而且，磷烯[99]和硼墨烯[100]也可以作为镁离子存储的负极材料。



(a) Structural transformation of BiNTs electrode during the discharge/charge process



(b) Rate performance of BiNTs electrode



(c) Cycling stability of BiNTs electrode

图 13 BiNTs 电极的结构演变及其电化学性能[92]

Fig. 13 Structural transformation and electrochemical performance of Bi nanotubes (BiNTs) electrode[92]

3 电解质材料

电解质在电池中起着传递离子的作用，寻求兼具高的离子电导率、宽的电化学稳定窗口以及能够可逆沉积/溶解镁的电解质材料是推动镁离子电池发展的必要条件。目前，镁离子电池电解质材料按照相态可分为：液态电解质和固态电解质。

3.1 液态电解质

格林试剂是最早应用于镁离子电池的一类有机电解液，其化学式为 $Mg(AlX_{4-n}R_n)_2$ (X=Cl、Br，R 代表烷基，n=0~4)，但其电化学窗口较窄(约 2.2 V)，限制了高氧化还原电位正极材料的使用。随后，Aurbach[2]利用苯基取代了 $Mg(AlX_{4-n}R_n)_2$ 中烷基铝卤络合物的有机基团，成功合成出全苯基镁铝化合物的四氢呋喃溶液，即二代电解液“MgPhCl-$AlCl_3$/THF” (APC)，其电导率得到了提升，电化学窗口可达到 3 V。

近年来，众多学者以二代电解液为基础，研发出了多种新型电解液。例如，Doe 等[101]制备了第 1 个无机镁盐电解液($MgCl_2$-$AlCl_3$/THF)，该电解液的镁沉积过电势大于 200 mV 并提供稳定的阳极电位(3.1 V)。Liu 等[102]证实了 $MgCl_2$ 作为一种非亲核、低成本的 Mg^{2+}源，与 Al Lewis 酸($AlCl_3$，$AlPh_3$ 和 $AlEtCl_2$)混合形成一系列镁电解液，呈现出高的氧化稳定性，其 Coulomb 效率高达 100%。随后，Biker 等[103]通过调节 Mg 和 Al 的化学计量比，有效阻止了 $AlCl_3$/$MgCl_2$/TEGDME 电解液中 Al 的消耗和 Mg 片的腐蚀。此外，含有 $Mg(TFSI)_2$ 的醚类电解液也具有高度可逆的 Mg 沉积/溶解性能[104]。

另外，$Mg(BH_4)_2$ 是一种相对简单的无机镁盐，溶于醚类溶剂中可用作镁离子电解液，其 Coulomb 效率高达 94%[105]。相比于 $Mg(BH_4)_2$ 电解液，Tutusaus 等[106]发现非亲核基硼簇($C_2B_{10}H_{11}$)MgCl 在 Mg 的可逆剥离/沉积中具有更高的氧化稳定性(3.6 V *vs.* Mg)。但这类电解液充放电过程中会在镁金属负极产生一定程度的钝化层。因此，未来还需要更多的工作去探究该钝化层的减弱及消除。

3.2 固态电解质

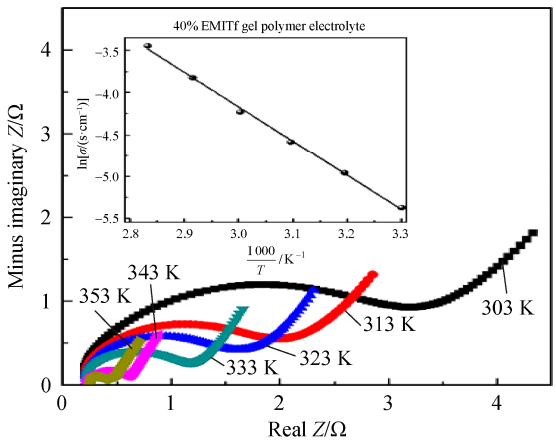
固态电解质具有安全性能好、机械性能优、电压窗口宽及能量密度高等优点，根据组成的不同可将其分为无机固态电解质、有机固态电解质和有机无机复合固态电解质。目前，对镁固态电解质的研究处于初步阶段。下面针对上述 3 种类别固态电解质的现阶段研究进行阐述。

采用溶胶–凝胶法合成的无机固态电解质 $MgZr_4(PO_4)_6$ (MZP)在 725 ℃的电导率为 7.23×10^{-3} S/cm[107]。将乙二胺与 $Mg(BH_4)_2$ 混合合成 $Mg(BH_4)(NH_2)$ 电解质，70 ℃电导率为 6.00×10^{-5} S/cm[108]。最近，研究者通过冷压的方法制备了三元尖晶石 Se 化物($MgSc_2Se_4$)作固态电解质，室温下离子电导率约 1.00×10^{-4} S/cm[109]。但该类电解质的柔性较差，而且室温离子电导率有待进一步提升。

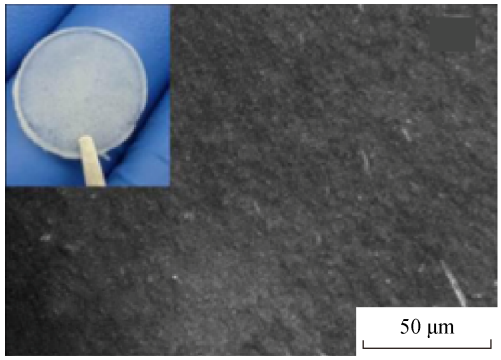
有机固态电解质也可称为聚合物固态电解质(SPE)，该类电解质拥有高的安全性和良好的机械性等优点，是最具应用潜力之一的电解质[110]，主要由有机聚合物和镁盐络合而成。常用的有机聚合物基体和镁盐包括聚氧乙烯(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯类(P(VDF-HFP))、聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，$Mg(ClO_4)_2$、三氟甲基磺酸镁($Mg(Tf)_2$)、$Mg(BH_4)_2$。为了提升 SPE 的电导率，往往采用聚合物共聚、添加增塑剂等方法进行改性处理[111]。

PAN 基聚合物电解质是最早应用在镁离子电池中的 SPE，其电导率达 1.8×10^{-3} S/cm [112]；合成的 PVDF/$(Tf)_2$[113] 和 PMMA/ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate (PE) /$(Tf)_2$[114]2 种电解质也具有较高的电导率，但以 MnO_2 为正极组装的镁离子电池放电容量较低(<100 mA·h/g)和循环寿命较短(<30 周)。随着研究的深入，研究者发现离子液体[1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸(EMITf)，1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIBF4)] 可以作为良好的增塑剂替代有机溶剂应用于 SPE 中。EMITf 的加入使聚合物中的非晶相增加并使其内部孔结构相连，从而加快 Mg^{2+}的迁移，电导率得到提升。比如，Hashmi 等基于室温离子液体(RTIL)采用溶液浇铸法制备出自支撑半透明状的柔性电解质膜(RTIL /$Mg(O_3SCF_3)_2$/EMITf/PVDF-HFP)，该电解质表现出较高的室温离子电导率(4.8×10^{-3} S/cm)，而且具有较宽的温度范围(–30~110 ℃)[115]。随着温度的增加，含有 40%(质量分数)EMITf 的凝胶聚合物电解质 $Mg(O_3SCF_3)_2$/EMITf/PVDF-HFP 电导率可从 4.63×10^{-3} S/cm 提高至 3.8×10^{-2} S/cm (图 14a)[116]，其电压窗口稳定在约 4.8 V。Du 等[117]通过端羟基聚四氢呋喃与硼氢化镁的原位交联反应，以玻璃纤维为骨架，构建了一种能够可逆地沉积溶解镁的凝胶聚合物电解质体系，该凝胶电解质展现出高的镁离子迁移数(0.73)和室温离子电导率(4.76×10^{-4} S/cm)，以

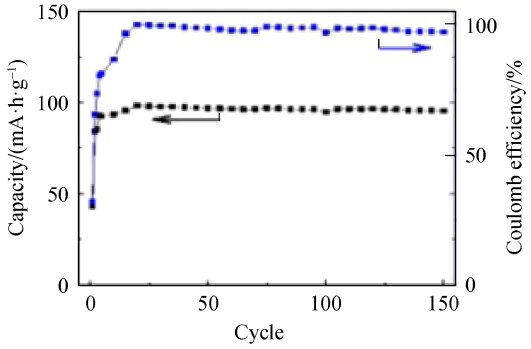
Mo_6S_8 为正极组装的镁离子电池在–20~60 ℃范围内表现出优异的循环性能。



(a) 90PVDF-HFP: 10$Mg(Tf)_2$+40EMIT[116]



(b) $Mg(BH_4)_2$-MgO-PEO[119]



(c) Cycling stability of the cell (Mo_6S_8/$Mg(BH_4)_2$-MgO-PEO/Mg)[119]

PVDF is polyvinylidene difluoride; HFP is hexafluoropropene; $Mg(Tf)_2$ is magnesium trifluoromethylsulfonate; EMITf is 1-ethyl-3-methylimidazole trifluoromethylsulfonic acid; PEO is polyoxyethylene.

图 14 凝胶聚合物电解质 90PVDF-HFP: 10$Mg(Tf)_2$ + 40EMITf 在不同温度下的阻抗谱，$Mg(BH_4)_2$-MgO-PEO 复合电解质的 SEM 照片和组装镁离子电池的电化学性能

Fig. 14 Nyquist impedance plots of 90PVDF-HFP: 10 $Mg(Tf)_2$+ 40 EMITf gel polymer electrolyte film at different temperatures, SEM image of the $Mg(BH_4)_2$-MgO-PEO nanocomposite electrolyte and the electrochemical property of a solid-state Mg cell

有机无机复合固态电解质由聚合物电解质和无机填料(MgO、TiO_2、SiO_2、Al_2O_3)复合而成。将不同尺寸的 MgO 颗粒分散到 PVDF-HFP 基聚合物电解质中，MgO 纳米颗粒的存在增加了聚合物可蠕动链段的比例，促进 Mg^{2+}的传输，加入 3%(质量分数)的 MgO 纳米颗粒时，其电导率可达 8×10^{-3} S/cm[118]。同样地，添加了 MgO 纳米颗粒的复合聚合物电解质 PEO/$Mg(BH_4)_2$/MgO 对 Mg^{2+}的沉积/溶解效率达 98%，以 Mo_6S_8 为正极组装的固态电池 100 ℃循环 150 次后容量几乎不变(图 14b)[119]。此外，在 PEG 基聚合物电解质中加入 TiO_2[120]和 Al_2O_3[121]颗粒，所得电解质的电导率均能稳定在 10^{-3} S/cm 数量级。而且，随着镁盐含量的增加，凝胶型聚合物电解质电导率逐渐增大，其中 PMMA-PC-EC-15%(质量分数)$Mg(ClO_4)_2$ 的室温离子电导率为 3.31×10^{-3} S/cm，Mg^{2+}迁移数为 0.38[122]。

4 总结与展望

镁离子电池目前已经成为新型储能研究领域崛起的一大新星，发掘多种类的电极材料、优化电解质体系是推进镁离子电池性能的关键。正极材料种类繁多，性能差异较大。硫化物理论容量高，而且，大多数硫化物对镁离子的存储只是进行简单的吸附脱嵌，在充放电过程中并没有发生相转化，因此研究较为广泛，但其充放电电压有待提高；聚阴离子化合物具有高电压和良好的结构稳定性，镁离子能够在其三维网络中实现可逆脱嵌，但导电性能较差；此外，氧化物、普鲁士蓝化合物、MXenes 及有机类正极材料均有一定的储镁性能，同时，在储镁机理方面，除有机类正极材料属于转换型储镁正极外，氧化物、普鲁士蓝化合物和 MXenes 均属于嵌入型储镁正极材料。因此，设计兼顾高比容和长循环稳定性的正极材料是未来研究镁电池发展的主要方向之一。负极材料主要以金属镁和合金化合物为主。金属镁负极耐腐蚀性较差，表面生成的钝化膜使 Mg^{2+}难以通过，从而限制了其电化学活性；合金化合物具有较高的比容量和较低的过电势，有一定的应用前景；但也存在充放电过程中体积变化较大，导致循环性能差的问题；另外，相比于单金属负极，合金负极在一定程度上抬高了负极电位，使得实际输出的电压较低。因此，合理地进行镁负极改性是改善电极循环稳定性的明智选择。大部分液态电解质具有高的离子电导率，可以实现镁的可逆沉积/溶解，但其中大量有机基团以及卤素的存在所造成

的安全问题影响了其实际应用；固态电解质是发展高安全、高能量密度镁金属电池有效途径，目前室温镁固态电解质的离子电导率已满足商业化需求，然而与负极镁的相容性还有待提升。

综上，现阶段对镁离子电池关键材料的研究取得了一定程度的进展，但还需要进一步完善。今后的研究主要集中在以下 4 个方面：1) 合理设计正极材料的结构，减小 Mg^{2+}在其中的极化作用；2) 对镁负极进行优化改性，尽可能地减少或消除钝化膜，促进 Mg^{2+}的快速传输；3) 构建能够实现镁的可逆沉积/溶解而不腐蚀集流体的电解质材料，增强电极与电解质间的界面稳定性；4) 深入探究电极材料的储镁机理、理解及预防失效机制。通过合理的设计材料的结构、优化电极/电解质体系，最终实现高容量、长寿命、高安全镁离子电池的构建，进而推动其在商业化大规模储能领域的广泛应用。

参考文献:

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

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

[3] HUIE M M, BOCK D C, TAKEVCHI E S, et al. Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries[J]. Coord Chem Rev, 2015, 287: 15–27.

[4] YOO H D, LIANG Y, DONG H, et al. Fast kinetics of magnesium monochloride cations in interlayer-expanded titanium disulfide for magnesium rechargeable batteries[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 339.

[5] ZHANG Y, Geng H, WEI W, et al. Challenges and recent progress in the design of advanced electrode materials for rechargeable Mg batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 20: 118–138.

[6] ZHOU B, HUI S, CAO R, et al. Theoretical study on the initial stage of a magnesium battery based on a V_2O_5 cathode[J]. PhysChemChemPhys, 2014, 16: 18578–18585.

[7] INAMOTO M, KURIHARA H, YAJIMA T. Electrode performance of vanadium pentoxide xerogel prepared by microwave irradiation as an active cathode material for rechargeable magnesium batteries[J]. Electrochemistry, 2012, 80(6): 421–422.

[8] JIAO L, YUAN H, WANG Y, et al. Mg intercalation properties into open-ended vanadium oxide nanotubes[J]. Electrochem Commun, 2005, 7(4): 431–436.

[9] KIM R-H, KIM J-S, KIM H-J, et al. Highly reduced VO_x nanotube cathode materials with ultra-high capacity for magnesium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2014, 2: 20636–20641.

[10] IMAMURA D, Miyayama M. Characterization of magnesium-intercalated V_2O_5 carbon composites[J]. Solid State Ionics, 2003, 161: 173–180.

[11] LE D B, PASSERINI S, COUSTIER F, et al. Intercalation of polyvalent cations into V_2O_5 aerogels[J]. Chem Mater, 1998, 10: 682–684.

[12] AN Q, LI Y, DEOG YOO H, et al. Graphene decorated vanadium oxide nanowire aerogel for long-cycle-life magnesium battery cathodes[J]. Nano Energy, 2015, 18: 265–272.

[13] DU X, HUANG G, QIN Y, et al. Solvothermal synthesis of GO/V_2O_5 composites as a cathode material for rechargeable magnesium batteries[J]. RSC Adv, 2015, 5: 76352–76355.

[14] CHENG Y, SHAO Y, RAJU V, et al. Molecular storage of Mg ions with vanadium oxide nanoclusters[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26: 3446–3453.

[15] YIN J, PELLICCIONE C J, LEE S H, et al. Sol–gel synthesized magnesium vanadium oxide, $Mg_xV_2O_5{\cdot}nH_2O$: The role of structural Mg^{2+} on battery performance[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163: A1941–A1943.

[16] ARTHUR T S, KATO K, GERMAIN J, et al. Amorphous V_2O_5-P_2O_5 as high-voltage cathodes for magnesium batteries[J]. Chem Commun, 2015, 51: 15657–15660.

[17] TANG H, XU N, PEI C, et al. $H_2V_3O_8$ nanowires as high-capacity cathode materials for magnesium-based battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(34): 28667–28673.

[18] ZHOU L, LIU Q, ZHANG Z, et al. Interlayer-spacing-regulated $VOPO_4$ nanosheets with fast kinetics for high-capacity and durable rechargeable magnesium batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30: 1801984.

[19] JI X, CHEN J, WANG F, et al. Water-activated $VOPO_4$ for magnesium ion batteries[J]. Nano Lett, 2018, 18: 6441–6448.

[20] ESPARCIA E A, CHAE M S, OCON J D, et al. Ammonium vanadium bronze ($NH_4V_4O_{10}$) as a high-capacity cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries[J]. Chem Mater, 2018, 30: 3690–3696.

[21] TANG H, XIONG F, JIANG Y, et al. Alkali ions pre-intercalated layered vanadium oxide nanowires for stable magnesium ions storage[J]. Nano Energy, 2019, 58: 347–354.

[22] ZHANG R, YU X, NAM K-W, et al. α-MnO_2 as a cathode material for rechargeable Mg batteries[J]. Electrochem Commun, 2012, 23: 110–113.

[23] RASUL S, SUZUKI S, YAMAGUCHI S, et al. High capacity positive electrodes for secondary Mg-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2012, 82: 243–249.

[24] RASUL S, SUZUKI S, YAMAGUCHI S, et al. Synthesis and electrochemical behavior of hollandite MnO_2 acetylene black composite cathode for secondary Mg-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 542–546.

[25] RASUL S, SUZUKI S, YAMAGUCHI S, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves as insertion electrodes for rechargeable Mg batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 110: 247–252.

[26] ZHANG R, ARTHUR T S, LING C, et al. Manganese dioxides as rechargeable magnesium battery cathode; synthetic approach to understand magnesiation process[J]. J Power Sources, 2015, 282: 630–638.

[27] YUAN C, ZHANG Y, PAN Y, et al. Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg^{2+}, Zn^{2+}) into λ-MnO_2 for rechargeable aqueous battery[J]. Electrochim Acta, 2014, 116: 404–412.

[28] KIM J-S, CHANG W-S, KIM R-H, et al. High-capacity nanostructured manganese dioxide cathode for rechargeable magnesium ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 273: 210–215.

[29] ARTHUR T S, ZHANG R, LING C, et al. Understanding the electrochemical mechanism of K-αMnO_2 for magnesium battery cathodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 7004–7008.

[30] LING C, ZHANG R, MIZUNO F. Quantitatively predict the potential

of MnO_2 polymorphs as magnesium battery cathodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 4508–4515.

[31] NAM K W, KIM S, LEE S, et al. The high performance of crystal water containing manganese birnessite cathodes for magnesium batteries[J]. Nano Lett, 2015, 15: 4071–4079.

[32] WANG L, VULLUM P E, ASHEIM K, et al. High capacity Mg batteries based on surface-controlled electrochemical reactions[J]. Nano Energy, 2018, 48: 227–237.

[33] WANG L, ASHEIM K, VULLUM P E, et al. Sponge-like porous manganese(II,III) oxide as a highly efficient cathode material for rechargeable magnesium ion batteries[J]. Chem Mater, 2016, 28: 6459–6470.

[34] SUTTO T E, DUNCAN T T. Electrochemical and structural characterization of Mg ion intercalation into Co_3O_4 using ionic liquid electrolytes[J]. Electrochim Acta, 2012, 80: 413–417.

[35] SUTTO T E, DUNCAN T T. Electrochemical and structural characterization of Mg ion intercalation into RuO_2 using an ionic liquid electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2012, 79: 170–174.

[36] KOKETSU T, MA J, MORGAN B J, et al. Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase TiO_2[J]. Nat Mater, 2017, 16(11): 1142.

[37] ZHANG M, MACRAE A C, LIU H, et al. Communication-investigation of anatase-TiO_2 as an efficient electrode material for magnesium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163: A2368–A2370.

[38] WANG Y, XUE X, LIU P, et al. Atomic substitution enabled synthesis of vacancy-rich two-dimensional black TiO_{2-x} nanoflakes for high-performance rechargeable magnesium batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12: 12492–12502.

[39] ICHITSUBO T, ADACHI T, YAGI S, et al. Potential positive electrodes for high-voltage magnesium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 11764.

[40] CABELLO M, ALCANTARA R, NACIMIENTO F, et al. Electrochemical and chemical insertion/deinsertion of magnesium in spinel-type $MgMn_2O_4$ and lambda-MnO_2 for both aqueous and non-aqueous magnesium-ion batteries[J]. CrystEngComm, 2015, 17: 8728.

[41] YIN J, BRADY A B, TAKEUCHI E S, et al. Magnesium-ion battery-relevant electrochemistry of $MgMn_2O_4$: Crystallite size effects and the notable role of electrolyte water content[J]. Chem Commun, 2017, 53: 3665.

[42] LIU G, CHI Q, ZHANG Y, et al. Superior high rate capability of $MgMn_2O_4$-rGO nanocomposites as cathode materials for aqueous rechargeable magnesium ion batteries[J]. Chem Commun, 2018, 54: 9474–9477.

[43] LEVI E, GERSHINSKY G, AURBACH D, et al. New insight on the unusually high ionic mobility in Chevrel phases[J]. Chem Mater, 2009, 21: 1390–1399.

[44] LANCRY E, LEVI E, GOFER Y, et al. The effect of milling on the performance of a Mo_6S_8 Chevrel phase as a cathode material for rechargeable Mg batteries[J]. J Solid State Electrochem, 2005, 9: 259–266.

[45] LEVI E, GOFER Y, VESTFREED Y, et al. $Cu_2Mo_6S_8$ Chevrel phase, a promising cathode material for new rechargeable Mg batteries: A mechanically induced chemical reaction[J]. Chem Mater, 2002, 14: 2767–2773.

[46] SAHA P, JAMPANI P H, DATTA M K, et al. A convenient approach to Mo_6S_8 Chevrel phase cathode for rechargeable magnesium battery[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161: A593–A598.

[47] MITELMAN A, LEVI M D, LANCRY E, et al. New cathode materials for rechargeable Mg batteries: Fast Mg ion transport and reversible copper extrusion in $Cu_yMo_6S_8$ compounds[J]. Chem Commun, 2007, 4212–4214.

[48] CHOI S-H, KIM J-S, WOO S-G, et al. Role of Cu in Mo_6S_8 and Cu mixture cathodes for magnesium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 7016–7024.

[49] CHO W, MOON B, WOO S-G, et al. Size effect of Chevrel $Mg_xMo_6S_8$ as cathode material for magnesium rechargeable batteries[J]. Chem Soc, 2015, 36: 1209–1214.

[50] TAN Y-H, ZHOU F, HUANG Z-H, et al. MoS_2 nanosheet-decorated carbon nanofiber composites enable high-performance cathode materials for Mg batteries[J]. ChemElectroChem, 2018, 5: 996–1001.

[51] ARSENTEV M, MISSYUL A, PETROV A V, et al. TiS_3 magnesium battery material: Atomic-scale study of maximum capacity and structural behavior[J]. J Phys Chem, 2017, 121: 15509–15515.

[52] TAO Z-L, XU L-N, GOU X-L, et al. TiS_2 nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries[J]. Chem Commun, 2004, 18: 2080–2081.

[53] SUN X, BONNICK P, NAZAR L F. Layered TiS_2 positive electrode for Mg batteries[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1(1): 297–301.

[54] WANG Y, LIU Z, WANG C, et al. Highly branched VS_4 nanodendrites with 1D atomic-chain structure as a promising cathode material for long-cycling magnesium batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30: 1802563.

[55] LIANG K, MARCUS K, GUO L, et al. Freestanding NiS_x porous film as binder-free electrode for Mg-ion battery[J]. Chem Commun, 2017, 53: 7608–7611.

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

[57] HE D, WU D, GAO J, et al. Flower-like CoS with nanostructures as a new cathode-active material for rechargeable magnesium batteries[J]. J Power Sources, 2015, 294: 643–649.

[58] TASHIRO Y, TANIGUCHI K, MIYASAKA H. Copper selenide as a new cathode material based on displacement reaction for rechargeable magnesium batteries[J]. Electrochim Acta, 2016, 210: 655–661.

[59] LIU B, LUO T, MU G, et al. Rechargeable Mg-ion batteries based on WSe_2 nanowire cathodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(9): 8051–8058.

[60] LIANG Y, FENG R, YANG S, et al. Rechargeable Mg batteries with graphene-like MoS_2 cathode and ultrasmall Mg nanoparticle anode[J]. Adv Mater, 2011, 23(5): 640–643.

[61] LIU Y, JIAO L, WU Q, et al. Sandwich-structured graphene-like MoS_2/C microspheres for rechargeable Mg batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(19): 5822–5826.

[62] LIU Y, JIAO L, WU Q, et al. Synthesis of rGO-supported layered MoS_2 for high-performance rechargeable Mg batteries[J]. Nanoscale, 2013, 5(20): 9562–9567.

[63] LIU Y, FAN L-Z, JIAO L. Graphene intercalated in graphene-like MoS_2: A promising cathode for rechargeable Mg batteries[J]. J Power Sources, 2017, 340: 104–110.

[64] ZHOU L, XIONG F, TAN S, et al. Nickel-iron bimetallic diselenides with enhanced kinetics for high-capacity and long-life magnesium batteries[J]. Nano Energy, 2018, 54: 360–366.

[65] MORI T, MASESE T, ORIKASA Y, et al. Anti-site mixing governs the electrochemical performances of olivine-type $MgMnSiO_4$ cathodes

for rechargeable magnesium batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18: 13524–13529.

[66] FENG Z, YANG J, NULI Y, et al. Preparation and electrochemical study of a new magnesium intercalation material $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$[J]. Electrochem Commun, 2008, 10: 1291–1294.

[67] FENG Z, YANG J, NULI Y, et al. Sol–gel synthesis of $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ and its electrochemical intercalation behavior[J]. J Power Sources, 2008 184(2): 604–609.

[68] NULI Y, YANG J, LI Y, et al. Mesoporous magnesium manganese silicate as cathode materials for rechargeable magnesium batteries[J]. Chem Commun, 2010, 46: 3794–3796.

[69] HEATH J, CHEN H, ISLAM S M. $MgFeSiO_4$ as a potential cathode material for magnesium batteries: Ion diffusion rates and voltage trends[J]. J Mater Chem A, 2017, 5: 13161–13167.

[70] ORIKASA Y, OKADO T, ABE T, et al. High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements[J]. Sci Rep, 2014, 4: 5622.

[71] ZHENG Y, NULI Y, CHEN Q, et al. Magnesium cobalt silicate materials for reversible magnesium ion storage[J]. Electrochim Acta, 2012, 66: 75–81.

[72] MAKINO K, KATAYAMA Y, MIURA T, et al. Electrochemical insertion of magnesium to $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$[J]. J Power Sources, 2001, 99: 66–69.

[73] XU Y, XU C, AN Q, et al. Robust $LiTi_2(PO_4)_3$ microflowers as high-rate and long-life cathodes for Mg-based hybrid ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5: 13950–13956.

[74] KIM D-M, KIM Y, ARUMUGAM D, et al. Co-intercalation of Mg^{2+} and Na^+ in $Na_{0.69}Fe_2(CN)_6$ as a high-voltage cathode for magnesium batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 8554–8560.

[75] CHAE M S, HYOUNG J, JANG M, et al. Potassium nickel hexacyanoferrate as a high-voltage cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2017, 363: 269–276.

[76] MIZUNO Y, OKUBO M, HOSONO E, et al. Electrochemical Mg^{2+} intercalation into a bimetallic CuFe prussian blue analog in aqueous electrolytes[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(42): 13055–13059.

[77] CHEN L, BAO J L, DONG X, et al. Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and prussian blue cathode[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2: 1115–1121.

[78] PAN B, HUANG J, FENG Z, et al. Polyanthraquinone-based organic cathode for high performance rechargeable magnesium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1600140.

[79] RODRGUEZ-PÉREZ I A, YUAN Y, BOMMIER C, et al. Mg-ion battery electrode an organic solid's herringbone structure[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(37): 13031–13037.

[80] XIE Y, DALLAGNESE Y, NAGUIB M, et al. Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2014, 8(9): 9606–9615.

[81] XU M, LEI S, QI J, et al. Opening magnesium storage capability of two-dimensional MXene by intercalation of cationic surfactant[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3733–3740.

[82] LIU F, LIU Y, ZHAO X, et al. Pursuit of a high-capacity and long-life Mg-storage cathode by tailoring sandwich-structured MXene@carbon nanosphere composites[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 16712–16719.

[83] XIE J, LI C, CUI Z, et al. Transition-metal-free magnesium-based batteries activated by anionic insertion into fluorinated graphene[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25: 6519–6526.

[84] 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): 1–6.

[85] 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.

[86] 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.

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

[88] LI W, LI C, ZHOU C, et al. Metallic magnesium nano/mesoscale structures: Their shape-controlled preparation and Mg/air battery applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 6009–6012.

[89] YIM T, WOO S-G, LIM S-H, et al. Magnesium anode pretreatment using a titanium complex for magnesium battery[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5: 5733–5739.

[90] ARTHUR T S, SINGH N, MATSUI M. Electrodeposited Bi, Sb and $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys as anodes for Mg-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2012, 16: 103–106.

[91] MALYI O I, TAN T L, MANZHOS S. In search of high performance anode materials for Mg batteries: Computational studies of Mg in Ge, Si, and Sn[J]. J Power Sources, 2013, 233: 341–345.

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

[93] CHENG Y, SHAO Y, PARENT L R, et al. Interface promoted reversible Mg insertion in nanostructured tin-antimony alloys[J]. Adv Mater, 2015, 27 (42): 6598–6605.

[94] PARENT L R, CHENG Y, SUSHKO PETER V, et al. Realizing the full potential of insertion anodes for Mg-ion batteries through the nanostructuring of Sn[J]. Nano Lett, 2015, 15: 1177–1182.

[95] NIU J, GAO H, MA W, et al. Dual phase enhanced superior electrochemical performance of nanoporous bismuth-tin alloy anodes for magnesium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2018, 14: 351–360.

[96] JIN W, WANG Z, FU Y Q. Monolayer black phosphorus as potential anode materials for Mg-ion batteries[J]. J Mater Sci, 2016, 51(15): 7355–7360.

[97] ER D, DETSI E, KUMAR H, et al. Defective graphene and graphene allotropes as high-capacity anode materials for Mg ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1: 638–645.

[98] KIM D-M, JUNG S C, HA S, et al. Cointercalation of Mg^{2+} ions into graphite for magnesium-ion batteries[J]. Chem Mater 2018, 30: 3199–3203.

[99] SIBARI A, MARJAOUI A, LAKHAL M, et al. Phosphorene as a promising anode material for (Li/Na/Mg)-ion batteries: A first-principle study[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 180: 253–257.

[100] MORTAZAVI B, DIANAT A, RAHAMAN O, et al. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study[J]. J Power Sources, 2016, 329: 456–461.

[101] 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: 243–245.

[102] 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: 3430–3438.

[103] BIEKER G, SALAMA M, KOLEK M, et al. The power of stoichiometry: Conditioning and speciation of $MgCl_2/AlCl_3$ in tetraethylene glycol dimethyl ether-based electrolytes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 24057–24066.

[104] GAO T, JI X, HOU S, et al. Thermodynamics and kinetics of sulfur cathode during discharge in $MgTFSI_2$-DME electrolyte[J]. Adv Mater 2018, 30: 1704313.

[105] MOHTADI R, MATSUI M, ARTHUR T S, et al. Magnesium borohydride: From hydrogen storage to magnesium battery[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 9780–9783.

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

[107] ADAMU M, KALE G M. Novel sol–gel synthesis of $MgZr_4P_6O_{24}$ composite solid electrolyte and newer insight into the Mg^{2+}-ion conducting properties using impedance spectroscopy[J]. J Phys Chem C, 2016, 120: 17909–17915.

[108] ROEDERN E, KUHNEL R-S, REMHOF A, et al. Magnesium ethylenediamine borohydride as solid-state electrolyte for magnesium batteries[J]. Sci Rep, 2017, 7: 46189.

[109] WANG L-P, ZHAO-KARGER Z, KLEIN F, et al. $MgSc_2Se_4$-a magnesium solid ionic conductor for all-solid-state Mg batteries[J]. ChemSusChem, 2019, 12(10): 2286–2293.

[110] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangseng, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 21–34.

[111] 郭星, 陈人杰, 吴锋. 薄膜材料在柔性锂离子电池中的应用[J].硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1386–1395.
GUO Xing, CHEN Renjie, WU Feng. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1386–1395.

[112] KUMAR G G, MUNICHANDRAIAH N. A gel polymer electrolyte of magnesium triflate[J]. Solid State Ionics, 2000, 128: 203–210.

[113] KUMAR G G, MUNICHANDRAIAH N. Solid-state rechargeable magnesium cell with poly(vinylidenefluoride)-magnesium triflate gel polymer electrolyte[J]. J Power Sources, 2001, 102: 46–54.

[114] KUMAR G G, MUNICHANDRAIAH N. Poly (methylmethacrylate)-magnesium triflate gel polymer electrolyte for solid state magnesium battery application[J]. Electrochim Acta, 2002, 47(7): 1013–1022.

[115] PANDEY G P, HASHMI S A. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte[J]. J Power Sources, 2009, 187: 627–634.

[116] TANG X, MUCHAKAYALA R, SONG S, et al. A study of structural, electrical and electrochemical properties of PVdF-HFP gel polymer electrolyte films for magnesium ion battery applications[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 37: 67–74.

[117] DU A, ZHANG H, ZHANG Z, et al. A crosslinked polytetrahydrofuran-borate-based polymer electrolyte enabling wide-working-temperature-range rechargeable magnesium batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(11): 1805930.

[118] PANDEY G P, AGRAWAL R C, HASHMI S A. Performance studies on composite gel polymer electrolytes for rechargeable magnesium battery application[J]. J Phys Chem Solids, 2011, 72: 1408–1413.

[119] SHAO Y, RAJPUT N N, HU J, et al. Nanocomposite polymer electrolyte for rechargeable magnesium batteries[J]. Nano Energy, 2015, 12: 750–759.

[120] POLU A R, KUMAR R, KUMAR K V, et al. Effect of TiO_2 ceramic filler on PEG-based composite polymer electrolytes for magnesium batteries[J]. AIP Conference Proc, 2013, 1512: 996–997.

[121] POLU A R, KUMAR R. Effect of Al_2O_3 ceramic filler on PEG-based composite polymer electrolytes for magnesium batteries[J]. Adv Mat Lett, 2013, 4(7): 543–547.

[122] OSMANA Z, ZAINOL N H, SAMIN S M, et al. Electrochemical impedance spectroscopy studies of magnesium-based polymethylmethacrylate gel polymer electroytes[J]. Electrochim Acta, 2014, 131: 148–153.