第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200041

综 合 评 述

动力学激活的转换型镁金属电池

刘文龙[1,2]，黄可贤[1]，周学俊[1]，李驰麟[1,2]

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所，高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室，上海 201899；
2. 中国科学院大学材料与光电研究中心，北京 100049)

摘　要：对比纯镁电解液的镁电池，锂镁双盐混合电池具有循环寿命长、充放电速度快、Coulomb 效率高、正极选择多等特点，特别当采用容量更高的转换反应型正极时，可显著提高镁电池的能量密度。从硫基和有机正极材料方面综述了转换反应型或多电子转移型双盐电池的研究进展，通过纳米结构调控、导电网络构筑、支撑离子诱导等手段，实现了镁硫电池和镁玫瑰酸盐电池的能量密度提升和长期循环稳定，它们的正极能量密度可达 500 W·h/kg。提出了添加剂盐激活转换型镁金属电池的策略，为未来镁基电池的发展提供了新的思路。

关键词：镁电池；锂镁双盐电解液；动力学激活；正极材料；转换反应
中图分类号：TM 911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–0978–12
网络出版时间：2020–04–13



Kinetics Activated Magnesium Metal Batteries Based on Conversion Reaction

LIU Wenlong[1,2], *HUANG Kexian*[1], *ZHOU Xuejun*[1], *LI Chilin*[1,2]
(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Compared to magnesium metal batteries (MMBs) based on pure Mg^{2+} electrolyte, the MMBs based on hybrid electrolyte containing Mg^{2+} and Li^{+} possess some advantages such as long cycle life, fast charge and discharge processes, high Coulomb efficiency and more choices of cathode materials. The energy density of MMBs can be improved especially when conversion-based cathode materials are used. Recent development on dual-salt magnesium batteries based on conversion reaction or multiple electron transfer process was reviewed based on the aspects of sulfide and organic cathode materials. With the assistance of nano-structure regulation, conductive network construction, and ion pillaring, Mg–S and Mg-rhodizonate batteries are able to achieve a high energy density (*i.e.*, 500 W·h/kg based on active cathode material) and a long-term cycle stability. This review proposed an additive salt strategy to accelerate the kinetics of MMBs based on conversion reaction, and provided some fresh insights for the future development of magnesium-based batteries.

Keywords: magnesium battery; lithium-magnesium dual-salt electrolyte; kinetic activation; cathode material; conversion reaction

锂离子电池是目前热门的研究方向，但为了进一步提高储能体系的能量密度，以锂金属或镁金属为负极的轻金属基电池是未来储能体系的发展趋势。然而，锂金属的过分活泼和空气不稳定，使得其加工制备条件苛刻，加之锂金属在地壳储量不丰富且分布不均匀，这些大大增加了锂金属电池的生

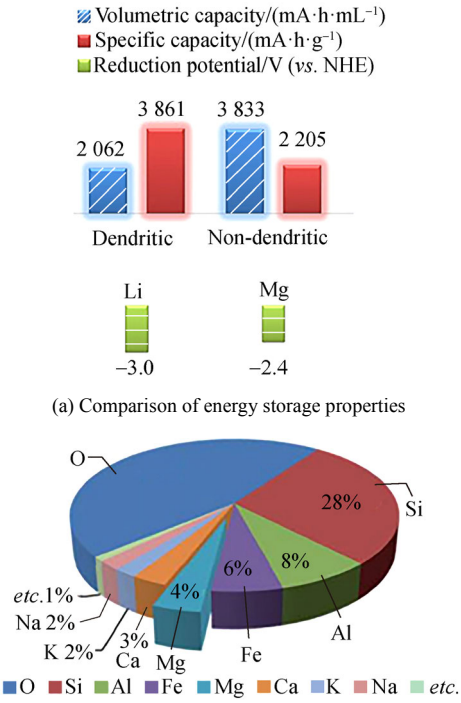
收稿日期：2020–01–20。　修订日期：2020–02–24。
基金项目：国家重点研发计划(2016YFB0901600)；国家自然科学基金(U1830113，51772313，21975276，51802334)；上海科委项目(16DZ2270100)。
第一作者：刘文龙(1998—)，男，硕士研究生；
黄可贤(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：李驰麟(1980—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–01–20.　**Revised date:** 2020–02–24.
First author: LIU Wenlong (1998–), male, Master candidate;
HUANG Kexian (1996–), female, Master candidate.
E-mail: liu_18779670669@163.com; huangkexian@student.sic.ac.cn
Correspondent author: LI Chilin (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: chilinli@mail.sic.ac.cn

产成本。而且，易形变的锂金属负极在电化学循环过程中容易产生枝晶，导致固态电解质界面被破坏，产生新的界面副反应，甚至将电解液消耗殆尽，这些导致电池容量衰减，并且造成电池短路的安全隐患；锂枝晶折断后形成的电接触不良的死锂，可引起负极活性物质的损失。

作为锂的元素周期表对角线上的相邻碱土金属，镁也有着很低的氧化还原电势(–2.4 V *vs.* 标准氢电位)和 2 205 mA·h/g 的质量比容量，高达 3 832 mA·h/cm^3 的体积比容量甚至接近锂金属(2 205 mA·h/cm^3)的 2 倍，因此，以此为负极的镁金属电池的理论能量密度能满足未来高比能电池的需求(图 1a)[1]。其次，镁在地壳中的储量丰富(图 1b)[2]，可以稳定地储存在空气中而不变质，安全系数高，生产成本低。另外，镁负极在电池循环过程中不会有枝晶的产生，Coulomb 效率接近 100%[3]。所以，镁金属电池发展潜力巨大，安全和廉价的特点使得镁电池有商业应用的前景。虽然镁金属电池不受负极枝晶的困扰，但是有 2 个问题仍然阻碍了镁电池的发展：1) 与锂电解液分解形成的可导锂离子的固态电解质界面层(SEI)不同，镁负极容易与大多数镁电解液反应，在其表面形成绝缘的钝化膜[4]，其成分主要包括绝缘的 $Mg(OH)_2$、$MgCO_3$、$(ROCO_2)_2Mg$，镁离子无法穿过这一钝化膜从而沉积在负极表面，导致镁金属负极的循环 Coulomb 效率差；2) 带有 2 个正电荷的镁离子具有高极化性，从而使镁离子容易与电解液中的阴离子和溶剂分子发生络合，导致镁离子在电极–电解质界面需要更高的脱溶剂活化能；即使当镁离子能够嵌入正极框架，其动力学过程缓慢，而且其高极性也容易使正极结构坍塌而无定型化，从而使在后续充电过程中脱镁困难，造成容量衰减迅速[5]。

为了解决这 2 大问题，更多的电解液配方和正极材料结构原型被开发出来。例如，Aurbach 等[3]开发了一种 Chervel 相的 Mo_6S_8 正极材料，以氯化铝稳定苯基氯化镁(APC)为镁盐的四氢呋喃(THF)溶液作为电解液，构成了经典的镁金属电池模型。得益于 Chervel 相中独特的 Mo–Mo 金属簇结构，二价镁离子可顺利地在体相晶格中脱嵌，从而使这一模型能可逆、长期地循环，但是其低的容量(小于 100 mA·h/g)限制了这一镁电池模型的应用。为了克服镁离子缓慢晶格内迁移的问题，许多科学家把开框架结构用作镁电池正极材料候选[6]，然而收效甚微，镁离子诱导结构坍塌的问题仍然存在，因此锂电池可用的结构原型大部分不能适用于镁电池，对镁电池体系的开发及其动力学激活需要有新的策略。Yagi 等[7]提出了一种新的概念，即以镁–锂双盐电解液为基础构建 Daniel 型镁金属电池模型。在这一模型中，正极端由动力学更好的锂离子代替驱动，负极端还是由氧化还原电位更高的镁金属沉积/剥离实现，从而使这一双盐混合电池具有更好的倍率性能、容量可逆性和循环稳定性。本综述主要从电池正极材料的构造角度，特别是转换反应型或多电子转移型正极的使用，综述近年来动力学激活的镁基电池体系的研究进展，以期望对未来多价金属电池的研究提供新的方向。



(a) Comparison of energy storage properties

(b) Abundance of different elements in earth crust

NHE is normal hydrogen electrode

图 1　镁负极与锂负极的储能性质对比和地壳中不同元素的丰度[1–2]

Fig. 1　Comparison of energy storage properties between magnesium anode and lithium anode and abundance of different elements in earth crust[1–2]

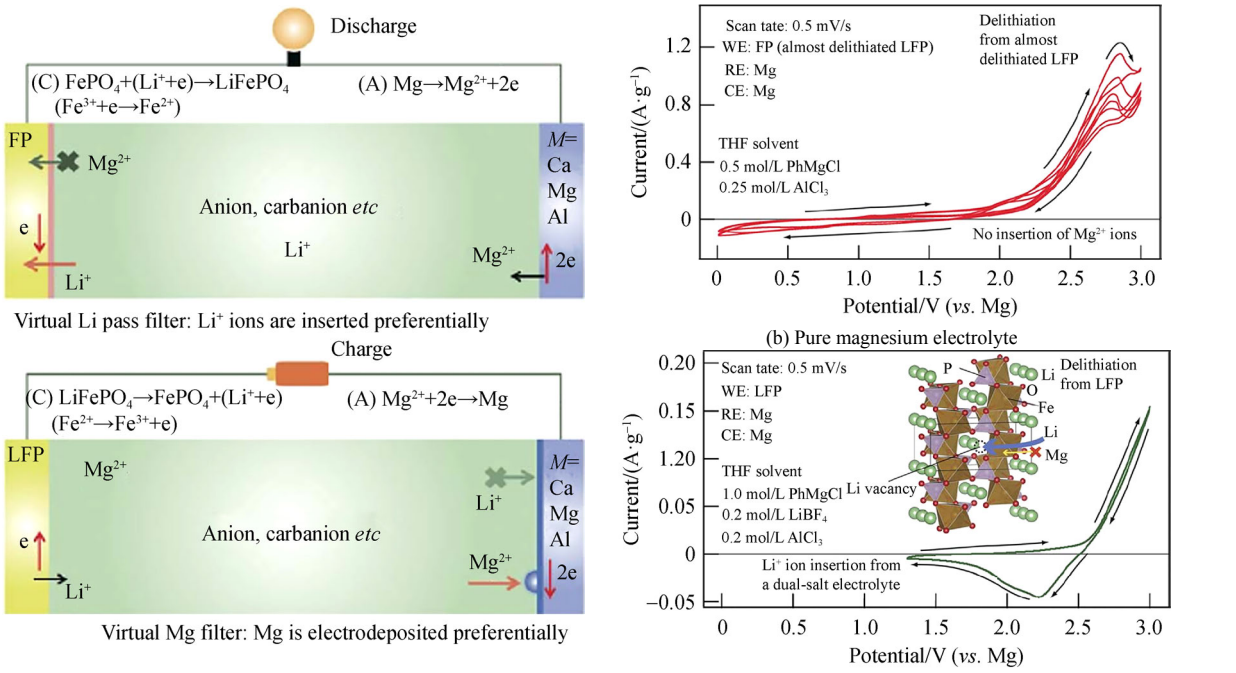
1　镁–锂双盐电池模型

Yagi 等[7]提出的新型镁电池模型中(图 2a)，电解液为 APC+0.2 mol/L $LiBF_4$ 的双盐电解液，正极选用的是典型的锂离子电池正极材料磷酸铁锂($LiFePO_4$)，金属镁片为负极。这一构造成功实现了该电池的可逆充放电，并且将放电电压提高到了 2.5 V。测试了 $LiFePO_4$ 作为工作电极、Mg 作为参

比电极和辅助电极的三电极体系在 APC (图 2b)和 APC+$LiBF_4$ (图 2c)2 种电解液中的循环伏安(CV)曲线，图 2c 中的插图为锂脱嵌 $LiFePO_4$ 的晶格模型。在纯 APC 电解液中，还原峰没有出现，说明镁离子无法嵌入到 $LiFePO_4$ 晶格内；而在双盐体系中，显著的氧化还原峰出现，预示着锂离子能轻易嵌入到正极材料中。通过 X 射线衍射谱(XRD)分析，证明了正极材料 $LiFePO_4$-$FePO_4$-$LiFePO_4$ 的相转变过程。由于镁的还原电位高于锂，所以 Mg^{2+}会优先于 Li^+在负极沉积，保证了 $LiFePO_4/Li^+$-Mg/Mg^{2+}电池体系的可逆循环过程。正负极的电化学反应方程式如式(1)~式(2)所示：

$$\text{Cathode：}\ FePO_4 + Li^+ + e^- \leftrightarrow LiFePO_4 \quad (1)$$

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



(a) Scheme of charge–discharge process　(b) Pure magnesium electrolyte　(c) Lithium magnesium dual-salt electrolyte

WE is working electrode; CE is counter electrode; THF is tetrahydrofuran; LFP is $LiFePO_4$.

图 2　双盐电池的充放电过程示意图，$LiFePO_4$ 电极在纯镁盐和锂镁双盐电解液中的循环伏安曲线[7]

Fig. 2　Scheme of charge–discharge process of double-salt battery, cyclic voltammetry curves of $LiFePO_4$ electrode in pure magnesium electrolyte and lithium magnesium dual-salt electrolyte[7]

该电池体系在 2.5 V 放电平台上的首次放电比容量超过 120 mA·h/g，然而后续容量衰减较快(如第 2 圈容量仅为首圈的 77%)，这可能与电解液中的 BF_4^-离子和苯基氯化镁（PhMgCl）反应生成苯基[$B(Ph)_4^-$]有关，即双盐电解液仍然会在高电压下不稳定而分解。Yagi 等的工作为镁电池的研究提供了新的思路，即通过添加锂盐的方式，可成功地将锂电池常用的正极材料引入到镁电池体系，而且避免了镁离子晶格内缓慢动力学的问题，极大拓展了正极材料的选择范围。基于双盐混合电池的优势，此后，不断有新的混合电解液体系和正极材料被开发或应用，以期望实现镁金属电池更高的能量密度和更稳定的可逆循环。

传统的镁离子电池材料(如 Chevrel 相 Mo_6S_8 和 TiS_2)也被应用在双盐体系中[8]。Cheng 等[9]设计了氯化锂添加的双盐电解液(0.4 mol/L APC+1.0 mol/L LiCl)，当使用 Mo_6S_8 作为正极时，电池的 Coulomb 效率和循环稳定性都比纯镁电池体系更加优异。该双盐体系的放电过程存在 1.66 和 1.29 V 2 个放电平台，可在 10 C 倍率下充放电，首圈放电容量为 105 mA·h/g，在电池循环 3 000 次后的容量衰减仅为 5%，Coulomb 效率接近 100%，表现出极高的循环稳定性。同年，Cho 等[10]根据密度泛函理论(DFT)计算，探究了 APC+LiCl 双盐电解液中 Mg^+/Li^+离子在 Mo_6S_8 中的嵌入机理，发现锂离子嵌入 Mo_6S_8 后材料稳定性更高；而且在锂离子活度达到 1(即锂离子实际反应浓度达到 1 mol/L)时，则在放电全过程中锂离子都优先于镁离子嵌入到正极中。为了实现镁基电池的高平台放电，Cheng 等[11]又将经典的嵌入型锂离子正极材料，如 $LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$ 等，应

用于锂镁双盐电池体系中。研发出的 0.2 mol/L $[Mg_2Cl_2(DME)_4][AlCl_4]_2$+1.0 mol/L LiTFSI 双盐电解液具有高电压稳定特性，CV 测试表明这一电解液的分解电压可高达 3.4 V(*vs.* Mg/Mg^{2+})。$LiFePO_4$ 在该电解液中以 0.5 C 倍率充放电循环 100 圈后的容量仍高于 90 mA·h/g(远好于 Yagi 等[7]报道的性能)，$LiMn_2O_4$ 正极也有不错的表现。在高放电平台作用下，该电池的正极能量密度可达 246 W·h/kg，远高于传统的 Mo_6S_8–Mg 电池体系。

嵌入型正极材料能提供更高的放电电压，有望进一步提高电池的能量密度，但是，在高电压下双盐电解液不稳定分解以及集流体腐蚀的问题会变得更加严重，特别是对于广泛含氯离子的电解液体系。另一方面，嵌入型正极材料的插层反应往往局限于单电子转移过程，造成正极比容量不高(一般小于 150 mA·h/g)，无法匹配镁金属负极容量高的优势。为了实现镁电池更高的能量密度，Zhang 等[12]首次提出了动力学激活的转换反应型或多电子转移型镁电池的构造思路，适中电位的转换型正极无需承担电解液高电位降解的风险，可实现与大多数镁电解液体系更好的相容性。

2　转换型正极材料

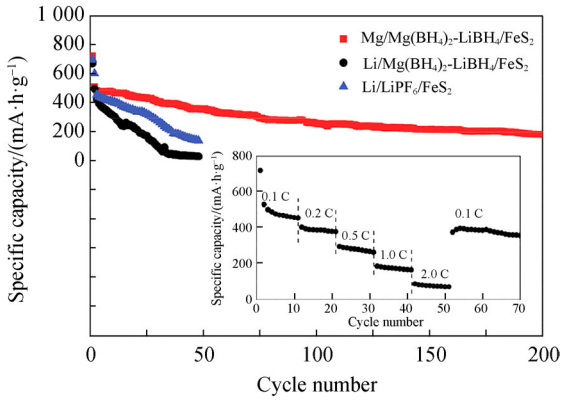
相较于嵌入型正极材料，转换反应型的正极材料研究起步较晚，于 2000 年由 Poizot 等提出[13]，2 类材料在反应机理上有本质差别。以锂离子电池为例，嵌入型正极在富锂和贫锂状态下材料结构基本不变(如 $LiFePO_4$ 的橄榄石结构)。为了缓解嵌入型正极结构的剧烈演化甚至坍塌，往往需要在充电过程中控制锂的脱离量，不使晶格锂完全脱除，所以嵌入型正极材料其实常常达不到单电子反应。如层状结构 $LiCoO_2$ 的单电子反应的理论比容量为 274 mA·h/g，而实际工作中的可逆容量仅为 150 mA·h/g 左右。转换型材料则充分利用充放电过程中结构重排和化学键断裂带来的巨大容量释放，而且这些相结构变化基本是电化学可逆的，常见的转换型正极材料有过渡金属(如 Fe、Cu)的硫化物和氟化物[14–15]。这类材料在放电过程中，通常锂离子替代过渡金属离子与 S 或 F 等阴离子配体结合，过渡金属离子则被还原、析出，类似于置换反应。转换型正极材料的提出打破了材料框架的限制，充分利用了结构破坏带来的容量增益正效应，其储锂能力是嵌入型材料的数倍，具有诱人的应用前景。锂镁混合体系的提出为转换型正极材料在镁基电池中的发挥带来了机遇。

2.1　过渡金属硫化物正极

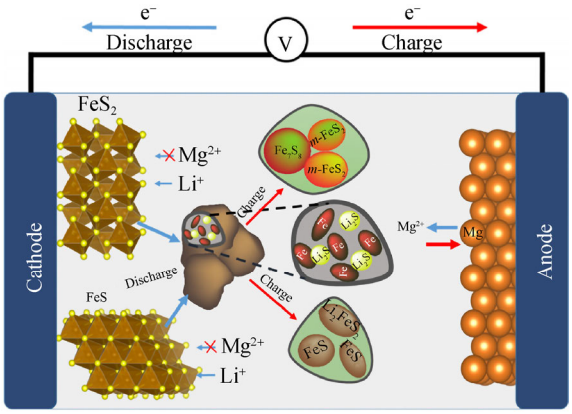
FeS_2 作为一次或二次锂电池的正极材料已经被广泛地研究，基于 Fe^{2+}/Fe^0 和 S_2^{2-}/S_2^0 的 4 电子转移反应能提供高达 894 mA·h/g 的理论比容量[16]。但是在锂电池领域，电化学过程中多硫化物的穿梭效应易造成活性物质损失以及对锂金属负极的腐蚀，从而加剧负极锂枝晶的生长，使得 FeS_2/Li 电池无法表现出明显的容量优势和良好的循环稳定性。Zhang 等[12]首次报道了基于 FeS_2 和 FeS 转换反应型正极的锂镁混合电池，解决由于使用锂金属负极而造成的电池寿命短的问题。为了更好地兼容硫系正极，使用了添加 $LiBH_4$ 的 $Mg(BH_4)_2$ 作为电解液。在锂盐充足的情况下，基于硼氢化物电解液的电池的循环稳定性及放电容量都优于 LiCl+APC 型电解液，这是因为 APC 中亲核性的 PhMgCl 容易受到多硫化物的进攻而造成活性物质损耗[17]。以镁金属作为负极组装的 FeS_x/Mg(x=1, 2)电池的可逆比容量达到 500 mA·h/g，且比 FeS_x/Li 体系具有更好的循环稳定性(图 3a)，这一现象得益于镁金属负极端对多硫化物腐蚀的抵抗，从而使更多的多硫化物仍然可回到正极端，这一抗腐蚀能力也使镁负极在长期循环后无枝晶形成。通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对不同充放电阶段的硫系正极进行了结构表征，验证了锂驱动(而非镁驱动)FeS_x 转换反应的机理(图 3b)。从 SAED 的晶格条纹分析，放电产物主要为 Li_2S 和 Fe^0，即原始态中的黄铁矿相(p-FeS_2)发生了相转变，如预想一样实现了 4 电子的转移反应，Li^+置换出 Fe^0，Fe^{2+}和 S_2^{2-}被还原，放电后 XPS 谱中 Fe–S 和 S–S 峰的消失以及 Li–S 峰的出现也证实了该反应过程的发生。在随后的充电过程中，纳米结构的 Li_2S 被裂解，同时与周围的 Fe 纳米晶域反应，生成白铁矿相(m-FeS_2)并释放出锂离子，少量 S^{2-}未被完全氧化而生成 Li_2FeS_2 和 Fe_7S_8，使充电后产物无法回到原始的 p-FeS_2 相。通过热力学计算，发现 Mg^{2+}驱动的转换反应在热力学上是更有利的，其热力学平衡电位为 1.34 V，高于 Li^+驱动的平衡电位 1.22 V，基于反应式(3)~式(4)。但受限于镁离子动力学过程缓慢，在实际过程中，正极反应主要由动力学更好的 Li^+驱动。

Mg-salt battery：$FeS_2 + 2Mg \rightarrow Fe^0 + 2MgS$　(3)

Li-Mg dual–salt battery：$FeS_2 + 2Mg + 4Li^+ \rightarrow Fe^0 + 2Li_2S + 2Mg^{2+}$　(4)



(a) Cycling performance of FeS_2/Mg and FeS_2/Li systems and rate performance of FeS_2/Mg



(b) Scheme of reaction mechanism

图 3 FeS_2/Mg 和 FeS_2/Li 电池体系的循环稳定性对比和 FeS_2/Mg 电池的倍率性能，FeS_x/Mg 电池中正极端锂驱动转换反应和负极端镁沉积/剥离的机理示意图[12]

Fig. 3 Comparison of cycling performance of FeS_2/Mg and FeS_2/Li systems and rate performance of FeS_2/Mg, scheme of reaction mechanism of FeS_2/Mg battery with conversion reaction at cathode driven by Li and plating-stripping at anode driven by Mg[12]

扫描电子显微镜(SEM)对循环 200 圈后的镁金属负极表面和截面形貌进行了表征，发现表面结构致密，并没有镁枝晶的生长，剖面处虽有薄片状的镁生成，但其颗粒维度仍然有限，从而仍然具有较致密的织构。电解液残留在镁金属表面的元素或覆盖物，有利于阻止穿梭而来的多硫化物对负极的腐蚀作用，这些表面残留也可能起到类似固态电解质界面(SEI)的效果，促进镁金属的可逆沉积和剥离。FeS_2 正极产生的能量密度可高达 400 W·h/kg，大大高于嵌入型硫化物或氧化物正极(如 Mo_6S_8、TiS_2、TiO_2 和 $Li_4Ti_5O_{12}$)的能量密度，这一结果证实了转换型镁金属电池的显著能量密度优势[10,18]。

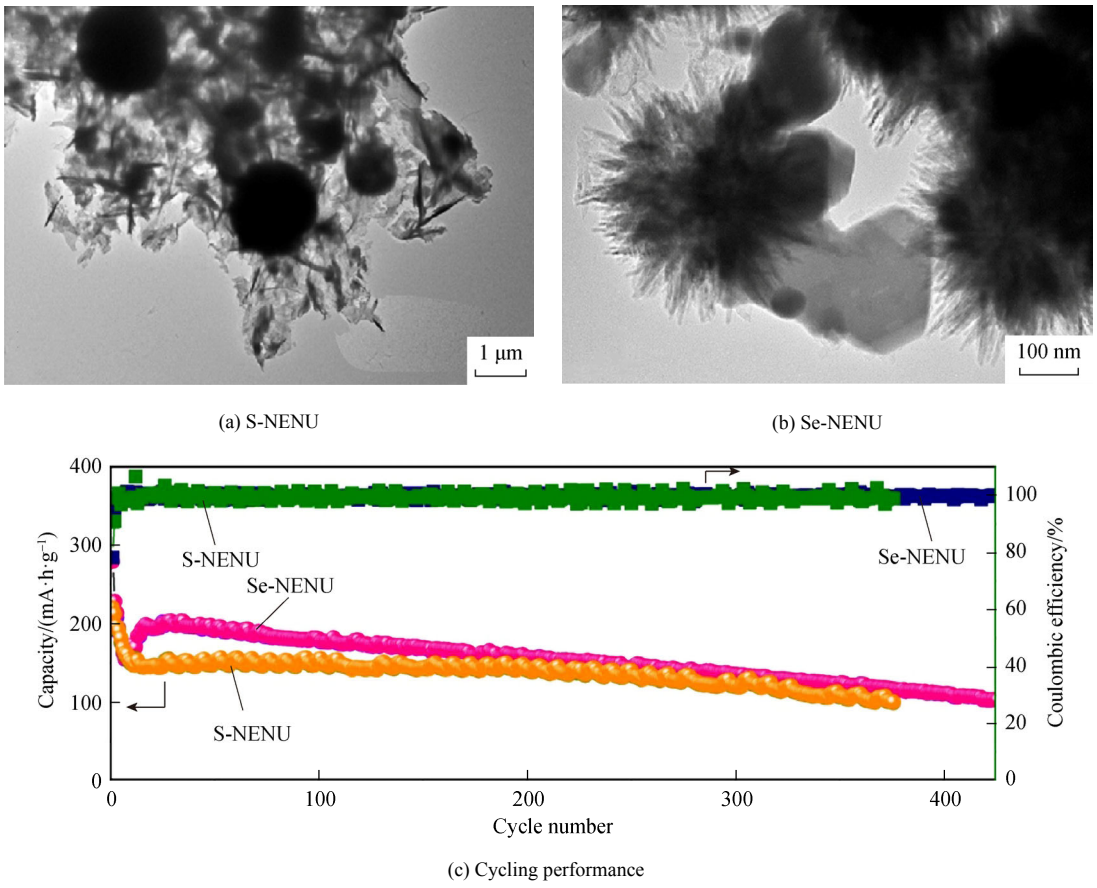
金属有机框架(MOF)结构具有大的比表面积、丰富的层次性孔隙和多样的结构框架，是电化学活性物质的良好载体或前驱体。考虑到硫化物正极在锂镁双盐体系中发生转换反应所表现出来的电化学优势，Wu 等[19]进一步报道了以铜基 MOF (HKUST-1)为前驱体，将 Keggin 型的多金属氧酸盐(POM)阴离子($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$)渗入到 HKUST-1 洞腔中，形成复合前驱体 POM⊂MOF(NENU-5)；接着分别通过热硫化和热硒化的方法合成了铜基硫族化物 S-NENU ($Cu_{1.96}S$-MoS_2-MoO_2) 和 Se-NENU (Cu_2Se-MoO_2)。这种合成方法可有效调控活性物质 $Cu_{2-y}X$(X=S,Se)的纳米片状形貌和厚度及其相关的混合导电网络。S-NENU 和 Se-NENU 的 $Cu_{2-y}X$ 纳米片分别受到绒球状(图 4a)和刺球状(图 4b)MoO_2-C 的导电配线优化，而且这些配线阻止了片层状活性物质的团聚。采用富含 Cl^-的 APC 电解液，配合添加 1 mol/L LiCl 锂盐，一方面使得电池动力学得到活化，正极反应由迁移速率慢的 Mg^{2+}驱动转换为 Li^+驱动；另一方面，LiCl 的加入进一步提高了电解液中 Cl^-的浓度，有效解决了由于转换反应中间产物溶解(如 Cu 和 S)造成的镁金属钝化问题。电解液配方和正极导电网络的同时改善，显著激活了转换反应型铜基硫属化物的动力学性能，室温条件下在 100 mA/g 的电流密度下，Mg/S-NENU 和 Mg/Se-NENU 的最大可逆比容量均超过 200 mA·h/g，并可承受长达 400 圈的循环(图 4c)，表现出良好的循环稳定性及倍率性能。

2.2 硫正极

硫是一种极具潜力的转换型活性物质，具有高的理论质量比容量(1 672 mA·h/g)和体积比容量(3 459 mA·h/cm^3)，一直是电池正极材料的热门研究方向。因此，Mg–S 电池具有极高的能量密度(1 722 W·h/kg)[20]，是未来镁电池的发展趋势。然而大部分的亲核型电解液无法与硫电极兼容，而且硫溶解等问题也制约了镁硫电池的发展。

Kim 等[17]首次利用非亲核电解质六甲基二硅基胺基氯化镁和氯化铝(HMDSMgCl-$AlCl_3$)的 THF 溶液作为镁电解液，成功实现了镁硫电池的可逆循环，但是其第 2 圈循环的容量损失高达 70%。Zhao-Karger 等[21]开发出性能更好的$(HMDS)_2Mg$ 电解液，通过使用离子液体和醚类溶剂降低了镁硫电池的极化，但是其第 2 圈循环的放电容量还是衰减了 60%。氨基镁盐电解液的发现为镁硫电池的可逆循环提供了可能，但是纯镁电解液体系的

容量衰减问题无法解决。硫电极的放电平台位于双盐电解液的稳定电压范围，而且上述的晶体硫化物已表现出与镁负极很好的兼容性，但是硫化物的工作电压仍然较低，因此，将反应电位更高的分子硫正极应用到双盐镁基电池体系中将具有十分重要的意义。

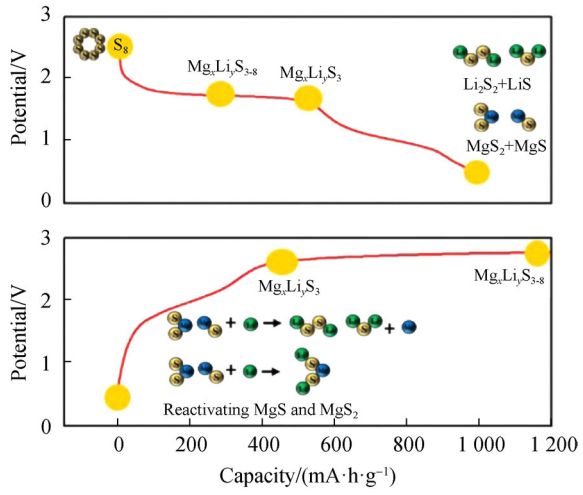


NENU is $[Cu_2(BTC)_{4/3}(H_2O)_2]_6[H_3PMo_{12}O_{40}]$ (BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylate).

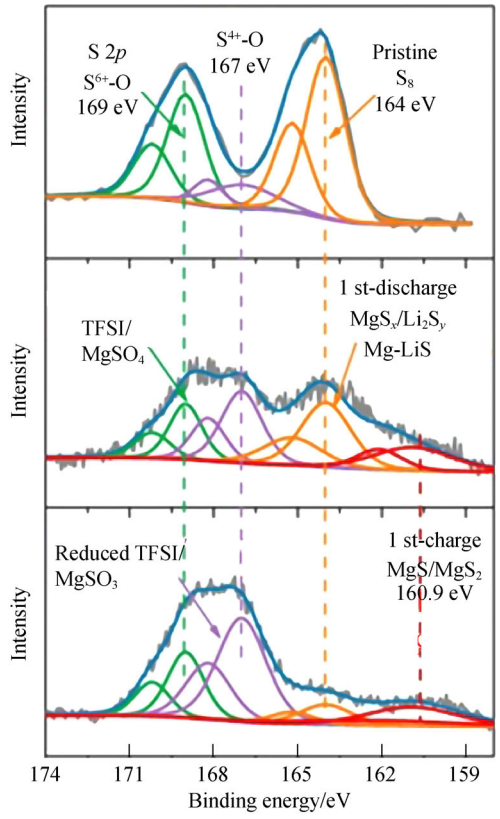
图 4　S-NENU 和 Se-NENU 的 TEM 照片，基于 S-NENU 和 Se-NENU 正极的双盐混合电池的循环性能[19]

Fig. 4　TEM images of S-NENU and Se-NENU, cycling performance of dual-salt hybrid batteries based on S-NENU and Se-NENU cathodes[19]

Gao 等[20]发现了在 Mg-HMDS 电解液中添加 LiTFSI 能够增强 Mg–S 电池的循环稳定性。全电池由活性碳布负载硫正极(ACC/S)、LiTFSI/Mg- HMDS 电解液和镁金属负极构成，首圈循环的放电容量为 400 mA·h/g，在第 8 圈时容量增至 1 000 mA·h/g，并稳定循环了 30 圈。放电过程存在 1.75 和 1.20 V 2 个放电平台，放电容量分别是 550 和 300 mA·h/g。根据 XPS 分析，推断出电池的放电过程为：Li^+/Mg^{2+}与 S_8 反应形成锂镁混合多硫化物 $Mg/LiS_{3\text{-}8}$，多硫化物进一步反应形成 Li_2S_2、Li_2S 和 MgS_2、MgS。电池充电时则发生相反的化学反应，短链多硫化物被氧化成镁锂混合的长链多硫化物(图 5a)。通过离子交换作用 Li 离子取代镁离子与硫结合形成 Li_2S_2、Li_2S 或者与 MgS_x 反应生成 $LiMgS_x$(x=1,2)，降低了 MgS_2、MgS 氧化还原反应的动力学势垒，激活了镁硫电池的电化学活性。在正极表面的 XPS 分析中，MgS 峰明显降低，证明了 Li^+参与到了正极反应中。锂盐对镁硫电池的性能提升可以归结为以下 2 方面：1) Li^+参与正极反应，形成了更易于可逆循环的锂多硫化物和锂镁混合多硫化物；2) Li^+与低阶镁多硫化物表面的 S^{2-}配位，增强了低阶镁硫化合物的溶解性，从而改善了电化学活性。该工作成功揭示了 Li/Mg 双盐电解液在镁硫电池体系中的工作机理，而且实验表明镁电极不易被多硫化物腐蚀，克服了锂硫电池的缺点；但是该工作中正极材料的硫载量较低(15%，质量分数)，并且只能承受 30 圈循环，说明了硫含量是影响 Mg–S 电池循环稳定性的关键因素之一。因此除了探索兼容性好的非亲核电解液外，开发限制硫溶解、提高硫载量的催化正极骨架结构也是解决 Mg–S 电池循环稳定性问题的有效途径之一。



(a) Scheme of conversion mechanism



(b) XPS spectra

图 5 镁硫电池在锂镁双盐电解液中充放电过程的正极相转变机理示意图，硫正极在充放电过程中 XPS 的 S 2*p* 谱的演化[20,22]

Fig. 5 Scheme of conversion mechanism of Mg–S battery cathode in Li–Mg dual-salt electrolyte, XPS spectra of S 2*p* for S cathode after discharge and charge[20,22]

Zhou 等[22]采用同时优化正极结构和电池隔膜的策略，显著提升了镁硫电池的循环稳定性和倍率性能，提出以 MOF 热解产物作为硫宿主骨架来提高硫载量并且限制硫溶解。电池体系使用 LiTFSI–MgHMDS 作为电解液，正极发生主要以 Li^+驱动的转换反应，使得 Mg–S 电池表现出前所未有的优异电化学性能。图 6a 为硫正极合成路线示意图，选用 MOF 结构的 ZIF-67(由钴离子和含氮的 2-甲基咪唑配体反应合成)作为前驱体，直接热处理后形成具有分级多孔形貌、Co 和 N 共掺杂的衍生碳材料(ZIF-C)。材料的 SEM 照片显示，ZIF-67 碳化后，表面变得更加粗糙和多孔，这种孔隙形貌有利于硫分子的浸润以及电化学过程中的离子输运。ZIF-67 中的 Co 和 N 原子在碳化后被保留下来，可以有效吸附多硫化物，催化加速多硫化物转换动力学，负载硫后的 ZIF–C–S 复合电极的能量色射 X 射线谱(EDS)显示出 N、S、Co 元素在整个碳结构中分布均匀。热重曲线分析表明，以 ZIF–C 作为硫宿主灌硫后的 ZIF–C–S 正极材料的硫载量可高达 47%。通过 XPS 表征，分析了镁硫电池正极在循环过程中的转换机理(图 5b)，在放电过程中，S_8 被还原为 MgS_x(x>2)、Li_2S_y、Mg–Li–S 以及少量的低阶镁硫化合物，证实了转换反应是由锂镁 2 种离子共同驱动的，其中低阶镁硫化物的累积会造成电池长循环过程中的容量衰减。电化学曲线如图 6b 所示，在 0.1 C 倍率下的电池最高放电容量达到 950 mA·h/g，与未添加 LiTFSI 的 Mg–S 电池性能相比，锂盐添加既对正极转换反应起到了活化作用，又有效提升了低阶硫化物的溶解性和氧化性，使得该电池具有优异的充放电曲线可逆性和循环稳定性。此外，实验也发现对于相同结构的 ZIF–C–S 正极，Mg–S 电池的穿梭效应比 Li–S 电池严重。因此，他们尝试通过还原氧化石墨烯(rGO)修饰隔膜和调节充电模式的策略有效抑制了多硫化物的穿梭效应，缓解了镁负极的钝化效应，这种协同优化使得 Mg–S 电池在长循环过程中表现出更好的稳定性(图 6c)。在 1 C 的大倍率下，电池首次放电容量约为 600 mA·h/g，并且在 200 圈循环后仍有 400 mA·h/g 的放电容量。通过对正极结构骨架的合理设计，合理使用电解液添加剂或者锂镁双盐电解液，可以针对性地解决低阶镁多硫化物造成的容量衰减及镁负极钝化的问题。

3 多电子转移型有机正极材料

除了硫族化合物等无机材料之外，有机材料因为其价格低廉、结构可设计性强等优势，也是一类很有应用前景的正极候选。有机化合物中的羰基官能团(C=O)是具备存储 Mg^{2+}能力的一类活性位点[23–24]，但是由于 Mg^{2+}动力学限制及其高极

性在有机结构中引起的通道坍塌，导致储 Mg 的容量仅为储 Li 容量的一半。因此将锂镁双盐电解液的策略应用于有机正极，有望实现有机体系在镁电池中更多的多电子转移反应，从而提高有机镁电池的容量释放。基于这一思路，Tian 等[25]首次提出了能量密度最高的有机镁电池体系构架。

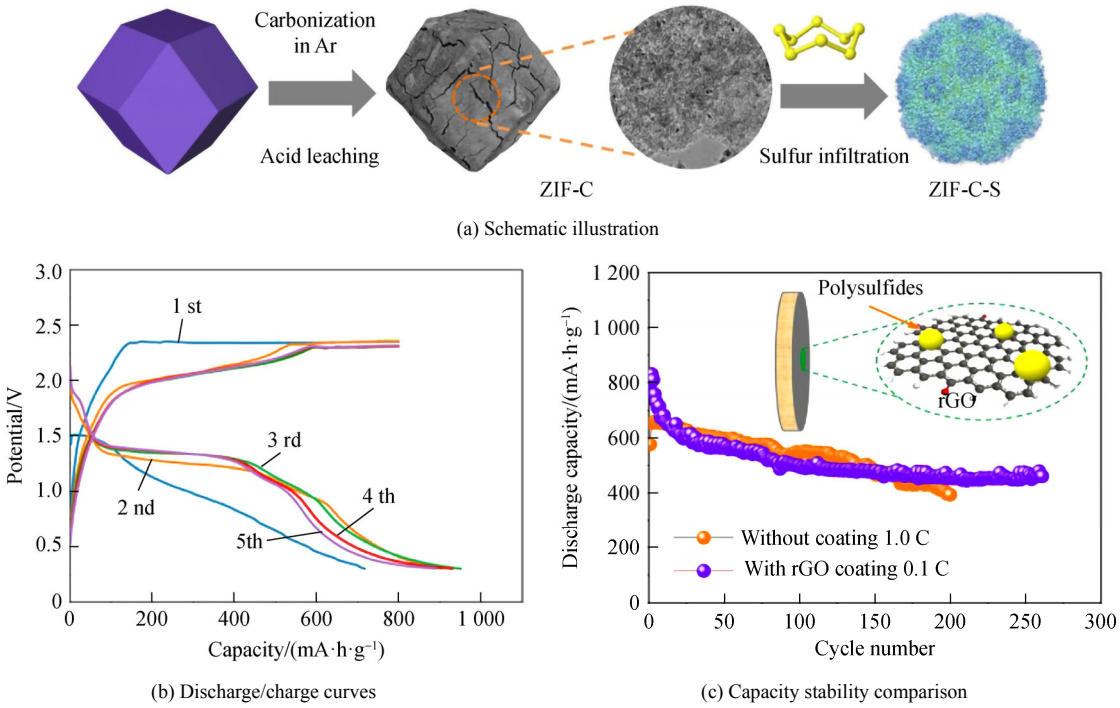


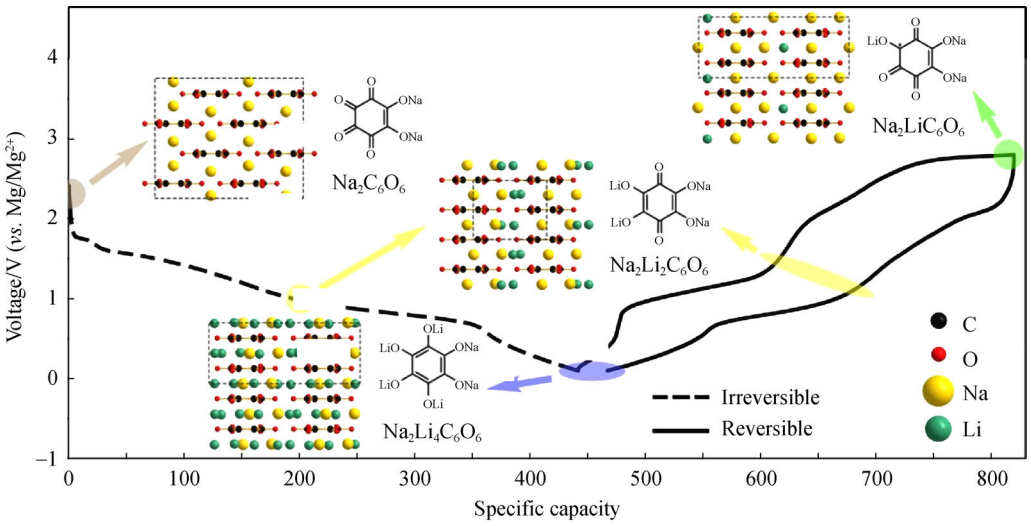
图 6　ZIF-C-S 的合成路线示意图，ZIF-C-S 基镁硫电池在 0.1 C 下的充/放电容量–电压曲线，基于 rGO 修饰隔膜和未修饰隔膜的 Mg–S 电池的循环性能对比[22]

Fig. 6　Schematic illustration to prepare ZIF-C-S, discharge/charge curves of ZIF-C-S at 0.1 C, capacity stability comparison between Mg–S batteries with separator coated by reduced graphene oxide (rGO) and without separator modification[22]

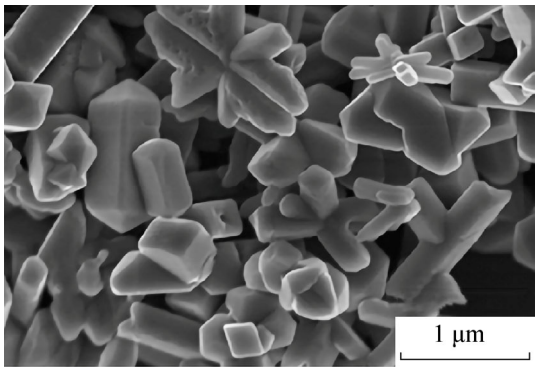
玫瑰红酸锂/钠最早被应用于二次锂/钠离子电池[26–27]，$C_6O_6^{2-}$的 4 个羰基结合位点使得玫瑰红酸盐具有较高的理论比容量，但是活性物质的溶解和剥离会导致实际容量快速衰减。Tian 等[25]通过反溶剂法合成了纳米结构的玫瑰红酸钠($Na_2C_6O_6$)，它为层状结构(图 7a)，由 $C_6O_6^{2-}$双阴离子层组成，Na^+填充于阴离子层之间作为支撑离子，每个 Na^+都被 4 个 $C_6O_6^{2-}$阴离子和 8 个 O 原子包围。Na 支撑的玫瑰酸盐比锂支撑的对应物具有更高的本征导电率和更低的溶解度，纳米颗粒的制备又提高了其体相电荷输运能力(图 7b)。当使用纯镁电解液时，组装的有机镁电池表现出较低的可逆容量和迅速的容量衰减。当使用锂镁双盐电解液(APC+LiCl)时，锂盐的引入显著减小了反应的空间位阻效应，从而使得 $Na_2C_6O_6$ 正极的动力学得到激活，表现为恒电流间歇滴定法(GITT)测试中较高的离子扩散系数(10^{-12}~10^{-11} cm^2/s)以及充放电测试中优异的倍率性能(5 A/g 电流密度下的容量接近 200 mA·h/g)(图 7c)。通过 XPS 对原始和循环后样品进行表征，证实了正极端的反应主要受 Li^+驱动，但是 Mg–O–C 峰的出现也说明正极侧存在少量 Mg^{2+}的不可逆共嵌入，这一现象有助于减轻充电时 C_6O_6 层状结构的塌陷，从而缓减电极粉碎现象，有助于实现更好的循环稳定性。$Na_2C_6O_6$ 反应机理如图 7a 所示，首次放电时发生不可逆的 4 电子转移，表现为较大的首次放电比容量(450 mA·h/g)，随后的循环则发生基于 $Na_2Li_4C_6O_6/Na_2LiC_6O_6$ 的 3 电子转移反应，对应约 380 mA·h/g 的放电比容量。$Na_2C_6O_6$ 在锂镁混合体系中的能量和功率密度分别可高达 525 W·h/kg 和 4 490 W/kg，远超过目前几种典型的具有高工作电压的嵌入型无机正极材料[28–29]。

玫瑰酸盐体系正极具有高的能量密度和功率密度潜力，其本征导电率和溶解度可通过更大尺寸阳离子支撑调控得到改善，这样可进一步减少非活性导电碳的添加比例，增加活性物质颗粒的尺寸以提高电极振实密度。在此思路下，Tian 等[30]进一步合成了与 $Na_2C_6O_6$ 结构相似的超大晶粒的玫瑰红酸钾($K_2C_6O_6$)，其颗粒尺寸可长达 30 μm (图 8a)，其中

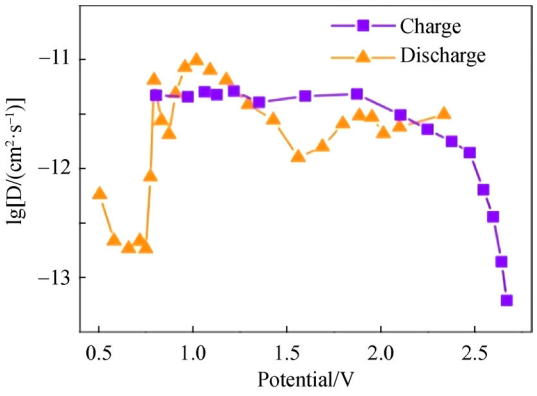
K^+起到在 $C_6O_6^{2-}$层间的支撑作用。与 $Na_2C_6O_6$ 相比，作为半导体的深色 $K_2C_6O_6$ 粉末具有更高的本征电导率和更低的溶解度，其在电极中的质量占比可高达 70% (而一般的有机物占比在 50%以下，均为质量分数)；K^+具有更大体积和更低电荷密度，当体积较小的 Mg^{2+}和 Li^+进入 $C_6O_6^{2-}$层间，与 K^+发生离子交换时，不会引起材料的严重应变和体积膨胀，从而可缓和活性物颗粒的破裂和粉化。通过 XPS 对原始/循环后正极的 C=C 和 C=O 峰进行分析，发现在锂镁双盐电解液中 $K_2C_6O_6$ 的反应机理类似于 $Na_2C_6O_6$，在首次放电中部分 Mg^{2+}被活性物质捕获，而部分 K^+被挤出，但这不会影响原本开放骨架的电子结构，即相比于 $Na_2C_6O_6$ 和 $Li_2C_6O_6$，$K_2C_6O_6$ 高倍率性能的优势可长期的维持(图 8b)。$K_2C_6O_6$ 的可逆电化学也是 3 电子转移的过程，它在 0.1 C 倍率下的可逆容量超过 300 mA·h/g，即使在 5 C 和 10 C 的超大倍率下的可逆容量仍然有 130 和 60 mA·h/g，此外，$K_2C_6O_6$ 在 1 C 倍率下可进行长达至少 500 次的循环(图 8c)，之后的容量仍然剩余 130 mA·h/g。这些结果揭示了支撑离子的尺寸调控效应，证实了 $Mg/K_2C_6O_6$ 电池具有优异的循环稳定性和倍率容忍性。



(a) Electrochemical curve and phase structure transformation evolution



(b) SEM image



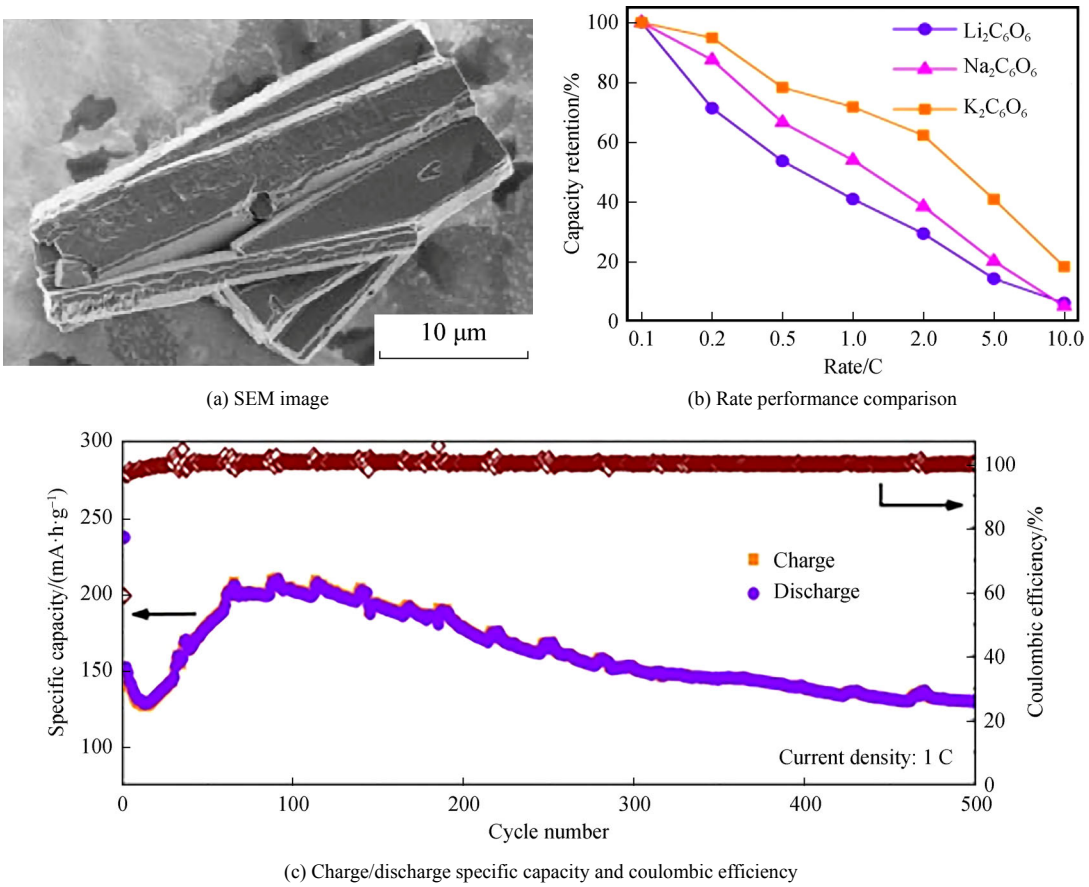
(c) Cation diffusion coefficient *D* at different reaction voltages

图 7 $Na_2C_6O_6$ 的首次充放电曲线及其相结构转变机制示意图和纳米结构玫瑰红酸钠的 SEM 照片，通过 GITT 测试计算得到的不同反应电位下的阳离子扩散系数 *D*[25]

Fig.7 Electrochemical curve, phase structure transformation evolution during the first cycle and SEM image of $Na_2C_6O_6$, cation diffusion coefficient *D* calculated from GITT result at different reaction voltages[25]

锂盐添加对镁金属电池动力学激活的成功展示，也预示着其他碱金属离子对镁基电池同样具有激活效果。Tian 等[30]将纳米化的玫瑰红酸钾用于 Na–Mg 双盐体系，电池能稳定循环，容量约为 150 mA·h/g。与 Li–Mg 双盐体系不同，颗粒尺寸减小到纳米尺度对 $K_2C_6O_6$ 在 Na–Mg 体系中的性能提升至关重要，因为更大尺寸钠离子的体相扩散困难，需要求助于小尺寸颗粒带来的体相传输路径的缩

短。Walter 等[31]也将 FeS_2 用做 Na–Mg 混合电池的正极材料，向镁盐电解液(0.2 mol/L $Mg(BH_4)_2$)添加 Na 盐添加剂(2 mol/L $NaBH_4$)后，组装的 Mg/FeS_2 电池表现出了良好可逆的 Na^+嵌入/脱出特性。与 Li/FeS_2 电池的转换反应主导不同，Na^+在 Mg/FeS_2 电池中主要以嵌入黄铁矿晶格的形式提供放电容量，在 200 mA/g 电流密度下，放电容量可达 200 mA·h/g，即使在 2 000 mA/g 的高电流密度下，电池放电容量也还有 150 mA·h/g，表现出良好的倍率性能，其正极最大能量密度可达 210 W·h/kg。考虑到钠盐比锂盐的更低价格，钠镁双盐电解液的使用有望进一步降低镁基电池的制备成本。除了改进电解液配方，利用薄层材料表面快速氧化还原反应来实现储镁，也是避免镁离子缓慢晶格内迁移的另一有效途径。Xie 等[32]通过水热氟化氧化石墨烯的方法得到了自组装的氟化石墨烯纳米片(FGS)网络，氟化基团可作为表面储镁的活性位点，使 FGS 正极在首次充电时，高氯酸镁电解液中的阴离子(ClO_4^-)嵌入到石墨烯表面。阴离子机制活化后的电极材料可实现后续镁离子在石墨烯表面的快速结合与脱离，表现出类似赝电容的充放电曲线，在 0.50~2.75 V 电压窗口内，可逆容量超过 100 mA·h/g。而且 FGS 正极材料中没有过渡金属，电解液是用高氯酸镁代替昂贵的格式试剂，这些减少了电池的生产成本。通过二维材料的表面活性来激活正极动力学性能为镁金属电池的未来发展提供了新的方向。



(a) SEM image　　(b) Rate performance comparison

(c) Charge/discharge specific capacity and coulombic efficiency

图 8　大颗粒 $K_2C_6O_6$ 的 SEM 照片、$Li_2C_6O_6$/$Na_2C_6O_6$/$K_2C_6O_6$ 基锂镁电池的倍率性能对比、$K_2C_6O_6$/Mg 电池的充放电容量和 Coulomb 效率与循环圈数的关系曲线[30]

Fig.8　SEM image of micro-sized $Ka_2C_6O_6$, rate performance comparison of $Li_2C_6O_6$/$Na_2C_6O_6$/$K_2C_6O_6$ based Li-Mg batteries, charge/discharge specific capacity and coulombic efficiency of $K_2C_6O_6$/Mg battery as a function of cycle number[30]

4　结论与展望

镁金属电池因其负极无枝晶、体积比容量高、生产成本低等优点，正在成为未来高比能储能电池的重点发展方向之一，然而二价镁离子的高电荷极化以及镁金属的易钝化作用等限制了镁电池的发展。在镁电池的发展进程中，不断有新的正极结构和电解液配方被提出，但还是无法满足实际应用的需求。双盐混合电池概念的提出使得镁电池的发展前进了一大步，使用双盐电解液可有效提高包括嵌

入型、转换反应型及多电子反应型在内的正极材料的反应动力学，使典型正极结构的综合性能较使用纯镁盐电解液的电池有了飞跃式的提高。同时，镁锂双盐电解液的使用极大拓宽了正极材料的选择范围。总结了近年来双盐电解液对转换型或多电子转移型正极材料的研究进展。锂盐驱动的无机材料(尤其硫化物)转换型反应，能带来可观的能量密度，而且镁负极枝晶和腐蚀抑制的特性结合锂盐对正极的激活作用，能使镁硫化物电池的稳定性优于锂硫化物电池。在有机正极材料中，多羰基位点提供了较高的理论比容量，锂离子代替镁离子嵌入有机骨架层间，避免了结构的坍塌；镁离子的微嵌入则提高了材料的健壮性，抑制了电池容量的衰减。

介绍了电解液中添加锂盐的动力学激活的方式，即利用锂离子低的电荷极化作用和高的迁移活性，使锂离子代替镁离子驱动正极侧的氧化还原反应，以使正极材料释放出更高的容量，提高镁电池的整体反应动力学，特别实现一些纯镁电解液无法实现的可逆多电子的转换反应。基于锂镁双盐电解液的动力学激活策略的运行方式如下：在一定浓度锂盐添加的条件下，在放电过程中，电解液中的锂离子往正极侧迁移，然后进入正极驱动其反应；在充电时，锂离子从正极脱出，重新溶入电解液中；期间，镁离子也会在正极附近，但其反应活性弱，因此镁驱动的正极容量释放不占主要；另外在负极侧，由热力学反应电位更高的镁金属(而非锂金属)的可逆电化学剥离和沉积主导，从而使负极侧免受枝晶生长的困扰[33]。这一实现过程遵循了 Daniel 电池的模式而非摇椅式电池模式，即电解液不再是完全惰性，其包含的锂离子也参与电化学反应，使电解液盐浓度不再保持恒定。镁金属电池的这一双离子各司其职的动力学激活模式极大拓宽了正极材料的选择范围，使大量的可用于碱金属电池的正极材料重新具有了电化学活性，特别为一些具有大容量潜质的转换型硫系和有机正极材料带来了新的机遇，采用转换型正极有望极大提高镁电池的能量密度。此外，锂离子驱动的反应比镁离子驱动具有动力学优势，从而减小了电池的电位极化，有利于提高电池的倍率性能。动力学激活不影响镁负极的枝晶抑制效果和抗腐蚀能力，从而也有利于提升电池的循环稳定性。因此双盐添加的动力学激活模式是发展大容量、长循环寿命的镁二次电池的良好选择。高电位混合离子电池是另一类流行的双离子电池体系，但其电解液参与了更多的氧化还原反应，通常其阴离子(如 PF_6^-)可插层到正极材料(如石墨)从而驱动正极端的反应，其阳离子(如 Li^+，Na^+)可被还原沉积到异质负极(如 Al 金属)从而驱动负极端反应，而双盐镁电池只有锂离子一种参与驱动反应，所以高电位混合离子电池的电解液浓度变化更大，可能导致更大的浓差极化和空间电荷耗尽。此外，高电位混合离子电池正极端基本局限于插层反应而非转换反应，所以其容量释放有限，而且这类插层反应电位较高，这对电解液的抗氧化性提出了更高的要求，所以这类电池的 Coulomb 效率相对更低。

虽然双盐电池体系提升了镁金属电池的性能，但是还有一些问题亟待解决。镁锂双盐电池电解液的分解电压还不够高，导致一些高电压的多电子反应正极材料无法在双盐电池体系中长期的稳定循环，如钒基和锰基氧化物。电池中的锂源只来自于电解液，所以电解液的分解和消耗会影响电池的稳定性。双盐电池需要较高浓度的锂盐以实现正极最优的能量密度输出，但是这样则需要更多的溶剂体积，或需要其他添加剂促进锂盐实现超高浓度，这样就会变相降低电池的能量密度[34]。除了镁锂双盐电解液外，成本更低的镁钠、镁钾双盐电解液的研究需要得到更多的关注[35]，相信在不久将来添加剂策略可使镁金属电池的性能得到进一步提高，实现双盐电池的商业化应用。

参考文献:

[1] MULDOON J, BUCUR C B, GREGORY T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: Magnesium and beyond[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11683–11720.

[2] 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.

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

[4] LU Z, SCHECHTER A, MOSHKOVICH M, et al. On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions[J]. J Electroanal Chem, 1999, 466(2): 203–217.

[5] NOVÁK P, IMHOF R, HAAS O. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries—a competitive alternative to lithium?[J]. Electrochim Acta, 1999, 45(1–2): 351–367.

[6] CANEPA P, SAI GAUTAM G, HANNAH D C, et al. Odyssey of multivalent cathode materials: Open questions and future challenges[J]. Chem Rev, 2017, 117(5): 4287–4341.

[7] YAGI S, ICHITSUBO T, SHIRAI Y, et al. A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(4): 1144–1149.

[8] YOO H D, LIANG Y, LI Y, et al. High areal capacity hybrid

magnesium–lithium-ion battery with 99.9% coulombic efficiency for large-scale energy storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(12): 7001–7007.

[9] CHENG Y, SHAO Y, ZHANG J-G, et al. High performance batteries based on hybrid magnesium and lithium chemistry[J]. Chem Commun, 2014, 50(68): 9644–9646.

[10] CHO J-H, AYKOL M, KIM S, et al. Controlling the intercalation chemistry to design high-performance dual-salt hybrid rechargeable batteries[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(46): 16116–16119.

[11] CHENG Y, CHOI D, HAN K S, et al. Toward the design of high voltage magnesium–lithium hybrid batteries using dual-salt electrolytes[J]. Chem Commun, 2016, 52(31): 5379–5382.

[12] ZHANG Y, Xie J, Han Y, et al. Dual-salt Mg-based batteries with conversion cathodes[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(47): 7300–7308.

[13] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407(6803): 496–499.

[14] LI C, CHEN K, ZHOU X, et al. Electrochemically driven conversion reaction in fluoride electrodes for energy storage devices[J]. Npj Comput Mater, 2018, 4(1): 22.

[15] 曹敦平, 尹从岭, 张金仓, 等. 钨青铜相和烧绿石相氟化铁作为锂/钠电池正极材料[J]. 科学通报, 2017, 62(9): 897–907.
CAO Dunping, YIN Congling, ZHANG Jincang, et al. Chin Sci Bull (in Chinese), 2017, 62(9): 897–907.

[16] ZHANG S S. The redox mechanism of FeS_2 in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(15): 7689–7694..

[17] 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: 427.

[18] GAO T, HAN F, ZHU Y, et al. Hybrid Mg^{2+}/Li^{+} battery with long cycle life and high rate capability[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(5): 1401507.

[19] WU C, HU J, TIAN J, et al. Stacking of tailored chalcogenide nanosheets around MoO_2-C conductive stakes modulated by a hybrid POM MOF precursor template: Composite conversion–insertion cathodes for rechargeable Mg-Li dual-salt batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(6): 5966–5977.

[20] 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.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 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(14): 1600140.

[24] FAN X, WANG F, JI X, et al. A universal organic cathode for ultrafast lithium and multivalent metal batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(24): 7146–7150.

[25] TIAN J, CAO D, ZHOU X, et al. High-capacity Mg–organic batteries based on nanostructured rhodizonate salts activated by Mg-Li dual-salt electrolyte[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3424–3435.

[26] CHEN H, ARMAND M, DEMAILLY G, et al. From biomass to a renewable $Li_xC_6O_6$ organic electrode for sustainable Li-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2008, 1(4): 348–355.

[27] CHIHARA K, CHUJO N, KITAJOU A, et al. Cathode properties of $Na_2C_6O_6$ for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 110: 240–246.

[28] PAN B, FENG Z, SAN, et al. Advanced hybrid battery with a magnesium metal anode and a spinel $LiMn_2O_4$ cathode[J]. Chem Commun, 2016, 52(64): 9961–9964.

[29] PEI C, XIONG F, SHENG J, et al. VO_2 nanoflakes as the cathode material of hybrid magnesium–lithium-ion batteries with high energy density[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(20): 17060–17066.

[30] TIAN J, ZHOU X, WU Q, et al. Li-salt mediated Mg-rhodizonate batteries based on ultra-large cathode grains enabled by K-ion pillaring[J]. Energy Storage Mater, 2019, 22: 218–227.

[31] WALTER M, KRAVCHYK K V, IBANEZ M, et al. Efficient and inexpensive sodium–magnesium hybrid battery[J]. Chem Mater, 2015, 27(21): 7452–7458.

[32] XIE J, LI C, CUI Z, et al. Transition-metal-free magnesium-based batteries activated by anionic insertion into fluorinated graphene nanosheets[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(41): 6519–6526.

[33] 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 Shangsen, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018,46(1): 21–34.

[34] 马国强, 蒋志敏,陈慧闯,等. 基于锂盐的新型锂电池电解质研究进展[J]. 无机材料学报, 2018, 33(7): 699–710.
MA Guoqiang, JIANG Zhimin, CHEN Huichuang, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2018, 33(7): 699–710.

[35] 潘都, 戚兴国, 刘丽露,等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 479–498.