引用格式：杜文涛，闫晓燕，刘宝胜，等. 可充电镁硫二次电池研究进展[J]. 材料工程，2025，53(2)：96-105.
DU Wentao，YAN Xiaoyan，LIU Baosheng，et al. Research progress in rechargeable magnesium-sulfur secondary batteries [J]. Journal of Materials Engineering，2025，53(2)：96-105.

可充电镁硫二次电池研究进展

Research progress in rechargeable magnesium-sulfur secondary batteries

杜文涛[1]，闫晓燕[1*]，刘宝胜[1*]，赵新新[1]，张晓华[1]，王明菊[2]
（1 太原科技大学 材料科学与工程学院，太原 030024；
2 山西华钠芯能科技有限责任公司，山西 阳泉 045000）
DU Wentao[1]，YAN Xiaoyan[1*]，LIU Baosheng[1*]，
ZHAO Xinxin[1]，ZHANG Xiaohua[1]，WANG Mingju[2]
（1 School of Materials Science and Engineering，Taiyuan University of Science and Technology，Taiyuan 030024，China；2 Shanxi Huana Xinneng Technology Co.，Ltd.，Yangquan 045000，Shanxi，China）

摘要：新兴的储能技术必须满足低成本、合理安全、自然资源丰富、能量密度高的要求。可充电镁硫(Mg-S)电池具有高能量密度、高安全性、成本低等优点。然而受自放电、快速容量损失、镁负极钝化和硫正极利用率低等问题的限制，其性能受到限制。本文综述近年来镁硫电池研究进展，重点介绍非亲核电解质、正极和负极的研究进展，总结能够促进可逆沉积和溶解镁离子的电解质，同时保持与硫正极和其他电池组件的兼容性。此外结合研究趋势对镁硫电池当前面临的挑战，即硫化物的溶解、扩散和Mg-S电池反应动力学缓慢等问题进行探讨以及结合未来的前景给出建议，如对MOFs掺杂不同元素、探究电池的反应机理等。

关键词：镁硫电池；电解质；硫正极；多硫化物
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2022.001048
中图分类号：TB33；TQ152　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2025)02-0096-10

Abstract：Emerging energy storage technologies must meet the requirements of low cost，reasonable safety，rich natural resources and high energy density. The rechargeable magnesium sulfur (Mg-S) battery has the advantages of high energy density，high safety，low cost，and so on. However，its performance is limited by self-discharge，rapid capacity loss，magnesium anode passivation，and low sulfur utilization. The recent advances in Mg-S battery research，focusing on the advances in non-nucleophilic electrolytes，anodes，and cathodes，summarizing electrolytes that can facilitate reversible deposition and dissolution of magnesium ions，and maintaining compatibility with sulfur cathodes and other battery components are reviewed in this paper. In addition，the current challenges of magnesium-sulfur batteries are discussed in the context of research trends，such as the dissolution and diffusion of sulfides and the slow reaction kinetics of Mg-S batteries，as well as recommendations for the future，such as doping MOFs with different elements and exploring the reaction mechanism of the batteries.

Key words：Mg-S battery；electrolyte；sulfur cathode；polysulfide

近年来，随着智能电网和电动汽车的发展，对电池寿命、能量密度、原材料的可持续性、整体效率和安全性等要求不断提高[1]，促使研究人员将目光转向可充电二次电池，在众多二次电池中，锂离子电池的应用市场最为宽阔，但地球上锂资源不断衰减，锂离子电池也未能满足日益增长的能量密度需求[2]。锂硫电池(Li-S)能显著提高能量密度，打破锂离子电池能量密度限制。然而，锂硫电池存在严重的穿梭效应[3]、锂枝晶现象、单质硫和锂负极之间发生相应的体积收缩和膨胀等问题[4]，因此Li-S电池的商业化需要时间。

因此，在基于高安全性和低成本的前提下，开发比锂离子电池能量密度更高的新型可充电二次电池迫在眉睫。

热力学计算指出，镁电池很有可能替代锂电池。锂与镁作为对角元素，二者存在很多相似之处。第一，镁的体积容量（3833 mAh·cm^{-3}）远高于锂（2062 mAh·cm^{-3}）[5]；第二，镁在地壳中含量更加丰富，大概是锂的 104 倍，与锂相比镁更加便宜[6]；第三，镁可以在空气中安全加工，镁作负极不易产生枝晶，从而来实现电池安全操作[7]；第四，镁负极采用醚类有机溶剂电解质，电镀/剥离效率接近 100%。而硫单质作为一种最有前景的正极材料之一，具有较高的理论质量比容量（1675 mAh·g^{-1}）和体积比容量（3459 mAh·cm^{-3}）[8]，因此镁硫电池（Mg-S）很有可能成为下一代最具发展潜力的储能电池体系。

尽管 Mg-S 电池具有上述的优点，但是 Mg-S 电池存在一些问题使其仍然处于早期研究阶段，阻碍其实现商业化：（1）Mg-S 电池缺乏合适的电解质。由于硫单质本质上是亲电的，与亲核的电解质是不兼容的，这就要求电解质是非亲核的，还要求电解质具有无腐蚀性，即电解质不腐蚀镁，能够传导 Mg^{2+} 并具有较好的 Mg^{2+} 电导率。Li-S 电池电解质大部分无法应用在 Mg-S 电池，Li-S 电池常用的电解质（碳酸盐）会形成钝化固体电解质界面（SEI）膜，但不支持 Mg^{2+} 的传导[9]。（2）正极材料的设计和改性。因为硫和多硫化镁具有较低的电导率，故需要使用合适的材料进行载硫，开发合适的正极材料对提高镁硫电池的性能至关重要，需要深入了解反应机理并进行针对性的改性。（3）负极的加工与制备没有达到完善。由于镁作为负极易被氧化，故需要对镁进行加工或者使用镁复合材料，如镁碳复合材料[10]。因此，Mg-S 电池的发展很大程度上受到这 3 个方面的影响，即缺乏合适的电解质、负极材料的选择和正极材料的加工。本文对近年来电解质、硫正极以及镁负极的研究进展进行了综述，并对 Mg-S 电池面临的挑战以及未来的发展前景进行了总结和展望。

1　镁硫电池原理

Mg-S 电池是由硫作正极、金属镁作负极、非亲核电解质和隔膜等组成的新型储能体系。在充放电过程中，发生氧化还原反应，镁被氧化为 Mg^{2+}，Mg^{2+} 通过电解质与隔膜传输到负极，而电子经由外部电路到达活性硫材料中，以此来维持电中性。而 Mg-S 电池中硫正极遵循一系列从硫到多硫化镁的转化反应，形成中间体多硫化镁（$S_8 \leftrightarrow MgS_2 \leftrightarrow MgS$）。镁硫化合物的形成过程与锂硫化合物的形成过程相似，这些镁硫化合物具有各种链长。首先，硫（S_8）与镁反应生成长链的 MgS_8，之后这些长链 MgS_8 破裂，生成短链 MgS_2，最后通过固态相变转化为 MgS，根据 Gao 等[11]的说法，硫发生的还原反应大概经历 3 个时期，如图 1 所示[11]。

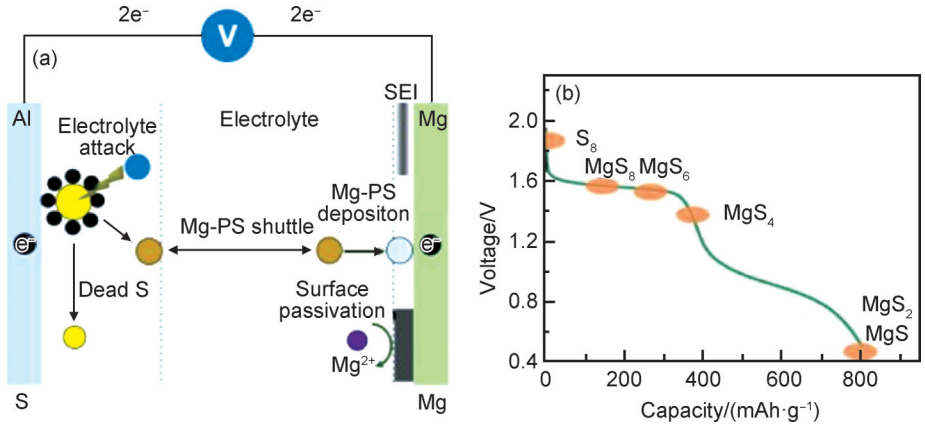

图 1　镁硫电池结构[11]　（a）镁硫电池原理示意图；（b）镁硫电池放电电压曲线

Fig. 1　Mg-S battery structure[11]　(a)schematic diagram of Mg-S battery principle; (b)discharge voltage curves of Mg-S battery

在第一个时期之时，元素硫（S_8）在电压 1.5～2.5 V 之间被还原生成长链的多硫化物（MgS_8），这时发生固液相变[12]，如式（1）所示：

$$S_8 + Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow MgS_8 \quad (1)$$

第二个时期，MgS_8 这种长链的多硫化镁发生破裂变成短链的 MgS_2（1.5 V）。多硫化物 MgS_x（x=3～7）不溶于电解质，$MgS_7 \leftrightarrow MgS_3$ 发生液液相变，$MgS_3 \leftrightarrow MgS_2$ 发生的是液固相变[12]，如式（2）所示：

$$MgS_8 + 3Mg^{2+} + 6e^- \rightarrow 4MgS_2 \quad (2)$$

第三时期，固态 MgS_2 在 0.5～1.5 V 之间被还原

为硫化镁。这一时期类似于锂硫电池的第四阶段,这一时期发生固态相变[12],如式(3)所示:

$$MgS_2+Mg^{2+}+2e^-\rightarrow 2MgS \quad (3)$$

2 镁硫二次电池电解质

电解质是电池中重要的组成部分,由于本质上亲电的硫易从分子或离子中获得电子,而亲核电解质具有提供电子的能力,亲核电解质与硫不兼容,所以要求电解质具有非亲核性。此外,理想的电解质具有电化学窗口宽、电化学稳定性好、电导率高、热稳定性好和低毒性等优点,既不与负极钝化也不与正极反应[6]。为了满足这些要求,电解质一般由溶质(由含镁的阳离子组成的盐)、溶剂(如醚类有机体)和添加剂(如锂盐)组成。到目前为止,Mg-S电池的电解质主要可分为3种类型:六甲基二硅氮基电解质(HMDS)、三氟甲磺酰亚胺电解质(TFSI)、三氟甲磺酸电解质(SO_3CF_3)。

电解质溶剂以四氢呋喃(THF)、二甘醇(DEG)、二甘醇二甲醚(DGM)和乙二醇二甲醚(DME)为主,早期溶质以六甲基二硅氮化物氯化镁(HMDSMgCl)和双(六甲基二硅叠氮)镁($(HMDS)_2Mg$)为主,后来逐渐被双(三氟甲磺酰)亚胺镁($Mg(TFSI)_2$)和三氟甲磺酸镁($Mg(SO_3CF_3)_2$)所替代。然而这些电解质都含有氯化物,这可能会腐蚀集流体。研究表明,以硼中心阴离子基镁电解质(BCM)的概念,溶质以四氟异丙基硼酸镁($Mg[B(hfip)_4]_2$)、双二异丙基酰胺镁(MBA)和硼氢化镁($Mg(BH_4)_2$)为主。但是,液体电解质易挥发、易燃,而凝胶高分子电解质(GPE)具有安全性高、不易发生短路、无电解液泄漏、易组装等优势,以MgCl-FTGB@GF为代表的新型电解质体系,具有良好的应用前景。

2.1 六甲基二硅氮基电解质(HMDS)

根据Liebenow等[13]研究表明,HMDSMgCl能够实现可逆镁沉积,是一种很好的非亲核电解质,然而,HMDSMgCl电解质的库仑效率低、电压稳定性差,在早期并没有受到大家广泛关注。Kim等[14]在THF中合成非亲核性络合物,添加$AlCl_3$后,Mg沉积的电流密度增加了7倍,然而,HMDSMgCl电解质的电压稳定性没有得到改善,所得到电解质的电压稳定性比HMDSMgCl电解质高0.8 V,库仑效率达到100%,这一开创性的工作为可充电Mg-S电池非亲核电解质的发展指明了方向,但由于采用了多硫物种溶解度较高的THF溶剂,活性硫穿梭严重,进而会造成硫正极的快速容量衰减以及负极恶化,最终使Mg-S电池循环稳定性较差。受Kim等的启发,Vinayan等[15]使用$(HMDS)_2Mg$代替HMDSMgCl,研究发现在$(HMDS)_2Mg$和$AlCl_3$(1∶2)溶液里镁电镀/剥离的电流密度较高。Yu等[16]在电解质里引入氯化镁($MgCl_2$),在可逆的Mg沉积过程中,氧化稳定性保持在3 V左右,当在电解质里额外添加1-丁基1-甲基双三氟甲磺酰亚胺(PP14FTSL)后,在首周可以提供高达800 $mAh\cdot g^{-1}$放电容量,电池可以循环20次,该工作说明在电解质里使用双溶剂有利于提高电池放电性能。

通常使用锂盐作为电解质添加剂来激活镁的可逆性并抑制镁多硫化物(Mg-PS)穿梭,以此来改善Mg-S电池性能,双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)就是最常见的一种锂盐。Zhou等[17]在$(HMDS)_2Mg$-$AlCl_3$/DEG电解质里添加1.0 $mol\cdot L^{-1}$ LiTFSI后表现出更高的放电性能,在0.1 C下首周放电容量可达900 $mAh\cdot g^{-1}$,即使在1 C下循环200次仍能保持400 $mAh\cdot g^{-1}$。

这种锂盐添加剂增强作用归因于:(1)锂可参与正极反应形成可充电的锂多硫化物(Li-PS)或者在放电过程中与镁多硫化物(Mg-PS)结合形成混合镁/锂多硫化物(MgLi-PS);(2)Li^+与低价的多硫化镁配位,从而提高其溶解度,降低其氧化能垒并使其具有高的电化学活性。

2.2 三氟甲磺酰亚胺(TFSI)电解质

$Mg(TFSI)_2$体系电解质与复杂的有机烷卤盐电解质相比,具有电化学窗口宽、制备简单等优点,被越来越多的研究人员所青睐。先前的研究表明,Cl^-能够有效改善镁沉积溶解效率[18],降低极化电势,提高氧化稳定性。Shterenberg等[19]发现$MgCl_2$在降低$Mg(TFSI)_2$/DME电解质电势方面有着显著的作用。Sa等[20]采用$Mg(TFSI)_2$-$MgCl_2$/THF体系,在THF体系里观察到透明和均匀的溶质,并出现可逆的沉积与溶解现象。Xu等[21]在DEG中添加$Mg(TFSI)_2$,在1080 cm^{-1}的C—O—C区域产生了一个微弱峰。然而,当加入$AlCl_3$时,这个峰几乎没有任何变化,而强度随着$Mg(TFSI)_2$/$AlCl_3$在DEG中浓度的增加而增加。结果表明,DEG能充分溶解Mg^{2+},它受$AlCl_3$的影响很小,但受盐类浓度的影响很大。此外,还发现1 $mol\cdot L^{-1}$电解质(2.8 V)显示出比0.25 $mol\cdot L^{-1}$电解质(2.4 V)更好的抗氧化性。Gao等[22]使用$Mg(TFSI)_2$-$MgCl_2$/DME电解质来探究不同浓度电解质的影响,与0.25 $mol\cdot L^{-1}$ $Mg(TFSI)_2$-$MgCl_2$/DME电解质相比,1 $mol\cdot L^{-1}$电解质库仑效率由117%(刚开始充电容量远超过放电容量)降为98%,在浓度较强的电解质中,单质硫和多硫化物会在循环

期间溶于电解质中，有利于抑制相关活性物质的损失。Ma 等[23]发现使用 $Mg(BH_4)_2$ 来清除 $Mg(TFSI)_2$/DEG 电解质中的水，对实现可逆的 Mg 循环至关重要，在实验中循环效率最初随着 $Mg(BH_4)_2$ 的加入而增加，然后在超过 6 mol·L^{-1}（质量分数约 75%）时达到平稳状态。

2.3　三氟甲磺酸（SO_3CF_3）电解质

$Mg(SO_3CF_3)_2$ 作为镁盐配制的电解质为非亲核性，且比 $Mg(TFSI)_2$ 盐价格低。Yang 等[24]在电解质里添加 0.025 mol·L^{-1} 蒽，蒽的添加使沉积电压降低了 0.3 V，电离电压也降低了 0.08 V，这就说明蒽增强 Mg 沉积的动力学。使用锂盐（氯化锂（LiCl）或三氟甲磺酸锂（$LiSO_3CF_3$））可以使电池的充放电可逆性和循环稳定性显著提高，Li^+ 的存在可以重新激活 MgS 和 MgS_2 以此来降低反应动力学，特别是 $LiCF_3SO_3$ 会降低极化并提高比容量，使性能得到极大改善。Wang 等[25]使用 Mg^{2+}/Li^+ 混合电解质溶解于 DME，组装的电池在 1 C 时分别提供 1100 mAh·g^{-1} 和 700 Wh·kg^{-1} 的放电容量和能量密度，库仑效率大于 99.9%。电化学和动力学分析表明，在电解质中使用锂盐对防止多硫化物穿梭至关重要，通过形成 $MgLiS_x$ 物质显著降低电池电阻和过电位。同时，在电解质中加入锂盐后促进 SEI 的形成。

镁硫电池普遍存在电压滞后现象，镁容易与电解质反应形成离子绝缘钝化膜，从而导致电化学性能恶化。Li 等[26]研究表明，在电解液添加溴离子可以保护镁表面，调节表面膜的组成和厚度，明显抑制镁的钝化和电压滞后现象。

3　可充电镁硫电池正极材料

为了实现 Mg-S 电池的电化学性能，除了开发合适的非亲核电解质外，还需要设计合适的正极材料。在镁硫电池里正极材料改性主要是提高电子传导性、增加放电容量、增强与多硫化物的结合能力以及加快氧化还原反应动力学进程。

硫作为地球上最丰富的元素之一，具有储量丰富、廉价、无毒、环境友好、理论质量比容量（1675 mAh·g^{-1}）高等优点，硫与镁的合理匹配，克服了二价镁离子过电势大和反应动力学缓慢等的缺点，然而，单质硫的导电性和利用率较低。常见的改性方法是把活性物质硫和一些碳材料（碳纳米管、还原氧化石墨烯、碳纳米纤维等）复合，之后研究人员又将目光转向结合能较高的金属硫化物，结合能越高，促进转化可溶性多硫化合物的效果越明显。

3.1　金属有机骨架（MOF）

近年，MOF 因其超高孔隙率、大比表面积、复杂的结构已成为储能领域中一种很有前景的电极材料[27]。Zhou 等[17]使用一种由 N 和 Co 原子共掺杂的 ZIF-67 衍生碳骨架，最终获得硫基复合材料 ZIF-C-S（图 2）。独特的硫正极与 LiTFSI 的成功组合，使得电池从 0.1 C 到 1 C 时，可逆容量没有衰减，即使在 2 C 和 5 C 下，也能提供大约 500 mAh·g^{-1} 和 350 mAh·g^{-1} 的放电比容量。为了减轻多硫化物的穿梭效应，在隔膜涂覆还原氧化石墨烯（rGO），降低穿梭效应。在 0.1 C 下循环 250 次后比容量仍然能保持 450 mAh·g^{-1}，具有较好的循环稳定性。MOF 衍生材料卓越的储能性能得益于多种因素，包括异质结构的掺杂、锂盐的添加以及 MOF 衍生正极的应用。Wang 等[28]提出了一种制备碳包覆硫化亚铜（Cu_2S@C）的方法，通过球磨将升华硫和 Cu-MOF 混合后进行炭化，以 MOF 衍生的硫化方法制造原位碳包裹的 Cu_2S@C 复合材料。由于 MOF 衍生骨架的应用，该正极与 Cu_2S 正极相比表现出更好的循环稳定性。该电池中可以具有较低的容量衰减、可忽略的电压极化和更大的峰值电流。

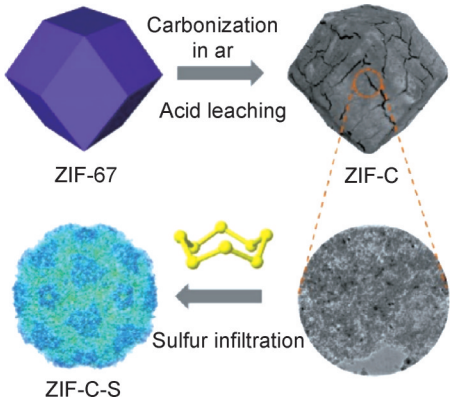

图 2　ZIF-C-S 材料的制备过程示意图[17]

Fig. 2　Schematic diagram of the preparation process of ZIF-C-S material[17]

3.2　硫化聚丙烯腈

硫化聚丙烯腈（SPAN）因硫利用率高、多硫化物溶解少、氧化还原动力学快等优点被广泛使用。Zhang 等[29]在 N_2 气氛下得到 SPAN，Wang 等[25]发现在 XRD 谱图中无法检测到 S 和聚丙烯腈（PAN）的特征峰，表明硫是共价结合的，而不是物理吸附到含 N 碳主链上。SPAN 正极在 1 C 下初始放电量为 1100 mAh·g^{-1}，库仑效率 100%，说明 SPAN 体系具有高可逆性和高能量密度。由于使用 Cu 集流体，为排除硫化铜的影响，Wang 等[28]将 SPAN|Mg 和硫@微孔碳（S@MC）|Mg 电池的隔膜进行紫外-可见光谱（UV-vis）测试，结果

发现S@MC复合材料不能阻止硫和多硫化物的溶解，而SPAN复合材料可以抑制多硫化物溶解与穿梭，这也证实了S元素与PAN骨架之间的C—S化学键可以抑制多硫化物的形成和溶解。Zhang等[30]以SPAN复合材料作为正极材料，研究发现，与标准PVDF黏合剂相比，采用聚苯烯酸钠(PAAS)黏结剂表现出更好的循环性和化学稳定性。

3.3 MXene

MXene是一种碳钛化合物，具有独特的层状结构[31]、优异的导电能力，能够有效地解决硫化物、锰化物等纳米材料导电性不足的缺陷，加之其韧性高，在高倍率电极材料等方面具有巨大应用潜力。Zhao等[32]通过简单的热溶剂法，将MXene纳米片和氧化钴(CoO_x)量子点成功复合并硫化，制得Co_3S_4@MXene异质结构，硫化钴(Co_3S_4)对多硫化镁(MgPS)的转化具有催化作用，MXene提供Mg^{2+}扩散和转移通道，这种协同效应保证Co_3S_4@MXene异质结构可以很好地吸收和催化多硫化物的转化，从而改善电池氧化还原动力学。在0.1 C时，比容量高达1220 mAh·g^{-1}，几乎接近峰值容量，循环100次后也能提供接近528 mAh·g^{-1}。Xu等[21]成功制备S-Ti_3C_2@CoO复合材料，在100 mA·g^{-1}电流密度下显示出高达1540 mAh·g^{-1}的首次放电容量。此外，还发现CoO和Ti_3C_2的扩散能垒分别为0.39 eV和0.05 eV。这表明Ti_3C_2可以改善Mg离子扩散和转移，以实现快速反应动力学，CoO比单独的Ti_3C_2能吸附更多硫化镁，从而减轻穿梭效应。碳纳米管(CNTs)可提供高比表面积并防止MXene再堆积，而MXene的极性表面基团可以减少多硫化物的穿梭。Kaland等[33]将MXene与CNTs结合，由于MXene和CNTs的协同效应使得放电容量几乎增加了1倍(由290 mAh·g^{-1}增加到530 mAh·g^{-1})，循环25次后容量保持率为83%。

3.4 其他

Vinayan等[15]通过热沉淀法和化学沉淀法将硫纳米颗粒分散到还原氧化石墨烯(rGO)上，这种独特的正极材料在20 mA·g^{-1}的电流密度下提供1024 mAh·g^{-1}的初始放电容量，循环50次后仍能提供236 mAh·g^{-1}的容量，良好的性能得益于石墨烯多孔的结构为硫的分散提供了更多的吸附位置。与石墨烯相比，石墨二炔(GDY)可作为一种流动性的碳骨架，Du等[34]以热合成法来制备硫化物石墨二炔(SGDY)，SGDY|Mg电池在50 mA·g^{-1}电流密度下具有1124.9 mAh·g^{-1}的初始放电容量，循环36次后容量依然保持458.9 mAh·g^{-1}。

Xu等[35]将MgS_8溶液滴到石墨烯/碳纳米管(G-CNT)上，以此来制备正极，首周实现了1000 mAh·g^{-1}高放电比容量。Zhao-Karger等[36]使用具有高孔隙率和均匀结构的有序介孔碳(CMK-3)来负载硫。结果表明，质量分数为75%的硫均匀地扩散到CMK的孔隙中，而S/CMK400正极在用于Mg-S电池时的比容量为800 mAh·g^{-1}。为了证明集流体对电池电化学性能的影响，Lee等[37]将正极材料涂覆在铜箔和铝箔上，实验结果揭示了铜集流体对提高正极转化动力学具有有益的影响。Cu可以与MgS或者Mg^{2+}反应产生铜多硫化物，以产生纳米级硫化亚铜(Cu_2S)微晶，并可逆地转化为MgS和Cu，这项研究为理解反应机理和推进镁硫电池技术进步奠定了基础。

Krishna等[38]将MgS_8浸润到聚苯胺涂层碳布(CC@PANI)上，得到多硫化镁聚苯胺涂层碳布(CC@PANI@MgS_x)，实现了镁硫电池的高比容量和稳定循环性能。提供的初始可逆比容量为510 mAh·g^{-1}，循环30次后仍保持495 mAh·g^{-1}的高可逆容量。Muthuraj等[12]采用CC@PANI作为MgS_x的集流体和储液器，CC@PANI@MgS_x正极的初始可逆比容量为514 mAh·g^{-1}，循环25次后容量仍保持428 mAh·g^{-1}。

表1[12,14-18,22,28,34-42]对近年来文献报道的电解质、硫正极、硫负载量、循环次数、放电性能进行了总结。

4 镁负极研究进展

Mg-S电池的优点是镁金属安全性好、不易产生枝晶、易于制造以及能量密度较高。这些优点都依赖于金属镁负极才可以实现，Mg^{2+}高效地进行可逆电镀/电离是良好性能的先决条件。

4.1 镁金属

在已报道的Mg-S电池研究中，使用的负极材料主要由镁盘[43-44]、镁板[18]、镁带[23]或镁箔[15,17]等镁金属组成，如前所述，Mg在充电过程中几乎不会形成枝晶。虽然这大大提高了负极的安全性和使用寿命，但负极表面生成的钝化层会阻碍离子传输，影响循环性能。

4.1.1 粉末状镁金粉

高表面积金属镁负极常被用于Mg-S电池中，通过球磨镁粉与石墨粉或炭黑混合来制备负极。镁粉负极具有多孔特性，因此具有更高的比表面积。Sievert等[45]对Mg-S电池中镁粉末负极较高孔隙率性能的影响进行了研究。他们用液压机和染料分别在75 MPa和350 MPa下进行压缩，得到的负极被称为低压压制负极(PALP)和高压压制负极(PAHP)。实验表明，PALP负极表面无光泽，比表面发亮的PAHP负

表 1　镁硫电池性能比较

Table 1　Comparison of magnesium-sulfur batteries performance

Electrolyte	Cathode	S loading/ ($mg\cdot cm^{-2}$)	Cycle number	Initial capacity/ ($mAh\cdot g^{-1}$)	Final capacity/ ($mAh\cdot g^{-1}$)	Ref.
1.44 $mol\cdot L^{-1}$ HMDSMgCl+0.5 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$ in THF	S/C	1.5	50	1024	219	[14]
$(HMDS)_2Mg$: 2 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$ in DEG	Mo_6S_8	1.5	30	130	90	[36]
3.6 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+7.2 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$+ 3.6 $mol\cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ in DEG/PP14TFSI	S/CMK400		20	800	260	[35]
3.6 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+7.2 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$+ 3.6 $mol\cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ in TEG	S/rGO	1.5	50	1024	219	[15]
0.1 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+1.0 $mol\cdot L^{-1}$ LiTFSI	S/ACC	0.5	30	1000	400	[18]
1.8 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+3.6 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$+ 1.8 $mol\cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ in TEG	S/CNF	1.0	20	1200 (0.02 C)	780	[16]
0.5 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+1$mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$+ 1 $mol\cdot L^{-1}$ LiTFSI in DEG	ZIF-C-S	1.0	250	950 (0.1 C)	450	[17]
0.9 $mol\cdot L^{-1}$ $(HMDS)_2Mg$+1.8 $mol\cdot L^{-1}$ $AlCl_3$+ 0.9 $mol\cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ in TEG	CC@PANI@MgS_x	1.0	30	700	428	[12]
0.3 $mol\cdot L^{-1}$ $Mg(TFSI)_2$/in DME and DEG	S@CMK-3		4	500	400	[37]
0.5 $mol\cdot L^{-1}$ $Mg(TFSI)_2$ in triglymeor acetonitrile	S@BUMBS@ UOEE		10	460	68.1	[38]
1 $mol\cdot L^{-1}$ $MgTFSI_2$+2 $mol\cdot L^{-1}$ $MgCl_2$ in DME	ACC/S	1.0	110	850	69	[22]
0.5 $mol\cdot L^{-1}$ $[Mg_4Cl_6(DME)_6][B(HFP)_4]_2$	S@CNT	1.0	100	1247	1019	[39]
$Mg[B(hfip)_4]_2$ in DME	S@ACC	1.0	100	930	≈200	[40]
0.4 $mol\cdot L^{-1}$ $Mg[B(hfip)_4]_2$ in DME	S@graphene-CNT	0.5	50	1384	1117	[41]
MgBOR(hfip) in DEG and TEG	S/CMK-3		100	400	200	[42]
$(PhMgCl)_2$+$AlCl_3$+LiCl in THF	S@SGDY	1.0	36	1124	459	[34]
0.4 $mol\cdot L^{-1}$ $(PhMgCl)_2$+$AlCl_3$+LiCl in THF	Cu_2S@C		50	399.2	150	[28]

极和镁箔能吸收更多的电解质，致密粉末和镁箔相比，粉末负极因其较高孔隙率表现出良好的循环性能。尽管与镁箔相比，反应动力学略有提高，但它仍有明显缺陷。首先粉末电极的制备会增加电极加工成本，降低镁金属负极的体积容量。更重要的是，钝化问题仍然存在，因为镁仍然以金属形式存在，负极材料的开发仍存在挑战。

4.1.2　块状镁金属

对镁金属负极在电化学前或电化学过程中进行表面修饰，以预处理的方式减少负极表面钝化膜的产生。Son等[46]提出在Mg表面沉积人造固体电解质界面膜来阻止镁钝化，为此，将SPAN和$Mg(CF_3SO_3)_2$包覆在Mg上，然后在惰性气氛下加热到300 ℃。其他调整SEI的方法还有在电解质中加入卤素离子。Mg表面经卤素处理有利于形成导电SEI膜，但卤素离子会腐蚀集流体，使镁电极的极化明显增加。

Li等[47]将打磨好的镁箔浸入0.2 $mol\cdot L^{-1}$ HF，在室温下超声处理5 min，得到离子导电但电子绝缘的氟化镁(MgF_2)层，可以提高镁电解质界面的相容性，与使用纯镁金属作为电池负极相比，人造SEI提高了电池的电压稳定性、库仑效率和循环性能。Li等[48]通过在电解质中添加碘形成镁离子导电界面层以促进镁电镀/剥离。这种镁离子导电层的存在使得镁负极能够在低过电位下工作。

Zhang等[49]通过$ZnCl_2$与Mg金属离子交换反应制备了$Zn/ZnCl_2/MgZn_2/MgCl_2$人造界面。在电流密度为0.1 $mA\cdot cm^{-2}$时，电极在电解液中不仅能产生较低的电镀/剥离过电位(≈0.2 V)，而且具有良好的循环稳定性。Mg-S电池的可逆性较差，部分原因是溶解的多硫化物与Mg负极之间的相互作用。Laskowski等[50]采用硫化银(Ag_2S)作为参比电极，研究Mg负极与溶解的多硫化物之间的相互作用。结果发现多硫化物的存在，使Mg^{2+}的还原受到阻碍，而Mg金属的氧化仍然易发生。在负极表面形成钝化层，因此产生了较大的还原过电位。钝化层在氧化条件下被分解，但在还原过程中迅速形成。另外，溶解的S_8通过改变多硫歧化平衡来影响MgS的生成速率。

4.2　镁合金

4.2.1　镁/金属合金

在镁金属里加入其他金属所制备的合金称为镁

基金属合金，铋(Bi)和锡(Sn)分别被用作制造铋化镁(Mg_3Bi_2)和锡化镁(Mg_2Sn)合金，是镁电池合金型负极材料的候选者。

Li等[51]通过在铜箔上包覆亲镁的金纳米颗粒，实现了具有75%高容量利用率的复合镁金属负极。得益于均匀的沉积形态，镀镁的金铜电极在75% Mg利用率下，在170 h循环中表现出99.16%的平均库仑效率。此外，镀镁的金铜负极和Mo_6S_8正极在300次循环后实现了80%的卓越容量保持率。这项工作以一种简单而有效的总体策略来提高镁的利用率和循环可逆性。Wei等[52]提出了一种简单的策略，在镁箔上涂覆液态金属镓层，金属镓可以自发地与金属镁合金化，形成稳定、导电、耐腐蚀、亲镁的Ga_5Mg_2合金层。在Ga_5Mg_2合金层的调节下，获得了高度可逆、稳定和无枝晶的镁基金属负极，Ga_5Mg_2-Mg表现出优异的电化学性能，通过优化Ga_5Mg_2层的厚度，改变液态电解质的组成或改变液态金属的种类，都有可能进一步改善Mg金属电池的电化学性能。另外，Wang等[53]在Mg_2Ga_5合金型负极中，在相对较高的3 C充电倍率下实现了1000次长循环寿命。

Mg-Li混合电池结合了Mg和Li的优点(动力学快、可逆性高)，有利于提高电池的容量、离子扩散速率和循环寿命，因此受到广泛的关注。Li等[54]采用镁锂合金作为负极材料，使合金中的锂与$Mg(TFSI)_2$/DME电解质中的镁离子发生置换反应，抑制了负极表面发生钝化反应。结果表明，Mg-Li/S电池的表面膜阻抗比Mg-S电池低5个数量级，显示出更好的电化学活性。Mg-Li/S电池的放电电压平台和能量密度分别提高到1.5 V和1829 $Wh\cdot kg^{-1}$，而做对比的Mg/S电池的放电电压平台和能量密度分别为0.3 V和287 $Wh\cdot kg^{-1}$。

Gong等[55]发现将Mg-2Zn-1Ca合金在1000 ℃下进行煅烧，高温处理后的合金第二相的比例减小，晶粒尺寸增大，从而降低了合金的自腐蚀速率，在10 $mA\cdot cm^{-2}$下，负极效率和放电容量分别为68.87%和1477.10 $mAh\cdot g^{-1}$。Gong等[56]还发现Mg-Zn-Ca合金可以在2 $mA\cdot cm^{-2}$下稳定放电超过10 h，在10 $mA\cdot cm^{-2}$电流密度下其负极效率可高达60.4%，放电性能的增强是由于提高耐腐蚀性和减少块效应。

4.2.2 镁/非金属合金

碳基材料的存在拓宽了对负极材料的选择，Er等[57]发现镁对有缺陷的石墨烯和石墨烯衍生物吸附性增强，拥有1042 $mAh\cdot g^{-1}$的储镁容量，通过增加缺陷浓度或改变碳环的局部排列，可以提高镁的储存能力。Kim等[58]采用密度泛函理论(DFT)计算，证明了Mg^{2+}与线性醚溶剂(DME和DEG)共插层石墨的可能性。另外，研究了Mg原子在单层黑磷上的吸附和扩散，结果显示吸附在单层黑磷上的镁吸附能为 −1.09 eV，单层黑磷可以保持晶格结构，形成稳定的$Mg_{0.5}P$。上述结果表明，单层黑磷可用作镁电池潜在的负极材料。

4.3 其他

为了揭示充放电期间大电压滞后的起源，Gao等[22]使用三电极测量了负极和正极的过电位，S正极的电位滞后只有0.25 V，而Mg负极的电位滞后是0.45 V。在充放电过程中的大电压滞后主要是由Mg负极极化造成的。Hu等[59]探索了Mg-S电池在Mg负极上的沉积物形态和动态过程，借助AFM发现，在四乙二醇二甲醚(TEG)电解质中，纳米颗粒逐渐覆盖Mg球体，可以清楚地看到晶体随着周围无定形结构的聚集而生长。在DEG电解质中，只有晶体结构在Mg球体上均匀生长。在放电时的剥离过程中，常规晶体的剥离速度比相邻的无定形沉积物更快，即使在放电后仍保留在负极上，导致DEG系统中的可逆性较差。相比之下，全覆盖的晶体缓慢而均匀地剥离，显然，在不同电解质体系中观察到的界面过程的不同变化与动力学以及电化学性能直接相关。

5 结束语

近年来，可充电Mg-S电池在倍率性能、库仑效率和循环寿命等方面都有提升，但仍然处于初期研究阶段。

目前，可充电Mg-S电池的一些研究难点尚未解决，主要包括以下方面：(1)长链镁多硫化物的溶解度较低，低溶解度使得大多数硫以固态的形式存在，导致放电电压迅速下降，甚至远低于理论放电电压，进一步导致库仑效率低和倍率循环性能差；(2)Mg-S电池缓慢的反应动力学，由MgS_2与MgS发生固-固反应所致，导致电位从1.5 V急剧下降到0.5 V以下并提前终止放电。

未来的研究需要在以下方面做出努力：(1)探究不同类型反应机理，例如充放电过程中硫正极严重的过充行为、多硫化镁的形成以及Mg^{2+}缓慢扩散行为，发现性能不佳的原因并采取适当的策略，对实现高性能正极材料放电具有重要作用。由于电化学反应过程中晶体结构稳定，正极材料表现出适度的比容量和更好的循环稳定性，但是不同相之间的不完全转变限制了容量的释放，因此对于反应机理需要更多的探索和研究。(2)加大对复合正极的开发力度。如在MOFs

的基础上掺杂Co,Ni等元素;聚丙烯腈(PAN)作为一种导电聚合物,可以形成S—C键,比无机碳主体(如CMK-3)提供的化学键可以更加有效抑制多硫化物的穿梭效应;对MXene可以进行层间距修饰、形貌调控等策略提升容量。(3)除了正极的改性外,还应关注电解质的开发,以进一步提升可充电镁硫电池性能。电极材料和电解质的兼容性好会带来更优异的性能。开发一种与电极兼容性好、电化学窗口宽、动力学性能优良、可逆性高的电解质仍然是提高电池性能的重要手段之一。

参考文献

[1] KONG L, LI B Q, PENG H J, et al. Porphyrin-derived graphene-based nanosheets enabling strong polysulfide chemisorption and rapid kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20): 1800849.

[2] 陈颖, 姜庆辉, 辛集武, 等. 相变储能材料及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 1-10.
CHEN Y, JIANG Q H, XIN J W, et al. Research status and application of phase change energy storage materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 1-10.

[3] MANTHIRAM A, FU Y, SU Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.

[4] KONG L, CHEN X, LI B Q, et al. A bifunctional perovskite promoter for polysulfide regulation toward stable lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(2): 1705219.

[5] RASHAD M, ASIF M, ALI Z. Quest for magnesium-sulfur batteries: current challenges in electrolytes and cathode materials developments [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 415: 213312.

[6] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(22): 10815-10820.

[7] LU Y, WANG C, LIU Q, et al. Progress and perspective on rechargeable magnesium-sulfur batteries[J]. Small Methods, 2021, 5(5): 2001303.

[8] 肖建华, 赵宇星, 范海燕, 等. 镁硫二次电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 7(48): 963-977.
XIAO J H, ZHAO Y X, FAN H Y, et al. Research progress on magnesium-sulfur secondary batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 7(48): 963-977.

[9] MULDOON J, BUCUR C B, OLIVER A G, et al. Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5941-5950.

[10] LEI T, OU-YANG C, TANG W, et al. Enhanced corrosion protection of MgO coatings on magnesium alloy deposited by an anodic electrodeposition process[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3504-3508.

[11] GAO T, JI X, HOU S, et al. Thermodynamics and kinetics of sulfur cathode during discharge in $MgTFSI_2$-DME electrolyte [J]. Advanced Materials, 2018, 30(3): 1704313.

[12] MUTHURAJ D, PANDEY M, KRISHNA M, et al. Magnesium polysulfide catholyte (MgS_x): synthesis, electrochemical and computational study for magnesium-sulfur battery application [J]. Journal of Power Sources, 2021, 486: 229326.

[13] LIEBENOW C, YANG Z, LOBITZ P. The electrodeposition of magnesium using solutions of organomagnesium halides, amidomagnesium halides and magnesium organoborates[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(9): 641-645.

[14] KIM H S, ARTHUR T S, ALLRED G D, et al. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode [J]. Nature Communications, 2011, 2(1): 427.

[15] 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.

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

[17] 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]. Advanced Materials, 2018, 30(7): 1704166.

[18] GAO T, NOKED M, PEARSE A J, et al. Enhancing the reversibility of Mg/S battery chemistry through Li^+ mediation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(38): 12388-12393.

[19] SHTERENBERG I, SALAMA M, YOO H D, et al. Evaluation of $(CF_3SO_2)_2N$-(TFSI) based electrolyte solutions for Mg batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(13): A7118.

[20] 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 Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16002.

[21] XU H, ZHU D, ZHU W, et al. Rational design of high concentration electrolytes and MXene-based sulfur host materials toward high-performance magnesium sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131031.

[22] 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]. Angewandte Chemie, 2017, 129(43): 13711-13715.

[23] MA Z, KAR M, XIAO C, et al. Electrochemical cycling of Mg in $Mg[TFSI]_2$/tetraglyme electrolytes[J]. Electrochemistry Communications, 2017, 78: 29-32.

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

[25] WANG P, KUSTER K, STARKE U, et al. Performance enhancement of rechargeable magnesium-sulfur batteries based on a sulfurized poly (acrylonitrile) composite and a lithium salt[J].

Journal of Power Sources, 2021, 515: 230604.

[26] LI R, LI Y, ZHANG R, et al. Voltage hysteresis of magnesium anode: taking magnesium-sulfur battery as an example[J]. Electrochimica Acta, 2021, 369: 137685.

[27] CUI H, YAN X, LIU B, et al. Flower-like spherical Ni-benzimidazole derived Ni-NiO-C complexed with carbon nanotubes as electrocatalysts for lithium-sulfur battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 931: 167402.

[28] WANG W, YANG Y, NULI Y, et al. Metal Organic Framework (MOF)-derived carbon-encapsulated cuprous sulfide cathode based on displacement reaction for hybrid Mg^{2+}/Li^{+} batteries [J]. Journal of Power Sources, 2020, 445: 227325.

[29] ZHANG S, REN W, NULI Y, et al. Sulfurized-pyrolyzed polyacrylonitrile cathode for magnesium-sulfur batteries containing Mg^{2+}/Li^{+} hybrid electrolytes[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130902.

[30] ZHANG S, HUANG Y, NULI Y, et al. Sodium polyacrylate as a promising aqueous binder of S@pPAN cathodes for magnesium-sulfur batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(38): 20712-20721.

[31] 曾敏, 陈淋, 李星, 等. 基于$Ti_3C_2T_x$材料在钠离子电池中的应用进展[J]. 材料工程, 2023, 51(2):1-14.
ZENG M, CHEN L, LI X, et al. Progress in application of $Ti_3C_2T_x$ materials in sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(2):1-14.

[32] ZHAO Q, WANG R, ZHANG Y, et al. The design of Co_3S_4@MXene heterostructure as sulfur host to promote the electrochemical kinetics for reversible magnesium-sulfur batteries[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(1): 78-89.

[33] KALAND H, HASKJOLD F F, HADLER-JACOBSEN J, et al. Performance study of MXene/carbon nanotube composites for current collector- and binder-free Mg-S batteries[J]. ChemSusChem, 2021, 14(8): 1864-1873.

[34] DU H, ZHANG Z, HE J, et al. A delicately designed sulfide graphdiyne compatible cathode for high-performance lithium/magnesium-sulfur batteries[J]. Small, 2017, 13(44): 1702277.

[35] XU Y, ZHOU G, ZHAO S, et al. Improving a Mg/S battery with YCl_3 additive and magnesium polysulfide[J]. Advanced Science, 2019, 6(4): 1800981.

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

[37] 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]. Applied Surface Science, 2019, 484: 933-940.

[38] KRISHNA M, GHOSH A, MUTHURAJ D, et al. Electrocatalytic activity of polyaniline in magnesium-sulfur batteries[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(5): 1337-1343.

[39] DU A, ZHANG Z, QU H, et al. An efficient organic magnesium borate-based electrolyte with non-nucleophilic characteristics for magnesium-sulfur battery[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(12): 2616-2625.

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

[41] VINAYAN B P, EUCHNER H, ZHAO-KARGER Z, et al. Insights into the electrochemical processes of rechargeable magnesium-sulfur batteries with a new cathode design[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(44): 25490-25502.

[42] LI Z, FUHR O, FICHTNER M, et al. Towards stable and efficient electrolytes for room-temperature rechargeable calcium batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(12): 3496-3501.

[43] 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 Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6): 4063-4073.

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

[45] SIEVERT B, HACKER J, BIENEN F, et al. Magnesium sulfur battery with a new magnesium powder anode[J]. ECS Transactions, 2017, 77(11): 413.

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

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

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

[49] ZHANG R, CUI C, XIAO R, et al. Interface regulation of Mg anode and redox couple conversion in cathode by copper for high-performance Mg-S battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138663.

[50] LASKOWSKI F A L, STRADLEY S H, QIAN M D, et al. Mg anode passivation caused by the reaction of dissolved sulfur in Mg-S batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(25): 29461-29470.

[51] LI Y, YANG G, SUN S, et al. High utilization of composite magnesium metal anodes enabled by a magnesiophilic coating[J]. Nano Letters, 2022, 22(16): 6808-6815.

[52] WEI C, TAN L, ZHANG Y, et al. Highly reversible Mg metal anodes enabled by interfacial liquid metal engineering for high-energy Mg-S batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 48: 447-457.

[53] 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]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(45): 1902086.

[54] LI R, LIU Q, ZHANG R, et al. Achieving high-energy-density magnesium/sulfur battery *via* a passivation-free Mg-Li alloy anode[J]. Energy Storage Materials, 2022, 50: 380-386.

[55] GONG C, YAN X, HE X, et al. Influence of homogenization treatment on corrosion behavior and discharge performance of the Mg-2Zn-1Ca anodes for primary Mg-air batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 280: 125802.

[56] GONG C, HE X, FANG D, et al. Effect of second phases on discharge properties and corrosion behaviors of the Mg-Ca-Zn anodes for primary Mg-air batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 158493.

[57] 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 Letters, 2016, 1(3): 638-645.

[58] KIM D M, JUNG S C, HA S, et al. Cointercalation of Mg^{2+} ions into graphite for magnesium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(10): 3199-3203.

[59] 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.

基金项目：山西省基础研究计划面上项目(202203021221157)；山西省重点研发计划项目(202102050201003)；国家自然科学基金面上项目(52071227)；山西省基础研究计划青年科学研究项目(20210302124225)；太原科技大学研究生教育创新项目(SY2023002)

收稿日期：2022-12-06；**修订日期**：2024-04-06

通讯作者：闫晓燕(1976—)，女，教授，博士，研究方向为新能源电池材料、光电催化材料、石墨烯复合材料，联系地址：山西省太原市万柏林区太原科技大学(030024)，E-mail：yanxiaoyan@tyust. edu. cn；刘宝胜(1979—)，男，教授，博士，研究方向为金属材料组织结构调控及性能优化、腐蚀与防护、金属有机骨架材料等，联系地址：山西省太原市万柏林区太原科技大学(030024)，E-mail：liubaosheng@tyust. edu. cn

(本文责编：齐　新)