

非亲核镁硫电池电解液的研究进展

李宛飞^{*,a,b} 李鑫^{a,b} 范海燕^c 肖建华^c 刘倩倩^{a,b} 程淼^{a,b}
胡敬^{a,b} 魏涛^{a,b} 吴正颖^b 凌云^a 刘波^{a,b} 张跃钢^{*,c}

(^a 苏州科技大学纳米光电材料与微结构研究中心 苏州 215009)

(^b 苏州科技大学材料科学与工程学院 苏州 215009)

(^c 清华大学物理系 北京 100084)

摘要 自从Muldoon课题组在2011年首次报道以 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$ 为阳离子电化学活性中心的非亲核有机铝镁盐用于镁硫电池以来,非亲核镁电解液便引起了人们的广泛关注.本文综述了非亲核镁电解质的合成、阳离子结构及其镁硫电池电解液电化学性能的研究进展.最后对非亲核镁硫电池电解液未来的发展方向进行了前瞻性的探讨,指出要推动镁硫电池的产业化,除了要开发高性能、低成本、结构简单的非亲核电解质材料以外,深入研究电解质盐及电解液组分与正/负电极材料最优匹配机制也至关重要.

关键词 镁硫电池; 非亲核电解液; 阳离子结构; 硫正极; 二次电池

Progress of Non-Nucleophilic Electrolytes for Magnesium/Sulfur Battery

Wanfei Li^{*,a,b} Xin Li^{a,b} Haiyan Fan^c Jianhua Xiao^c Qianqian Liu^{a,b} Miao Cheng^{a,b}
Jing Hu^{a,b} Tao Wei^{a,b} Zhengying Wu^b Yun Ling^a Bo Liu^{a,b} Yuegang Zhang^{*,c}

(^a Research Center for Nanophotonic and Nanoelectronic Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

(^b School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

(^c Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Non-nucleophilic magnesium electrolyte has attracted significant attention since the first non-nucleophilic organic aluminum magnesium salt with $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$ as the cation of electrochemical active center for magnesium/sulfur (Mg/S) cells was reported by Muldoon group in 2011. In this work, we reviewed the synthesis, cation structure and electrochemical performance of non-nucleophilic magnesium electrolyte for Mg/S battery. The future research directions of non-nucleophilic Mg/S battery electrolyte are discussed. It is pointed out that in order to promote the industrialization of Mg/S battery, in addition to the development of non-nucleophilic electrolyte materials with high performance, low cost and simple structure, further mechanistic understanding for optimization of electrolyte composition and for better matching between the electrolyte with positive or negative electrode materials is also very important.

Keywords magnesium/sulfur battery; non-nucleophilic electrolyte; cation structure; sulfur cathode; rechargeable battery

1 引言

面对日益严重的能源短缺和环境污染,大力发展新能源,推动能源结构绿色可持续,实现经济社会和资源环境的协调健康发展,已成为全球可持续发展的必然趋势^[1-3].而发展与新能源产业相匹配的先进储能技术,是大规模开发清洁并高效利用新能源的关键^[4-5].

锂离子电池储能系统^[6-17],作为当前最先进的电化学储能技术,已经被成功应用于新能源汽车、便携电子、规模储能等产业,但受限于能量密度、成本和安全等问题,制约了其在新能源电动汽车、新能源发电等新兴领

域的推广应用,同时也在一定程度上限制了新能源产业的快速发展.因此,亟需开发高能量密度、安全、绿色、低成本的电化学储能新技术.

在新型电池体系的研究中^[18-29],以金属镁为负极的镁二次电池凭借镁金属体积理论比容量高(3833 mAh/cm³)、负极电沉积金属镁不易生长枝晶,安全性好、地球镁储量丰富、成本低并且环境友好无毒害等优点,成为规模化应用最具潜力的下一代能源存储系统,迅速引起了科学家的广泛关注^[30-32],丰田北美研究院(Toyota Research Institute of North America)、派立昂技术公司(Pellion Technologies)、索尼公司(Sony Corporation)

* E-mail: wfli2018@mail.usts.edu.cn; yuegang.zhang@tsinghua.edu.cn

Received January 31, 2021; published March 22, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21773291, U1832218) and Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Nanocarbon Materials (No. MDK2019008).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21773291, U1832218)和内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室(No. MDK2019008)资助.

等企业也纷纷布局镁电池研发. 其中, 与高容量(1675 mAh/g)活性物质硫电化学配对的镁硫电池集合负极镁金属和正极硫的优势, 不但具有高的理论能量密度(3221 Wh/L, 远远超过锂硫电池 2856 Wh/L 的理论能量密度)(图 1), 同时镁硫电池还具有安全、绿色、廉价等优势, 从而使镁硫电池储能技术迅速成为新型高能存储系统最具潜力的新方向^[33-39], 其成功研发将会在动力电池、智能电网及清洁能源大规模储能等领域展现出巨大的应用价值, 已经成为新型非锂高能电化学储能电池研究的新热点.

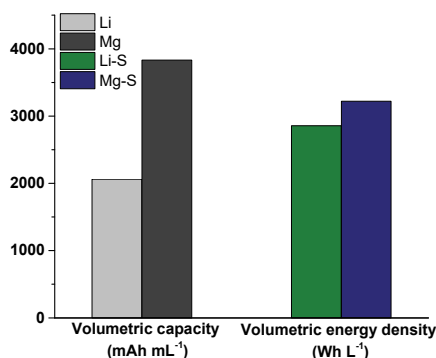


图 1 锂镁金属及其硫基电池的理论容量对比图

Figure 1 Comparison of theoretical capacities of lithium and magnesium anode and their S-based cells

然而, 至今为止, 由于限制于高效镁硫电池电解液的缺乏, 镁硫电池技术的发展仍然处于初步阶段, 而研发稳定性好、电导率高、可使镁可逆沉积-溶出且可与硫正极兼容的电解质盐及其电解液始终是镁硫电池发展的核心关键. 根据镁电解液的发展历程(图 2), 早期研究发现简单的镁离子盐(如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 等)在绝大多数非质子电解质溶液中极易致使金属镁表面形成一层致密的钝化膜, 该钝化膜是镁离子的不良导体, 阻碍镁离子穿过此膜实现可逆沉积和溶解, 最终导致电池失效^[40-41]. 尽管随后发现格氏试剂的醚溶液能够实现镁可逆沉积和溶解, 但由于普通格氏试剂电化学窗口太窄及高活泼性, 而限制了其应用^[42-43]. 基于有机硼镁盐和有机铝镁盐的镁电解液^[30,44]克服了简单的镁离子盐的钝化问题以及格氏试剂电化学窗口窄的缺点, 但

该类电解液通常含有亲核基团, 易和硫发生反应, 不适合应用于镁硫电池.

直到 2011 年, Muldoon 等^[45]报道了一种非亲核的有机铝镁盐(其电化学活性中心为 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$ 阳离子, 阴离子为 $[\text{HMDSAICl}_3]^-$), 基于该电解质盐的电解液不但具有较好的镁可逆沉积溶解性能、较宽的电势窗口, 并且与硫正极具有良好的化学兼容性, 从而首次实现了可充放电的镁硫原型储能器件. 随后, 基于非亲核镁电解液可用于镁硫二次电池的原则, 科学家们通过不懈探索努力, 在可用于镁硫电池的非亲核电解液及其镁硫电池性能方面取得了一系列比较大的进展^[46-47]. 本文将重点围绕非亲核镁硫电池电解液的发展进行综述, 系统介绍其制备、结构及其电化学性能, 总结和展望了非亲核镁电解液在镁硫电池中的发展趋势和应用前景.

2 镁硫电池的工作机制

如图 3a 所示, 典型的镁硫电池一般采用单质硫为正极、含电活性阳离子的镁盐为电解质、金属镁为负极. 理论上, 镁硫电池放电时, 镁负极失去两个电子发生氧化反应生成镁离子, 正极硫得到两个电子发生还原反应生成硫负离子, 充电过程是放电过程的逆反应, 硫负离子失去两个电子生成新单质硫, 镁离子在镁金属负极得到两个电子生成新镁沉积层.

实际上, 镁硫电池的充放电过程电极反应类似于锂硫电池^[48], 要比理论上复杂的多^[49-52]. 尤其是硫正极的充放电过程, 如图 3b 所示, 单质硫从高氧化态逐渐还原到低氧化态, 中间态经历高阶多硫化镁(MgS_8 、 MgS_6 、 MgS_4), 低阶多硫化镁(MgS_2), 最终还原为 MgS ^[49]. 充电时, 低氧化态的 MgS 经历多硫化物物种逐渐被氧化生成高氧化态硫和新单质硫. 基于不同电解液、硫正极的镁硫电池体系, 硫正极的工作机制存在不同. 深入的机理研究发现, 低氧化态硫物种的电化学反应惰性、高氧化态硫物种的溶解穿梭所导致的负极恶化均会影响镁硫电池器件性能, 最终会致使电池失效^[52]. 另外, 镁电解质盐结构尤其电活性阳离子中心对镁沉积溶解以及镁硫电池性能影响巨大^[51].

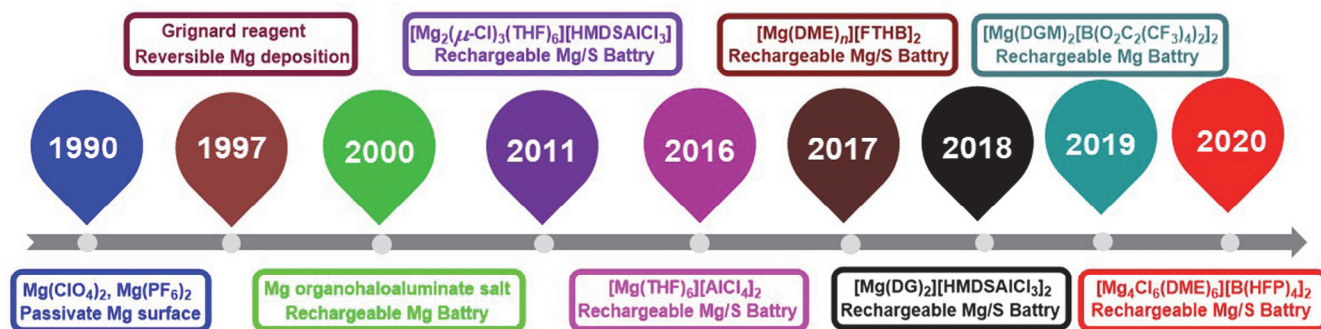


图 2 镁电解液的研究发展历程

Figure 2 Research and development of magnesium electrolyte

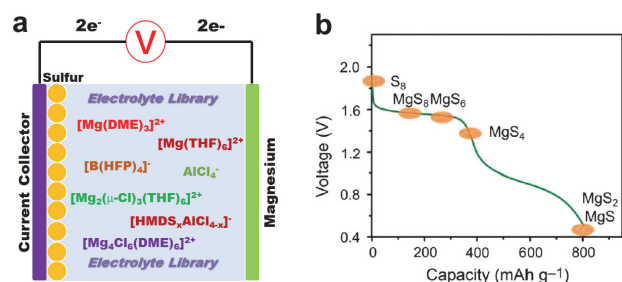


图3 (a) Mg/S 电池结构; (b) Mg/S 电池电化学放电反应机制示意图^[49]
Figure 3 (a) Schematic illustration of Mg/S battery; (b) discharge reaction mechanism of Mg/S battery^[49]

3 镁硫二次电池非亲核镁电解质盐

非亲核镁电解质盐能够可逆沉积溶解镁、电化学窗口相对比较宽、其非亲核属性能够很好的与亲电特性的正极硫兼容,是镁硫电池电解液的理想电解质.本文着重从电活性阳离子结构对非亲核镁电解质进行分类,通过电解质电活性成分结构的异同讨论其对电解液及其镁硫电池电化学性能的影响规律,为未来非亲核高性能镁硫电池电解质盐及其电解液的发展提供思路和帮助.

3.1 单核镁阳离子电解质盐体系

在镁硫二次电池非亲核镁电解质盐的研究过程中,我们研究小组^[53]首次提出并报道了单核镁阳离子非亲

核镁硫电池电解液,选用具有高沸点、化学和电化学相对惰性的离子液体(1-丁基-1-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰)亚胺盐, PYR14TFSI)作为溶剂,通过简单盐氯化镁和三氯化铝加热反应高产量高纯度合成单核镁阳离子电解质盐 $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$,晶体结构进一步确认了其精确结构,阳离子部分是四氢呋喃氧六配位的单核镁阳离子,阴离子为四氯化铝离子(图 4a). 单核镁阳离子体积较小、脱溶剂化能低,该电解液表现出优异的可逆镁电化学沉积和溶解性能,并具有比较高阳极稳定性和离子电导率(8.5 mS/cm),将该电解液应用于镁硫电池,不但器件可以正常工作,首次放电容量可达到 700 mAh/g 左右,而且可以循环 20 圈以上(图 4b). 进一步研究^[54]发现 $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液中引入了无机盐添加剂 LiCl, 通过 LiCl 溶解 Mg 表面的 MgCl_2 , 有效改善镁负极/电解液界面,成功地实现了 Mg 的高效电镀/剥离,镁硫电池过电势由 1.05 V 降低至 0.53 V, 循环寿命由原来的 20 圈提高至 500 圈,库仑效率接近 100% (图 4c).

考虑到 $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 的溶解度相对较差,从而限制了电解液的浓度,为了改善 $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 的溶解度,我们研究小组^[55]进一步通过用高沸点的二乙二醇二甲醚(DG)替代离子液体 PYR14TFSI 为溶剂,利用 $\text{Mg}[\text{HMDS}]_2$ 在 140 °C 高温环境中与 DG 配位形成稳定的单核阳离子 $[\text{Mg}(\text{DG})_2]^{2+}$,再与三氯化铝 90 °C

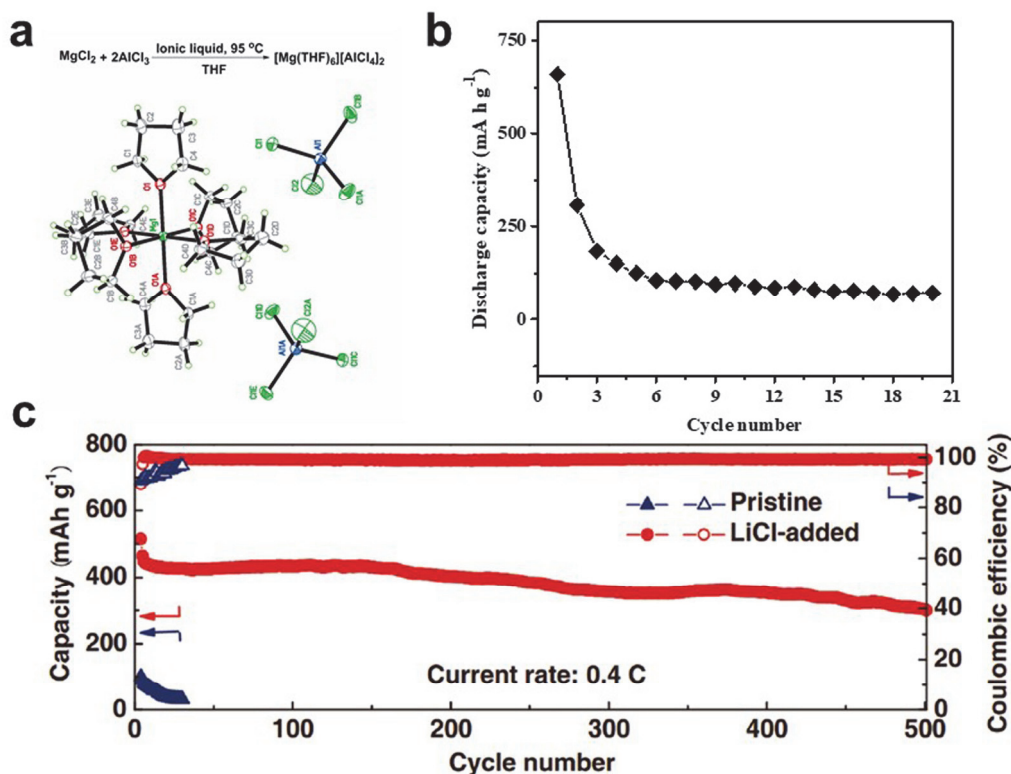


图4 (a) $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 的合成路线和晶体结构; (b) $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 的镁硫电池电化学性能^[53]; (c) LiCl 添加的 $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的镁硫电池循环性能^[54]

Figure 4 (a) Proposed formation mechanism and X-ray crystal structure of $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$; (b) electrochemical performance of the Mg/S battery with the electrolyte of $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ ^[53]; (c) cycling performance of Mg/S batteries with pristine and LiCl-added $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$ electrolytes^[54]

反应获得高溶解度的活性非亲核单镁阳离子盐 $[\text{Mg}(\text{DG})_2][\text{HMDSA}(\text{Cl})_3]_2$, 该电解液的电化学窗口可以达到 3.5 V (vs. Mg/Mg^{2+}), 大电流下表现出较低的极化电压, 组装的 Mg/S 电池 100 次充放循环后仍有 400 mAh/g 的比容量。

借鉴锂离子电池中凝胶电解液可以大大提高电池安全性的优势, 我们课题组^[56]进一步通过设计 MgClBH_4 盐和氟化四乙醇(FTG)反应获得第一个可用于镁硫电池的非亲核单镁阳离子聚合物电解质 MgCl-FTGB , 阳离子部分是氯一配位的单核镁阳离子, 阴离子为聚氟化四乙醇硼阴离子(图 5)。该凝胶电解质表现出优异的镁沉积溶解性能(100%库伦效率)、低的极化电压($500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 300/300 mV)和高的电化学窗口 4.8 V (vs. Mg/Mg^{2+})。组装的 Mg/S 电池 50 次充放循环后仍保持 1100 mAh/g 的比容量。

研究中发现镁电解液中含有氯元素会导致电池在充电过程出现腐蚀过充现象^[57-59], 影响电池库伦效率和

循环性能, 因此, 研发无氯单核镁阳离子非腐蚀镁硫电池电解液也引起了人们的关注。

Zhao-Karger 等^[60-61]利用 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 的强还原性与六氟异丙醇(hfip)反应, 合成出了一种新型非亲核无氯单核镁阳离子型电解质盐 $[\text{Mg}(\text{DME})_3][\text{B}(\text{hfip})_4]_2$, 阳离子部分是 DME 氧六配位的单核镁阳离子, 阴离子为一种弱配位的六氟异丙氧硼离子, 该阴离子对负极镁和集流体相对稳定, 如图 6a 所示。其中, 0.4 mol/L $[\text{Mg}(\text{DME})_3][\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{DME}$ 电解液表现优异的镁沉积溶解性能, 电化学窗口高达 4.5 V (vs. Mg/Mg^{2+}), 离子电导率为 11 mS/cm。组装的 Mg/S 电池放电平台约为 1.50 V, 非常接近理论放电电压(1.77 V), S-CMK-3 和 ACCS 正极在 100 次充放循环后仍然可以保持 200 mAh/g 的比容量(图 6b 和图 6c)。最近, 该课题组基于 $[\text{Mg}(\text{DME})_3][\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{DME}$ 基础电解液, 研究发现电解液中添加多硫物种会腐蚀镁负极, 形成高阻厚界面

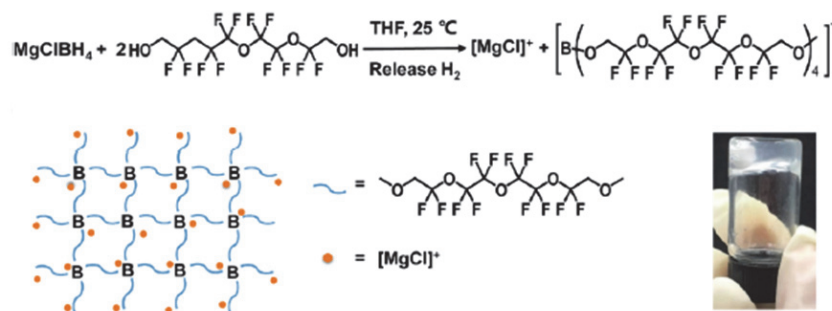


图 5 MgCl-FTGB 镁硫电池凝胶电解液^[56]

Figure 5 MgCl-FTGB gel electrolyte for Mg/S battery^[56]

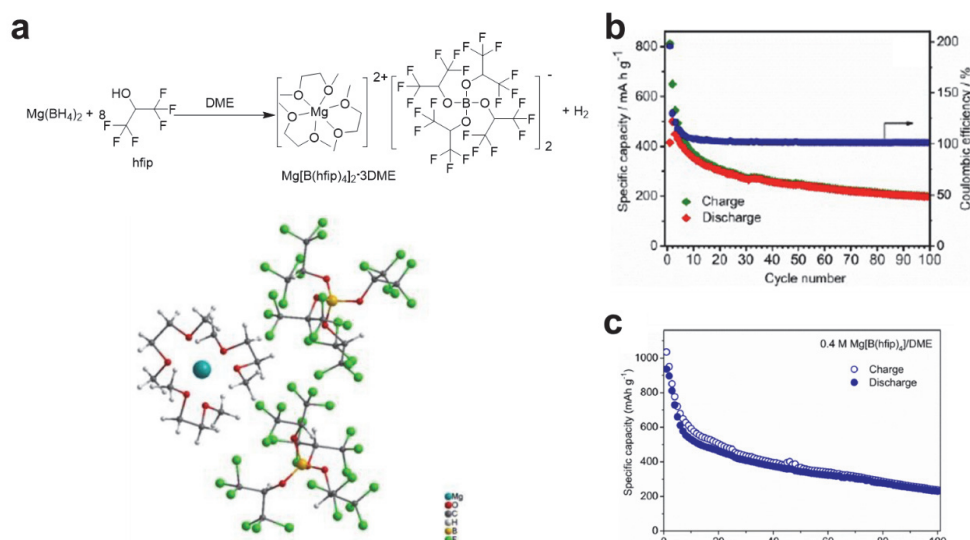


图 6 (a) $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$ 的合成路线和 X 射线晶体结构; (b) $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$ 电解液的 $\text{Mg}/\text{S-CMK-3}$ 电池的循环性能^[60]; (c) $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$ 电解液的 ACCS-Mg 电池的循环性能^[61]

Figure 6 (a) Proposed formation mechanism and X-ray crystal structure of $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$; (b) cycling performance of the $\text{Mg}/\text{S-CMK-3}$ cell with the electrolyte of $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$ ^[60]; (c) cycling performance of the ACCS-Mg cell with the electrolyte of $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3\text{DME}$ ^[61]

层, 导致镁负极过电位增大, 不利于镁沉积溶解, 而碘单质电解液添加剂^[62]可以在镁负极形成一个均匀稳固的镁离子导电层, S/CN 正极可以在 0.05C 倍率条件下正常循环 100 圈, 容量仍然可以保持在 300 mAh/g 以上。

借鉴类似的合成方法, Luo 等^[63]使用二元醇全氟频哪醇(pfpina)代替一元醇六氟异丙醇(hfip)和 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 在 DME 溶剂中反应合成得到了一种新型非亲核有机硼基单核镁阳离子镁盐(Mg-FPB), 该盐在二乙二醇二甲醚(DGM)中有很好的溶解性, 单晶 X 射线衍射证实阳离子部分是二个 DGM 分子中的氧六配位的单核镁阳离子, 阴离子为一种全氟取代频哪醇硼酯阴离子(图 7a)。如图 7b 和图 7c 所示, Mg-FPB/DGM 电解液能够实现可逆的镁沉积, 库伦效率为 95%, 氧化稳定性高达 4.0 V vs. Mg/Mg^{2+} , 预测该非亲核无氯镁电解液可能在 Mg/S 电池中有较大应用潜力。

如图 8a 所示, Cui 课题组开创性地利用硼酸三(六氟异丙基)酯(THFPB)分别与 MgF_2 ^[64]、 MgO ^[65] 和 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ^[66] 等简单镁盐结合发展了多种非亲核硼基单核镁阳离子型镁硫电池电解液。其中, THFPB 与 MgF_2 结合的 BCM 电解液的质谱表征证实电化学循环前的阴离子是 $[\text{B}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\text{F}]^-$, 电化学循环后的活性阳离子部分是 DME 氧配位的单核镁阳离子, 阴离子部分是 $[\text{B}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]^-$, 这与 Zhao-Karger 报道的 $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ 弱配位阴离子相同, 该阴离子与负极镁和集流体兼容性比较好。BCM 电解液的电化学窗口可以达到 3.5 V (vs. Mg/Mg^{2+}), 离子电导率为 1.1 mS/cm, 基于 BCM 电解液的镁硫电池首次放电比容量可达到 1081 mAh/g, 循环

30 圈后容量保持率仍有 86.4%(图 8b)。而 THFPB 与 MgO 结合的 BMOC 电解液具有更高的氧化稳定性(4.2 V vs. Mg/Mg^{2+}), 其镁硫电池充放电循环 15 圈后仍有 1030 mAh/g 的比容量, 放电平台保持在 1.1 V 左右, 电池能量密度超过 1100 Wh/kg(图 8c)。THFPB 与 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 结合发展的 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THFPB-DGM}$ 镁硫电池电解液浓度可以提高至 0.5 mol/L, 电化学窗口扩宽到 2.8 V, 离子电导率提高到 3.72 mS/cm, 镁沉积溶解库伦效率高达 99%, 其镁硫电池循环 30 圈后, 仍有 526.5 mAh/g 的比容量(图 8d)。

另外, 在镁硫电池电解液的研究中, 由于商业化简单镁盐容易得到, 也引起了人们的关注。其中, 考虑到简单单核镁阳离子盐 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 在醚类溶剂中溶解度高、离子导电性好、化学稳定性强的优势, Ha 等^[67]首次将商业化 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 直接用于镁硫电池, 研究发现配制的 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME/DG}$ 电解液仅能使镁硫电池循环 4 圈, 容量衰减比较快, 推测其原因可能与 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 中的 TFSI 阴离子有关, TFSI 阴离子容易和金属镁发生反应进而钝化镁负极, 导致过高的沉积溶解过电势(>2 V), 因此降低了镁硫电池的电化学性能。最近, Wang 等^[68]报道了一种商业化简单单核镁阳离子盐 $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$ 结合 $\text{Li}[\text{BH}_4]$ 组成的无氯非亲核双盐镁硫电池电解液, 由于 BH_4^- 阴离子对负极镁有很好的兼容性^[69], 以硫化聚丙烯腈为正极(SPAN)的镁硫电池在 0.1C 倍率下放电容量为 1400 mAh/g, 0.5C 倍率下放电容量为 800 mAh/g, 库伦效率高达 99%。

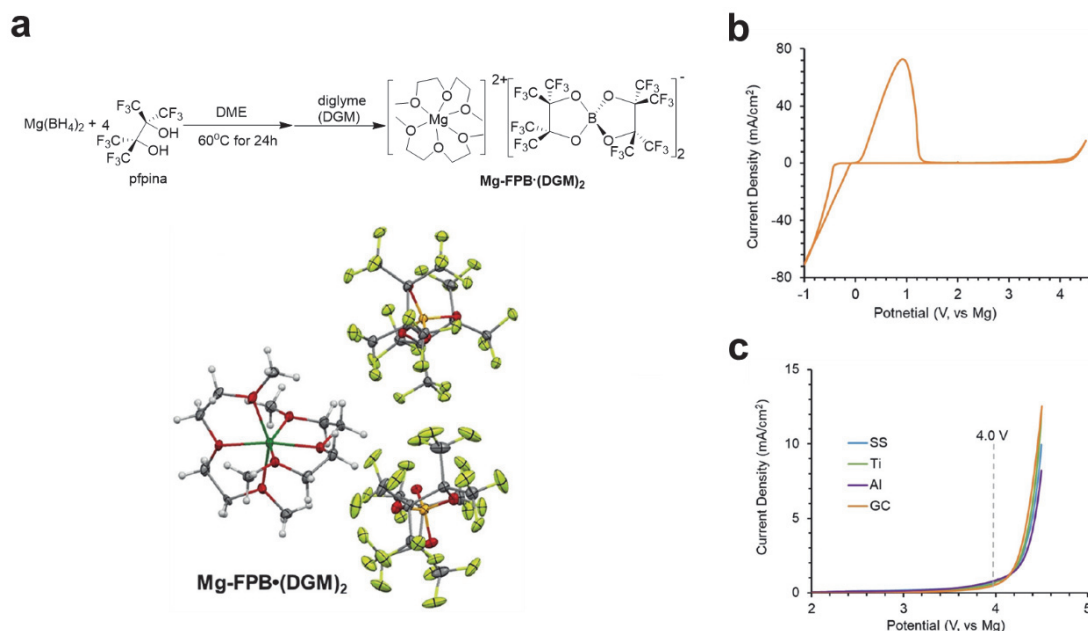


图 7 (a) $\text{Mg-FPB} \cdot (\text{DGM})_2$ 的合成路线和 X 射线晶体结构; (b) 以 DGM 为溶剂的 Mg-FPB 电解液的循环伏安曲线; (c) 以 DGM 为溶剂的 Mg-FPB 电解液的线性扫描伏安曲线(LSV) ^[63]

Figure 7 (a) Proposed formation mechanism and X-ray crystal structure of $\text{Mg-FPB} \cdot (\text{DGM})_2$; (b) CV curve of Mg-FPB electrolyte in DGM; (c) linear sweep voltammetry (LSV) curves of the Mg-FPB electrolyte in DGM ^[63]

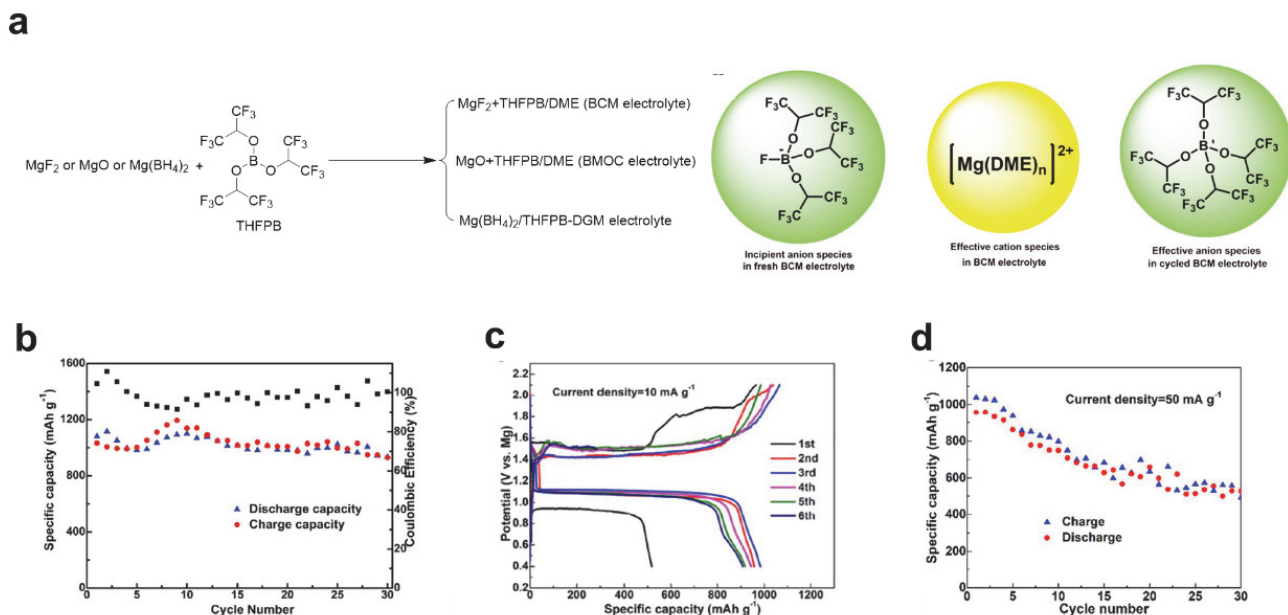


图8 (a) BCM, BMOC 和 Mg(BH₄)₂/THFPB-DGM 电解液的合成路线以及 BCM 电解液中的阴阳离子种类; (b) 0.05 A·g⁻¹ 电流条件下, BCM 电解液的 S/C 正极的循环稳定性^[64]; (c) BMOC 电解液的镁硫电池恒流充放电曲线^[65]; (d) 50 mA·g⁻¹ 电流条件下, Mg(BH₄)₂/THFPB-DGM 电解液的循环性能^[66]

Figure 8 (a) Proposed formation mechanism of BCM, BMOC and Mg(BH₄)₂/THFPB-DGM electrolyte and species in BCM electrolyte; (b) cycling stability of the S/C electrode with the BCM electrolyte at 0.05 A·g⁻¹ ^[64]; (c) galvanostatic charge/discharge profiles of Mg-S cell with BMOC electrolyte^[65]; (d) cycling performance of Mg-S cell with Mg(BH₄)₂/THFPB-DGM electrolyte at 50 mA·g⁻¹ ^[66]

3.2 双核镁阳离子电解质盐体系

基于六甲基二硅氮基团的非亲核特性, Muldoon 研究小组^[45]以四氢呋喃(THF)为溶剂,通过 HMDSMgCl 和 AlCl₃ 的路易斯酸碱反应,分离得到了第一个可用于镁硫电池的双核镁阳离子非亲核电解质盐配合物(图 9a),晶体结构解析证明配合物由配阴离子和配阳离子两部分所组成,其分子式为 [Mg₂(μ-Cl)₃·6THF][HMDSAICl₃],阳离子中的镁原子通过桥联三个氯和三个四氢呋喃氧形成六配位,构筑电活性双核镁阳离子结构单元,阴离子中的铝原子通过氯和氮四配位形成单核铝阴离子结构单元(图 9b)。线性扫描伏安法(LSV)测试结果表明重结晶后配制的电解液电化学窗口由 2.5 V 扩展到 3.3 V,库伦效率接近 100%(图 9c)。

基于 [Mg₂(μ-Cl)₃·6THF]⁺ 双核镁桥联三氯电活性阳离子的电解液,组装的 Mg/S 电池原型器件首次实现充放电循环, X 射线光电子能谱(XPS)分析证实了硫正极存在 S 与 MgS_x (1 < x < 8) 之间的电化学转化工作机理,首圈放电比容量可以达到 1200 mAh/g(图 9d),这一开创性的工作为可充镁硫电池非亲核电解质盐及其电解液的发展指明了方向。但由于采用了多硫物种溶解度高的 THF 溶剂,活性硫溶解穿梭严重,进而会造成硫正极的快速容量衰减以及负极恶化,最终致使镁硫电池器件循环稳定性比较差。

基于 Muldoon 小组的研究工作,2015 年, Fichtner

等^[49]进一步选用 (HMDS)₂Mg 替代 HMDSMgCl 作为镁源(图 10a),和 AlCl₃ 进行路易斯酸碱反应,通过合成方法优化、醚类溶剂筛选以及离子液体添加一系列策略,得到了性能更优的非亲核桥联氯双核镁阳离子镁硫电池电解液,电化学窗口可以提升到 3.3 V(图 10b),然而其电化学活性中心实质与 Muldoon 课题组报道的相同,仍然为 [Mg₂Cl₃]⁺。其中以四乙二醇二甲醚(tetraglyme)和离子液体 1-丁基-1-甲基哌啶双(三氟甲磺酰)亚胺盐 (PP14TFSI)为溶剂、S/CMK400PEG 为正极材料的镁硫电池的第一放电电压平台可以达到 1.65 V 左右(理论值 1.7 V),首放容量为 800 mAh/g,循环寿命提高至 20 圈(图 10c)。该工作首次启示人们醚类和离子液体双溶剂的组合优化有利于镁硫电池电解液及其器件性能的提升。

基于非亲核铝镁盐 [Mg₂(μ-Cl)₃·6THF][HMDSAICl₃] 为电解质的电解液体系,研究者们进一步通过不断地探索和努力去改善提高镁硫电池性能,主要集中在硫正极、电解液添加剂、集流体等方面^[70-73]。其中电解液添加剂的改善效果尤为显著而备受关注。

2019 年,如图 11a 所示, Zhao 等^[74]使用 Mg[N(C₃H₇)₂]₂ 代替 Mg(HMDS)₂ 和 HMDSMgCl,与 AlCl₃ 反应获得了一种新的非亲核镁铝盐 [Mg₂(μ-Cl)₂·6THF][AlCl₄]₂,阳离子中的一个镁原子通过桥联二个氯和四氢呋喃氧形成五配位,构筑电活性双

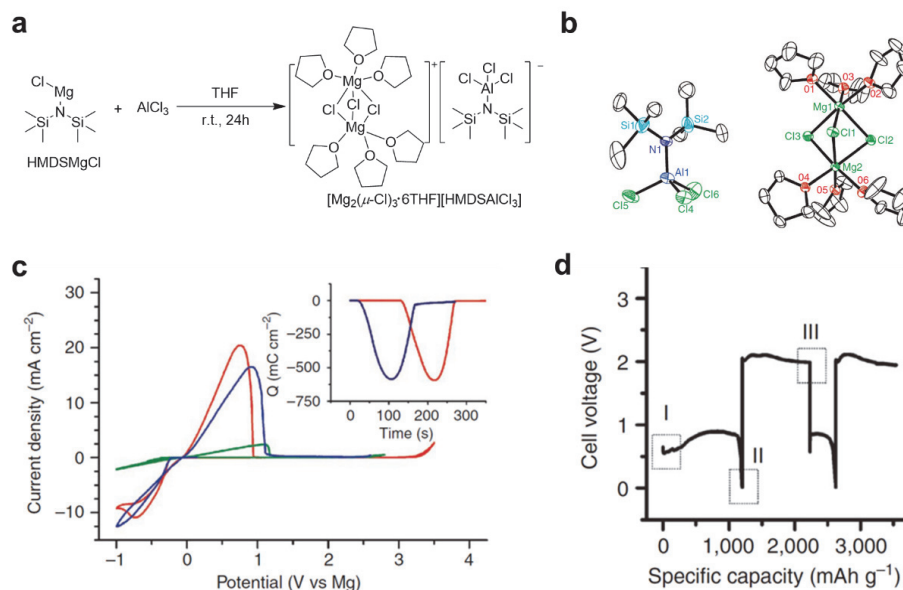


图 9 (a) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ 的路易斯酸碱反应合成路线; (b) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ 的晶体结构; (c) HMDSMgCl (绿色), HMDSMgCl/ AlCl_3 (蓝色) 和 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ (红色) 电解液的循环伏安曲线; (d) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ 电解液镁硫电池充放电曲线^[45]

Figure 9 (a) Synthetic route to $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ via Lewis acid-base reaction; (b) X-ray crystal structure of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$; (c) CV of HMDSMgCl (green), HMDSMgCl/ AlCl_3 (blue) and $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ electrolyte (red); (d) discharge and charge of Mg/S cell for $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{HMDSAICl}_3]$ electrolyte^[45]

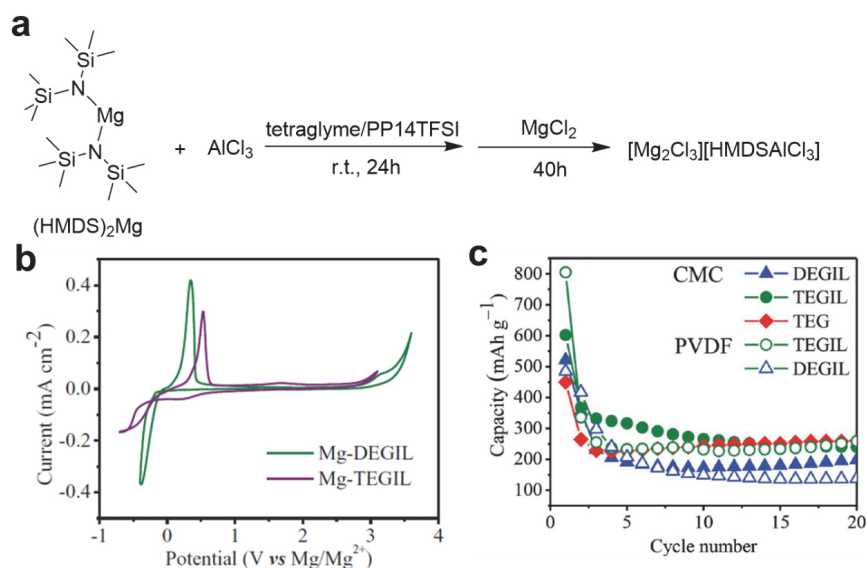


图 10 (a) $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$ 的合成路线; (b) $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$ 电解液的循环伏安曲线; (c) $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$ 电解液的 S/CMK400PEG 为正极的镁硫电池循环性能^[49]

Figure 10 (a) Synthetic route to $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$; (b) CV of $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$ electrolyte; (c) cycling performance of S/CMK400PEG cathode for $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HMDSAICl}_3]$ electrolytes^[49]

核镁阳离子结构单元, 阴离子中的铝原子通过和氯四配位形成单核铝阴离子结构单元(图 11b). 该电解液在不锈钢电极上表现高的阳极稳定性(2.65 V vs. Mg/Mg^{2+}), 低的过电势和高的库伦效率(图 11c). 通过氯化锂电解液添加剂优化, 镁硫电池性能显著提高, 循环 30 圈后, 容量仍然可以保持在 540 mAh/g(图 11d).

最近, Bi 等^[75]通过氯化镁、三氯化铝和镁粉在乙二醇二甲醚(DME)和离子液体 1-丁基-1-甲基哌啶双(三氟

甲磺酰)亚胺盐(Pyr14TFSI)溶剂中反应(图 12a), 获得电活性分子为 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ 的电解液, 阳离子中的一个镁原子通过桥联二个氯和乙二醇二甲醚氧形成六配位, 构筑电活性双核镁阳离子结构单元, 该电解液表现出高的阳极稳定性和低的镁沉积溶解极化(图 12b 和图 12c), 通过 DME 和离子液体 Pyr14TFSI 双溶剂的组合优化, 可以有效地抑制硫正极的穿梭效应, 镁硫电池器件的循环稳定性有很大的提升(图 12d).

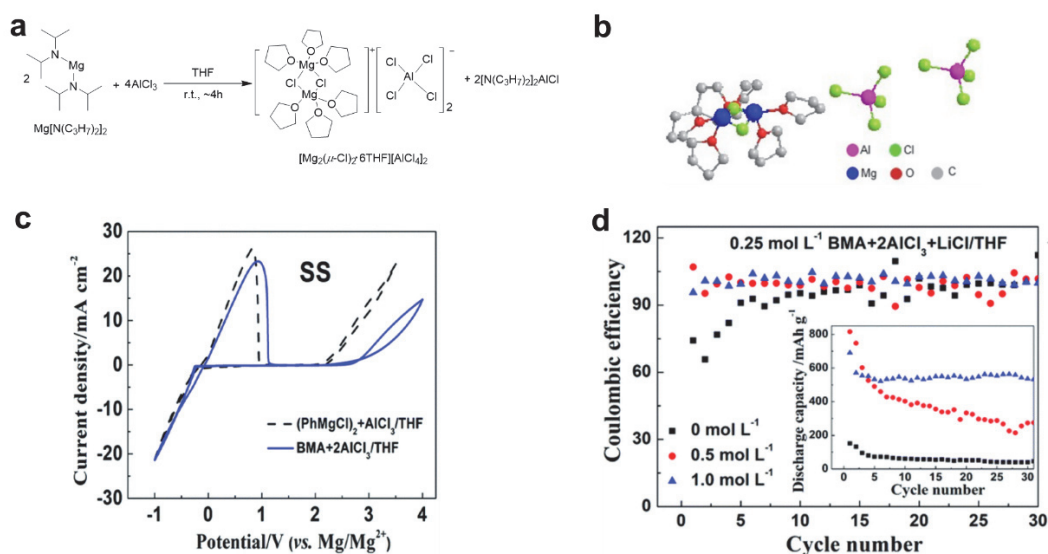


图 11 (a) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ 的合成路线; (b) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ 的晶体结构; (c) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的循环伏安曲线; (d) 氯化锂添加的 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的镁硫电池性能^[74]

Figure 11 (a) Synthetic route to $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$; (b) X-ray crystal structure of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$; (c) CV of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ electrolyte; (d) electrochemical performance of the Mg/S battery with LiCl additive in the electrolyte of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$ ^[74]

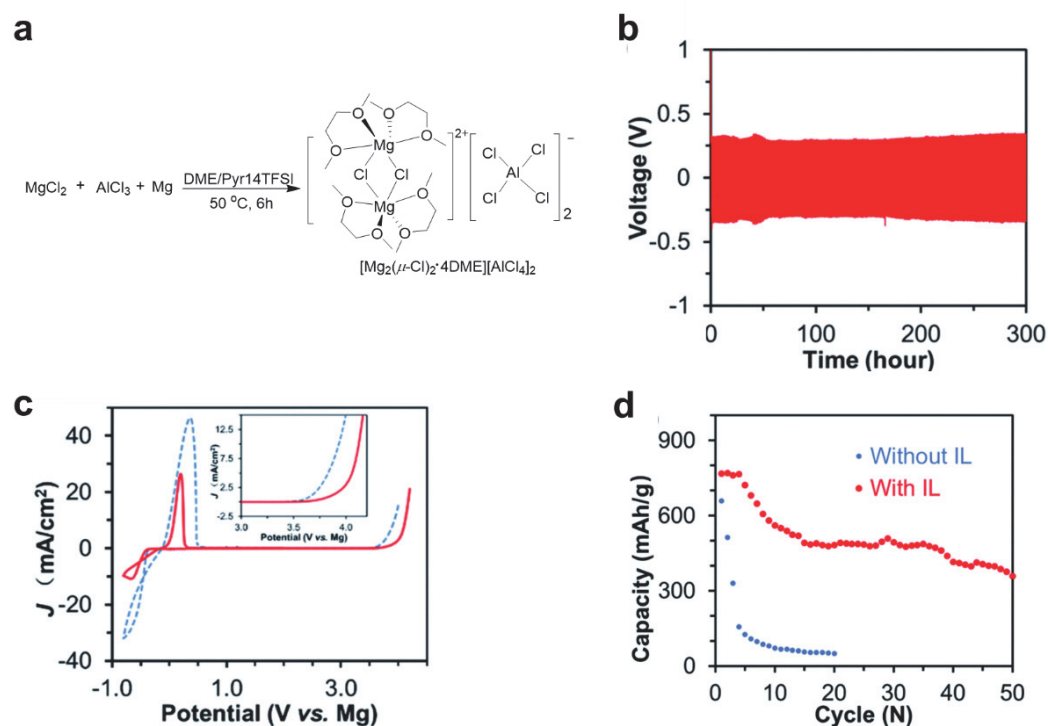


图 12 (a) DME/Pyr14TFSI 溶剂条件下 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ 的合成路线; (b) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的恒流充放电曲线; (c) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的循环伏安曲线; (d) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ 电解液的镁硫电池电化学性能^[75]

Figure 12 (a) Synthetic route to $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ in DME/Pyr14TFSI; (b) galvanostatic cycling voltage profiles of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ in DME/Pyr14TFSI; (c) CV of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ in DME/Pyr14TFSI; (d) electrochemical performance of the Mg/S battery with the electrolyte of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2\cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$ in DME/Pyr14TFSI^[75]

实际上, 对于非亲核铝镁盐电解液, 由于 Al^- (-1.66 V vs. SHE) 比 Mg (-2.37 V vs. SHE) 具有更高的还原电位, 往往会存在镁铝共沉积现象, 进而会影响镁负极沉积溶解效率. 因此, 为了避免镁铝共电沉积, Sa

等^[76]基于 Cl^- 容易与 Mg^{2+} 配位结合形成电活性阳离子物种这个策略, 以 THF 为溶剂, 通过 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 和 MgCl_2 反应发展了一类不含 Al^{3+} 的镁电解液体系(图 13a). X 射线单晶衍射结构分析表明电活性阳离子中心

仍然是 $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$, 阴离子为 TFSI^- (图 13b), 整个电解质分子中不含铝元素. 在 Sa 等的研究基础上, Gao 等^[77]进一步通过溶剂和电解质盐浓度优化研究了 $\text{MgTFSI}_2/\text{MgCl}_2/\text{DME}$ 电解液体系的镁硫电池性能. 如图 13c 和 13d 所示, 高浓度的电解液可以有效抑制多硫物种的溶解穿梭, 从而使镁硫电池循环性能得到大幅提高.

3.3 多核镁阳离子电解质盐体系

如图 14a 所示, Cui 等^[78]通过 THFPB、 MgCl_2 和 Mg 粉在 DME 中的简单原位反应合成得到了一种非亲核多核镁硫电池电解液(OMBB 电解液), 单晶 X 射线衍射证实 OMBB 电解液的阳离子部分为四核镁阳离子 $[\text{Mg}_4\text{Cl}_6(\text{DME})_6]^{2+}$, 其中两个镁原子通过桥联四个氯和 DME 氧形成六配位、另外两个镁原子通过桥联两个氯

和 DME 氧形成六配位, 构筑电活性四核镁阳离子结构单元, 阴离子为对负极金属镁相对稳定的四氟异丙基硼酸阴离子 $[\text{B}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]^-$. 该电解液表现出优异的电化学性能, 沉积溶解电流密度高达 $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 离子电导率为 $5.58 \text{ mS}/\text{cm}$, 库伦效率超过 98%. 基于 OMBB 电解液的镁硫电池在 $160 \text{ mA}/\text{g}$ 电流密度下, 放电容量可高达 $1247 \text{ mAh}/\text{g}$, 循环 100 圈后比容量仍然高于 $1000 \text{ mAh}/\text{g}$, 没有明显的容量衰减(图 14b).

4 其它镁硫电池电解液体系

Wang 等^[79]首次将亲核 $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ (APC) 电解液添加氯化锂用于镁硫电池, 结合铜集流体的 S@MC 正极首放容量可以达到 $979 \text{ mAh}/\text{g}$, 0.1C 循环 200 圈后仍有 $368.8 \text{ mAh}/\text{g}$ 的容量保持, 表现很好的硫

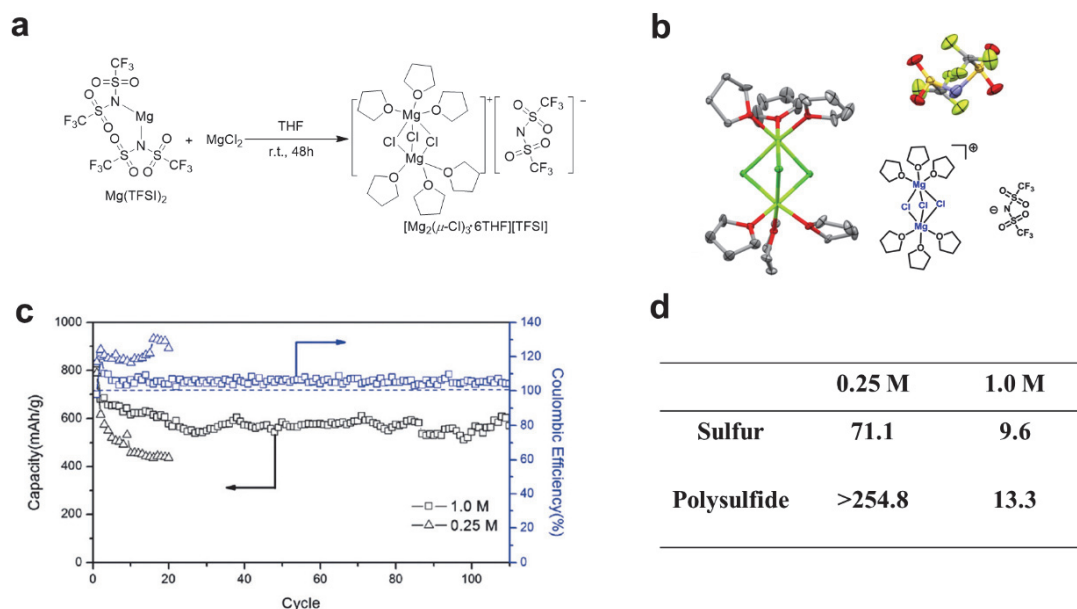


图 13 (a) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{TFSI}]$ 的合成路线; (b) $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{TFSI}]$ 的 X 射线晶体结构^[76]; (c) $\text{MgTFSI}_2/\text{MgCl}_2/\text{DME}$ 电解液的镁硫电池电化学性能; (d) $\text{MgTFSI}_2/\text{MgCl}_2/\text{DME}$ 电解液中硫和多硫化物的溶解性^[77]

Figure 13 (a) Synthetic route to $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{TFSI}]$; (b) X-ray crystal structure of $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}][\text{TFSI}]$ ^[76]; (c) electrochemical performance of the Mg/S battery with $\text{MgTFSI}_2/\text{MgCl}_2/\text{DME}$ electrolyte; (d) solubility of sulfur and polysulfide in the $\text{MgTFSI}_2/\text{MgCl}_2/\text{DME}$ electrolyte^[77]

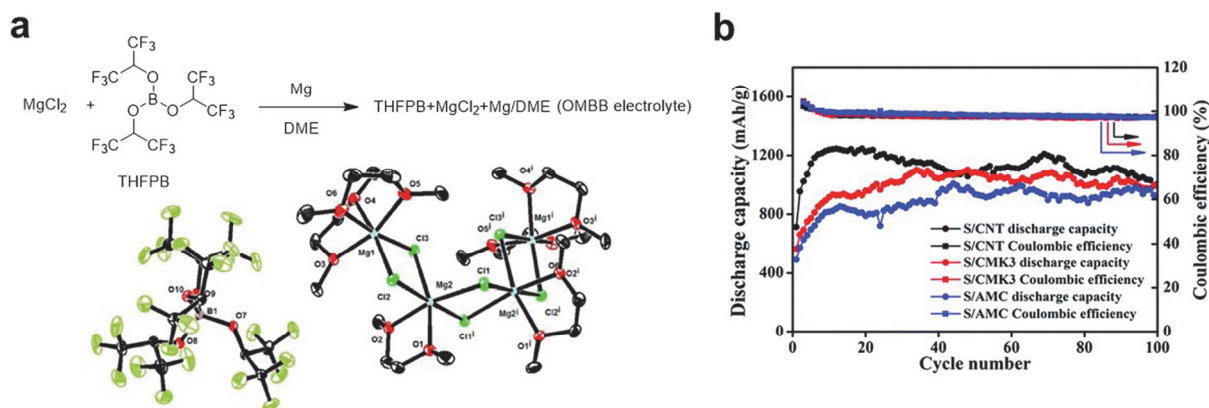


图 14 (a) OMBB 电解质的合成路线和 X 射线晶体结构; (b) OMBB 电解液的镁硫电池循环稳定性^[78]

Figure 14 (a) Proposed formation mechanism and X-ray crystal structure of OMBB electrolyte; (b) cycling stability of different S/C electrode with the OMBB electrolyte^[78]

的利用率和循环稳定性. 针对电解液中铝的共沉积问题, 我们课题组^[80]使用 YCl_3 代替 AlCl_3 , 发展了一类新型 Y-基镁硫电池电解液($\text{MgCl}_2/\text{YCl}_3\text{-DG/IL}$), 在 0.5 mA/cm^2 电流密度下镁沉积溶解过电势仅 0.11 V , 库伦效率高达 98.7% . 以 MgS_8 /石墨烯/碳纳米管为正极的 Mg/S 电池 50 圈充放电后仍保持接近 1000 mAh/g 的高比容量. 最近, Muthuraj 等^[81]使用以 TEGDME 为溶剂的 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2/\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{MgS}_x$ 体系的镁硫电池的 electrochemical 性能, 研究发现 CC@PANI@MgS_x 溶液正极初始容量为 514 mAh/g , 循环 25 圈, 仍可以保持有 428 mAh/g 的容量.

综上所述, 镁硫电池电解液的发展很大程度上得益于非亲核镁电解质盐的发展, 表 1 汇总了典型的非亲核镁硫电池电解液性能参数, 单核、双核、多核镁硫电池电解液具有各自独特的电解质盐结构和性能. 双核镁硫电池电解液是最早被发现可以应用于镁硫电池, 主要得益于 HMDS^- 的非亲核特性以及阴离子 $[\text{HMDSAICl}_3]^-$ 低的 HOMO 能级和相对高的 LUMO 能级^[82], 从而保证

了该类电解液好的阳极稳定性以及与正极硫、负极镁好的兼容性, 但其阳离子部分体积较大并且含有氯元素, 从而限制了其镁传输以及镁溶解沉积性能, 氯元素的腐蚀性能^[58]也不利于镁硫电池的 electrochemical 性能. 单核镁硫电池电解液的阳离子部分不含氯元素, 通常为配位溶剂, 有效避免了阳离子部分氯元素的腐蚀问题, 但优化配位溶剂时需要考虑脱溶剂能的影响; 从单核镁硫电池铝镁电解液发展到单核镁硫电池硼镁电解液, electrochemical 窗口相比双核镁硫电池电解液有大幅提高, 并且单核镁硫电池硼镁电解液的阳离子和阴离子不含氯元素, 对电极不产生腐蚀, 从而使电解液以及镁硫电池的 electrochemical 性能有了很大的提高, 但目前该类电解液的制备成本比较高. 多核镁硫电池电解液和其它镁硫电池电解液也被发展并成功应用于镁硫电池, 但是总体来说普适性的高性能镁硫电池电解液仍然缺乏, 需要更多的投入和研究. 未来, 发展原料易得、合成方法简单、成本低廉、性能优异的镁硫电池电解液仍然是镁电池领域的研究重点.

表 1 非亲核镁硫电池电解液性能比较

Table 1 Comparison of non-nucleophilic magnesium sulfur battery electrolytes

Non-nucleophilic magnesium sulfur battery electrolytes	Oxidative stability/V	Coulombic efficiency	Sulfur cathode	Mg-S battery capacity/(mAh/g)@current rate/(mA/g) (cycle)	Ref.
$[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2$	2.5	100%	S/N-doped graphene (mechanic mixing)	40@17 (20th)	[53]
$[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{AlCl}_4]_2 + \text{LiCl}$	3.6	98%	NG-NCNT@NC S@S (melt-diffusion)	300@670 (500th)	[54]
$[\text{Mg}(\text{DG})_2][\text{HMDSAICl}_3]_2$	3.5	100%	S/C/Graphene/C NT (mechanic mixing)	400@83 (100th)	[55]
MgCl-FTGB	4.8	100%	NG-NCNT@NC S@S (melt-diffusion)	1100@167 (50th)	[56]
$[\text{Mg}(\text{DME})_3][\text{B}(\text{hfp})_4]_2$	4.5	100%	ACCS (melt-diffusion)	200@167 (100th)	[61]
Mononuclear electrolytes					
BCM	3.5	99%	S/C (melt-diffusion)	934@50 (30th)	[64]
BMOc	4.2	—	S/C (melt-diffusion)	1133@10 (10th)	[65]
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THFPB-DGM}$	2.8	99%	S/C (melt-diffusion)	526@50 (30th)	[66]
$\text{Mg}(\text{TFSI})_2$	3.4	96%	CMK-3/S (melt-diffusion)	200@34 (4th)	[67]
$\text{Mg}[\text{BH}_4]_2 + \text{Li}[\text{BH}_4]$	—	—	SPAN (high-temperature reaction)	800@833 (300th)	[68]
Binuclear electrolytes					
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{HMDSAICl}_3] (\text{HMDSMgCl} + \text{AlCl}_3)$	3.3	100%	S/C (mechanic mixing)	394@83 (2nd)	[45]
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3][\text{HMDSAICl}_3] (\text{Mg}(\text{HMDS})_2 + \text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2)$	3.2	98%	S/CMK (melt-diffusion)	260@20 (20th)	[49]

续表

Non-nucleophilic magnesium sulfur battery electrolytes	Oxidative stability/V	Coulombic efficiency	Sulfur cathode	Mg-S battery capacity/(mAh/g)/current rate/(mA/g) (cycle)	Ref.
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 6\text{THF}][\text{AlCl}_4]_2$	2.6	97%	S@MC (melt-diffusion)	400@67 (100th)	[74]
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 4\text{DME}][\text{AlCl}_4]_2$	3.7	100%	CMK/S (melt-diffusion)	360@100 (50th)	[75]
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2 \cdot 6\text{THF}][\text{TFSI}]$	3.0	93%	ACC/S (melt-diffusion)	600@100 (100th)	[77]
Multinuclear electrolyte $[\text{Mg}_4\text{Cl}_6(\text{DME})_6] \cdot [\text{B}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]_2$	3.3	98%	S/C (melt-diffusion)	1000@160 (100th)	[78]
Other electrolytes $(\text{PhMgCl})_2 + \text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$	—	—	S@MC (melt-diffusion)	400@167 (200th)	[79]
$\text{MgCl}_2 + \text{YCl}_3$	3.0	98%	$\text{MgS}_8/\text{G-CNT}$	1000@80 (50th)	[80]

5 总结与展望

镁硫电池具有能量密度高、成本低、安全绿色等优势,是极具前景的电池储能新体系之一.但由于缺乏能够有效进行可逆沉积-溶出金属镁、电导率高、电化学窗口宽并与活性物质硫兼容性好的高效镁硫电池电解液,实际镁硫电池性能远远低于理论值,并且容量衰减快,循环寿命差,严重阻碍了镁硫电池的研发进程.近年来,非亲核镁电解质盐尤其单核镁阳离子电解质盐及其电解液的开发有力地推动了可充镁硫电池的研究和发展.

本文从非亲核镁电解质盐制备、阳离子结构和电化学性能系统地综述了非亲核镁硫电池电解液的研究进展.从上述的工作可以看到,镁电解质盐的非亲核属性以及分子结构非常重要,非亲核属性决定了与硫正极是否兼容,分子结构直接影响镁电解质盐的浓度、离子电导率以及镁离子沉积溶解性能,尤其阴离子结构 HOMO 能级对于镁电电解液的电化学窗口有较大影响,并且阴离子与负极金属镁和集流体兼容性对镁电池性能影响很大,因此,设计开发同时具有结构简单、溶解度大、合成成本低廉、化学电化学稳定、阴离子结构合理、无腐蚀性、电性能优异的非亲核镁电解质盐分子结构仍然是未来镁硫电池电解液的关键挑战,亟需广泛的关注、持续研究和突破.另外,溶剂、电解液添加剂等组分都会改变电解液的溶剂化结构以及镁金属负极表面固体电解质界面(SEI)膜的成分和性质,进而影响镁离子的扩散、脱溶剂化和电沉积,最终影响镁硫电池的性能.因此,了解电解液的溶剂化结构、镁离子的扩散行为和脱溶剂化过程、电解液/镁金属负极界面 SEI 膜的演化过程和机理、镁物种以及正极硫物种可逆演化机制至关重要.但是,现广泛采用的 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)等非原位表征手段易造成样品

破坏,不能实时准确获得 SEI 膜演变、物种演化真实信息.因此,发展原位的、非破坏性的、更精细的表征手段进行深入基础理论研究是未来重要的研究方向之一,有助于设计性能更好的镁硫电池电解液体系.此外,目前关于镁硫电池电解液溶剂化结构的变化过程、镁离子的扩散行为以及脱溶剂的动力学过程的研究还很欠缺,通过实验结合理论计算研究镁硫电池电解液的电化学反应行为以及镁硫电池的充放电行为也非常重要,这将为设计高效镁硫电池电解液和实用化的镁硫电池提供理论基础和重要参考.

通过对非亲核电解质盐以及其电解液组分和电极材料的合理调控,非亲核镁硫电池电解液的性能必将进一步提高,镁硫电池的实用化进程也必将加快,相信随着镁硫电池的成功研发,镁硫电池一定会成为下一代高性能动力电池和储能电池广泛地应用于新能源领域.

作者简介



李宛飞,苏州科技大学副教授,硕士生导师.承担国家自然科学基金2项,曾参与国家自然科学基金重点项目、中国科学院国际合作局对外合作重点项目、国家重点研发计划新能源汽车重点专项项目、省市级科研项目以及企业横向合作项目10余项.已在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Nano Lett.*, *J. Mater. Chem. A* 等学术期刊发表文章60余篇,获授权发明专利18项.

主要研究方向为功能纳米材料合成及结构表征、新型电化学能源存储器件研究等。



李鑫, 硕士研究生。本科毕业于河南师范大学化学化工学院, 2019 年起于苏州科技大学材料科学与工程学院攻读材料科学硕士学位。主要研究方向为镁离子电池材料和电解液。



范海燕, 理学博士, 2020 年毕业于中国科学技术大学, 现为清华大学博士后。主要研究方向为可充镁二次电池电解液的设计合成和性能调控。



肖建华, 博士研究生。本科毕业于湖南大学物理与微电子科学学院, 2018 年起于清华大学物理系攻读物理学博士学位。主要研究方向为新型镁电池电解液的设计合成和性能优化。



刘波, 博士生导师, 研究员。主持国家纳米重大科学研究计划(973)项目、国家 863 计划重点项目子课题、国家 863 计划目标导向类项目、上海市和江苏省等科研项目 19 项; 发表 SCI 论文 220 篇、授权发明专利 123 项。主要研究方向为纳米光电材料与器件(信息存储材料与器件、新能源材料与器件、传感器材料与器件)。



张跃钢, 清华大学物理系长聘教授, 博士生导师。先后在 Science、JACS、Angew. Chem. Int. Ed.、Nano Lett. 等国际期刊发表论文 160 余篇, 获得授权专利 30 余项。主要研究方向为纳米材料合成与表征、纳米器件制造与测试、能源存储器件研究及原位测试技术等。

References

- [1] Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature*, **2008**, *451*, 652.
- [2] Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 14.
- [3] Larcher, D.; Tarascon, J. M. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19.
- [4] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, *334*, 928.
- [5] Soloveichik, G. L. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 503.
- [6] Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691.
- [7] Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167.
- [8] Erickson, E. M.; Ghanty, C.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3313.
- [9] Croguennec, L.; Palacin, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3140.
- [10] Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28.
- [11] Cheng, F. Y.; Liang, J.; Tao, Z. L.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1695.
- [12] Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243.
- [13] Xia, L.; Yu, L. P.; Hu, D.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 1183 (in Chinese). (夏兰, 余林颇, 胡笛, 陈政, 化学学报, **2017**, *75*, 1183.)
- [14] Deng, B. W.; Sun, D. M.; Wan, Q.; Wang, H.; Chen, T.; Li, X.; Qu, M. Z.; Peng, G. C. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 259 (in Chinese). (邓邦为, 孙大明, 万琦, 王昊, 陈滔, 李璇, 瞿美臻, 彭工厂, 化学学报, **2018**, *76*, 259.)
- [15] Qiu, H. Y.; Zhao, J. W.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 749 (in Chinese). (邱华玉, 赵井文, 周新红, 崔光磊, 化学学报, **2018**, *76*, 749.)
- [16] Li, Z.; Wang, Z.; Ban, L. Q.; Wang, J. T.; Lu, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1115 (in Chinese). (李钊, 王忠, 班丽卿, 王建涛, 卢世刚, 化学学报, **2019**, *77*, 1115.)
- [17] Yu, Z.; Zhang, J. J.; Liu, T. T.; Tang, B.; Yang, X. Y.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 114 (in Chinese). (于喆, 张建军, 刘亭亭, 唐彝, 杨晓燕, 周新红, 崔光磊, 化学学报, **2020**, *78*, 114.)
- [18] Yang, Y.; Zheng, G.; Cui, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018.
- [19] Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Gregory, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11683.
- [20] Lin, M. C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D. Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B. J.; Dai, H. *Nature* **2015**, *520*, 325.
- [21] Yin, Y. X.; Xin, S.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186.
- [22] Manthiram, A.; Chung, S.-H.; Zu, C. X. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980.
- [23] Liu, M. N.; Ye, F. M.; Li, W. F.; Li, H. F.; Zhang, Y. G. *Nano Res.* **2016**, *9*, 94.
- [24] Pope, M. A.; Aksay, I. A. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500124.
- [25] Zhang, S.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500117.
- [26] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19.
- [27] Song, M.; Tan, H.; Chao, D. L.; Fan, H. J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802564.
- [28] Ponrouch, A.; Bitenc, J.; Dominko, R.; Lindahl, N.; Johansson, P.; Palacin, M. R. *Energy Storage Mater.* **2019**, *20*, 253.
- [29] Sui, Y. M.; Liu, C. F.; Masse, R. C.; Neale, Z. G.; Atif, M.; Alsalmi, M.; Cao, G. Z. *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 1.

- [30] Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich, M.; Levi, E. *Nature* **2000**, *407*, 724.
- [31] Yoo, H. D.; Shterenberg, I.; Gofer, Y.; Gershinsky, G.; Pour, N.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2265.
- [32] Zhang, Z. H.; Dong, S. M.; Cui, Z. L.; Du, A. B.; Li, G. C.; Cui, G. L. *Small Methods* **2018**, *2*, 1800020.
- [33] Kong, L.; Yan, C.; Huang, J. Q.; Zhao, M. Q.; Titirici, M. M.; Xiang, R.; Zhang, Q. *Energy Environ. Mater.* **2018**, *1*, 100.
- [34] Wang, P. W.; Buchmeiser, M. R. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1905248.
- [35] Pan, Y. D.; Li, S. L.; Yin, M. M.; Li, J. Y. *Energy Technol.* **2019**, *7*, 1900164.
- [36] Yu, X. W.; Manthiram, A. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2004084.
- [37] Guo, Z. Q.; Zhao, S. Q.; Li, T. X.; Su, D. W.; Guo, S. J.; Wang, G. X. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903591.
- [38] Rashad, M.; Asif, M.; Ali, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *415*, 213312.
- [39] Liang, Y. L.; Dong, H.; Aurbach, D.; Yao, Y. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 646.
- [40] Aurbach, D.; Weissman, I.; Gofer, Y.; Levi, E. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *3*, 61.
- [41] Lu, Z.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *466*, 203.
- [42] Liebenow, C. J. *Appl. Chem.* **1997**, *27*, 221.
- [43] Aurbach, D.; Moshkovich, M.; Schechter, A.; Turgeman, R. *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, *3*, 31.
- [44] Liebenow, C.; Yang, Z.; Lobitz, P. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 641.
- [45] Kim, H. S.; Arthur, T. S.; Allred, G. D.; Zajicek, J.; Newman, J. G.; Rodnyansky, A. E.; Oliver, A. G.; Boggess, W. C.; Muldoon, J. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 427.
- [46] Li, Y. Q.; Zuo, P. J.; Li, R. N.; Ma, Y. L.; Yin, G. P. *Prog. Chem.* **2017**, *29*, 553 (in Chinese). (李亚琦, 左朋建, 李睿楠, 马玉林, 尹鹤平, 化学进展, **2017**, *29*, 553.)
- [47] Xiao, J. H.; Zhao, Y. X.; Fan, H. Y.; Yuan, H.; Zhang, Y. G. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2020**, *48*, 963 (in Chinese). (肖建华, 赵宇星, 范海燕, 原华, 张跃钢, 硅酸盐学报, **2020**, *48*, 963.)
- [48] Li, W. F.; Liu, M. N.; Wang, J.; Zhang, Y. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2017**, *33*, 165 (in Chinese). (李宛飞, 刘美男, 王健, 张跃钢, 物理化学学报, **2017**, *33*, 165.)
- [49] Zhao-Karger, Z.; Zhao, X.; Wang, D.; Diemant, T.; Behm, R. J.; Fichtner, M. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401155.
- [50] Yu, X.; Manthiram, A. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 431.
- [51] Gao, T.; Ji, X.; Hou, S.; Fan, X. L.; Li, X. G.; Yang, C. Y.; Han, F. D.; Wang, F.; Jiang, J. J.; Xu, K.; Wang, C. S. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704313.
- [52] Xu, Y.; Ye, Y. F.; Zhao, S. Y.; Feng, J.; Li, J.; Chen, H.; Yang, A. K.; Shi, F. F.; Jia, L. J.; Wu, Y.; Yu, X. Y.; Glans-Suzuki, P.; Cui, Y.; Guo, J. H.; Zhang, Y. G. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 2928.
- [53] Li, W.; Cheng, S.; Wang, J.; Qiu, Y.; Zheng, Z.; Lin, H.; Nanda, S.; Ma, Q.; Xu, Y.; Ye, F.; Liu, M.; Zhou, L.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6406.
- [54] Fan, H. Y.; Zheng, Z. Z.; Zhao, L. J.; Li, W. F.; Wang, J.; Dai, M. M.; Zhao, Y. X.; Xiao, J. H.; Wang, G.; Ding, X. Y.; Xiao, H.; Li, J.; Wu, Y.; Zhang, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909370.
- [55] Xu, Y.; Li, W. F.; Zhou, G. M.; Pan, Z. H.; Zhang, Y. G. *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 253.
- [56] Fan, H. Y.; Zhao, Y. X.; Xiao, J. H.; Zhang, J. F.; Wang, M.; Zhang, Y. G. *Nano Res.* **2020**, *13*, 2749.
- [57] Attias, R.; Salama, M.; Hirsch, B.; Goffer, Y.; Aurbach, D. *Joule* **2019**, *3*, 27.
- [58] Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Oliver, A. G.; Zajicek, J.; Allred, G. D.; Boggess, W. C. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 482.
- [59] Ha, J. H.; Cho, J. H.; Kim, J. H.; Cho, B. W.; Oh, S. H. *J. Power Sources* **2017**, *355*, 90.
- [60] Zhao-Karger, Z.; Bardaji, M. E. G.; Fuhr, O.; Fichtner, M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10815.
- [61] Zhao-Karger, Z.; Liu, R. Y.; Dai, W. X.; Li, Z. Y.; Diemant, T.; Vinayan, B. P.; Minella, C. B.; Yu, X. W.; Manthiram, A.; Behm, R. J.; Ruben, M.; Fichtner, M. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2005.
- [62] Parambath, V. B.; Zhao-Karger, Z.; Diemant, T.; Jackle, M.; Li, Z. Y.; Scherer, T.; Gross, A.; Behm, R. J.; Fichtner, M. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 22998.
- [63] Luo, J.; Bi, Y. J.; Zhang, L. P.; Zhang, X. Y.; Liu, T. B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6967.
- [64] Zhang, Z. H.; Cui, Z. L.; Qiao, L. X.; Guan, J.; Xu, H. M.; Wang, X. G.; Hu, P.; Du, H. P.; Li, S. Z.; Zhou, X. H.; Dong, S. M.; Liu, Z. H.; Cui, G. L.; Chen, L. Q. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602055.
- [65] Xu, H. M.; Zhang, Z. H.; Cui, Z. L.; Du, A. B.; Lu, C. L.; Dong, S. M.; Ma, J.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Electrochem. Commun.* **2017**, *83*, 72.
- [66] Xu, H. M.; Zhang, Z. H.; Li, J. J.; Qiao, L. X.; Lu, C. L.; Tang, K.; Dong, S. M.; Ma, J.; Liu, Y. J.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 23757.
- [67] Ha, S. Y.; Lee, Y. W.; Woo, S. W.; Koo, B.; Kim, J. S.; Cho, J.; Lee, K. T.; Choi, N. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4063.
- [68] Wang, P. W.; Truck, J.; Niesen, S.; Kappler, J.; Kuster, K.; Starke, U.; Ziegler, F.; Hintennach, A.; Buchmeiser, M. R. *Batteries & Supercaps* **2020**, *3*, 1239.
- [69] Mohtadi, O. R.; Matsui, M.; Arthur, T. S.; Hwang, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9780.
- [70] Vinayan, B. P.; Zhao-Karger, Z.; Diemant, T.; Chakravadhanula, V. S. K.; Schwarzbürger, N. I.; Cambaz, M. A.; Behm, R. J.; Kubel, C.; Fichtner, M. *Nanoscale* **2016**, *8*, 3296.
- [71] Gao, T.; Noked, M.; Pearce, A. J.; Gillette, E.; Fan, X.; Zhu, Y.; Luo, C.; Suo, L.; Schroeder, M. A.; Xu, K.; Lee, S. B.; Rubloff, G. W.; Wang, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12388.
- [72] Zhou, X. J.; Tian, J.; Hu, J. L.; Li, C. L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704166.
- [73] Muthuraj, D.; Ghosh, A.; Kumar, A.; Mitra, S. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 684.
- [74] Zhao, X. H.; Yang, Y. Y.; NuLi, Y. N.; Li, D. Y.; Wang, Y. R.; Xiang, X. L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6086.
- [75] Bi, Y. J.; He, S. J.; Fan, C. B.; Luo, J.; Yuan, B.; Liu, T. L. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12301.
- [76] Sa, N. Y.; Pan, B. F.; Saha-Shah, A.; Hubaud, A. A.; Vaughey, J. T.; Baker, L. A.; Liao, C.; Burrell, A. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16002.
- [77] Gao, T.; Hou, S.; Wang, F.; Ma, Z. H.; Li, X. G.; Xu, K.; Wang, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13526.
- [78] Du, A. B.; Zhang, Z. H.; Qu, H. T.; Cui, Z. L.; Qiao, L. X.; Wang, L. L.; Chai, J. C.; Lu, T.; Dong, S. M.; Dong, T. T.; Xu, H. M.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2616.
- [79] Wang, W. Q.; Yuan, H. C.; Nuli, Y.; Zhou, J. J.; Yang, J.; Wang, J. L. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26764.
- [80] Xu, Y.; Zhou, G. M.; Zhao, S. Y.; Li, W. F.; Shi, F. F.; Li, J.; Feng, J.; Zhao, Y. X.; Wu, Y.; Guo, J. H.; Cui, Y.; Zhang, Y. G. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1800981.
- [81] Muthuraj, D.; Pandey, M.; Krishna, M.; Ghosh, A.; Sen, R.; Johari, P.; Mitra, S. *J. Power Sources* **2021**, *486*, 229326.
- [82] Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Oliver, A. G.; Sugimoto, T.; Matsui, M.; Kim, H. S.; Allred, G. D.; Zajicek, J.; Kotani, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5941.

(Cheng, B.)