

有机电极材料在非水系金属镁二次电池中的研究进展

薛晓兰^a 张洋^a 石美瑜^a 李天琳^a 黄天龙^a

戚继球^a 委福祥^a 隋艳伟^{*,a} 金钟^{*,b}

(^a 中国矿业大学 材料与物理学院 徐州 221116)

(^b 南京大学 化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 高性能高分子材料与技术教育部重点实验室

江苏省先进有机材料重点实验室 南京 210023)

摘要 由于镁资源储量丰富、成本低廉,且金属镁具有理论体积比容量高(3833 mAh/cm³),沉积/溶解过程中不易形成枝晶等优点,金属镁二次电池受到了研究者的广泛关注。然而, Mg²⁺较大的极性导致其在多数锂离子电池正极材料中无法实现可逆脱嵌。主流无机电极材料普遍存在只能在较小电流密度下循环、动力学缓慢、制备工艺复杂等问题。相较而言,有机电极材料具有理论比容量高、结构多样易调控、资源丰富、环境友好、受离子半径和电荷影响小等优点,被认为是一种有潜力的电极材料。综述了近年来用于非水系镁二次电池有机正极材料的研究进展,讨论了不同类型有机正极材料的电荷存储机制及电化学性能,并总结了其面临的挑战、解决策略以及未来的发展方向。

关键词 镁二次电池; 体积比容量; 正极材料; 有机电极材料; 氧化还原机制

Recent Progress on Organic Electrode Materials for Nonaqueous Magnesium Secondary Batteries

Xue, Xiaolan^a Zhang, Yang^a Shi, Meiyu^a Li, Tianlin^a Huang, Tianlong^a

Qi, Jiqui^a Wei, Fuxiang^a Sui, Yanwei^{*,a} Jin, Zhong^{*,b}

(^a School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(^b Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, MOE Key Laboratory of High Performance Polymer Materials and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Advanced Organic Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract Nonaqueous magnesium secondary batteries have attracted tremendous attention owing to their natural abundance, low cost, high theoretical volumetric specific capacities of 3833 mAh/cm³, and free of dendrite formation. However, the high polarity of Mg²⁺ ion results in the strong electrostatic interaction between Mg²⁺ ions and the anions of cathode materials, which makes it difficult to realize reversible insertion and de-insertion of Mg²⁺ ion in most cathode materials used in lithium ion batteries. At present, the research of cathode materials for magnesium secondary batteries is mainly focused on inorganic compounds. Unfortunately, such cathode materials suffer from problems of working at low current density, slow reaction kinetics, and complicated synthesis process. In comparison, organic electrode materials have been recognized as promising electrode materials for electrochemical energy storage systems because organic materials composed of naturally abundant chemical elements of C, H, O, N, S, etc., can be easily synthesized from renewable resources with low-cost at mild conditions. More importantly, organic materials with chemical diversity and structural flexibility can be purposefully synthesized. What's more, the capacity, oxidation/reduction potentials, solubility, electron transfer rates, and mechanical properties can be regulated by introducing various groups or heteroatoms. Furthermore, compared to inorganic electrode materials with sluggish kinetics, organic electrode materials usually store ions through ion coordination mechanism, which is not limited by the type and size of ions and can be applied to different energy storage systems such as lithium ion batteries, sodium ion batteries, potassium ion batteries, multivalent-ion batteries, and supercapacitors. Herein, the recent progress of various organic-based materials for nonaqueous magnesium secondary batteries is summarized and the general redox mechanism is presented.

* E-mail: wyds123456@outlook.com; zhongjin@nju.edu.cn

Received September 5, 2022; published October 27, 2022.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Nos. BK20210518 and BK20221113), the Shuangchuang Program of Jiangsu Province (No. JSSCBS20211233), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 2021QN1106, 020514380266, 020514380272 and 020514380274), the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFA0208200), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22022505 and 21872069), the Scientific and Technological Innovation Special Fund for Carbon Peak and Carbon Neutrality of Jiangsu Province (No. BK20220008), the Nanjing International Collaboration Research Program (Nos. 202201007 and 2022SX00000955), and the Suzhou Gusu Leading Talent Program of Science and Technology Innovation and Entrepreneurship in Wujiang District (No. ZXL2021273).

项目受江苏省自然科学基金青年基金项目(Nos. BK20210518, BK20221113)、江苏省双创博士(No. JSSCBS20211233)、中央高校基本科研业务费(Nos. 2021QN1106, 020514380266, 020514380272, 020514380274)、国家重点研发计划项目(No. 2017YFA0208200)、国家自然科学基金项目(Nos. 22022505, 21872069)、江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金项目(No. BK20220008)、南京市国际联合研发项目(Nos. 202201007, 2022SX00000955)和苏州市(吴江区)姑苏科技创新创业领军人才计划项目(No. ZXL2021273)资助。

Finally, the problems and challenges, resolution strategies and future development directions of organic electrode materials are briefly summarized and discussed.

Keywords magnesium secondary battery; theoretical volumetric specific capacity; cathode material; organic electrode material; redox mechanism

1 引言

随着便携式电子设备、电动车、智能电网等的飞速发展,开发高性能、低成本、环境友好的电化学储能系统迫在眉睫^[1]。目前,涉及的电化学储能体系主要包括铅酸电池、锂离子电池、液流电池等,相比能量密度低、环境不友好的铅酸电池和比能量低的液流电池,锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长、可快速充放电等优点被广泛应用在各个领域^[2-3]。然而,锂资源稀少且分布不均、锂枝晶引起的短路等导致锂离子电池的成本高、安全性较差,严重限制了锂离子电池的大规模应用。近年来,由于矿物资源丰富,非锂离子电池如钠、镁、铝离子电池的研究逐渐受到了研究者的关注。其中,镁金属具有理论体积比容量(3833 mAh/cm³)高、还原电位-2.37 V (vs. RHE)较低、沉积/溶解过程中不易产生枝晶等优点^[4],因此,镁二次电池作为一种很有潜力的后锂离子电池体系引起了研究者的极大兴趣。

相比较为成熟的锂离子电池,镁二次电池的研究还处于实验室初级阶段,其发展主要受到以下两方面因素的阻碍:一是缺乏具有较高的阳极稳定性且与正负极兼容的电解液;二是由于 Mg²⁺半径小、所带电荷多,致使其具有较强的极化作用,容易与正极材料的晶格阴离子发生静电相互作用,进而导致 Mg²⁺很难实现在正极材料中的可逆嵌入/脱出^[5]。因此,设计制备 Mg²⁺能可逆脱嵌的高性能正极材料是促进镁二次电池发展的关键技术之一。Gregory 等^[6]于 1990 年发现 Co₃O₄ 虽能够嵌入/脱出 Mg²⁺,并成功组装了首个镁电池 Mg|0.25 mol/L Mg[B(Bu₂Ph₂)₂]₂,THF/DME|Co₃O₄,虽然电池容量较低,极化严重,但却证明了镁二次电池技术可行。2000 年,Aurbach 等^[7]提出以 Chevrel 相化合物(Mg_xMo₃S₄)正极、Mg 负极、有机卤铝酸盐电解液组装了可充镁电池,该镁电池能够稳定循环 2000 余次,最大放电比容量可达 122 mAh/g,该研究对镁二次电池的发展具有里程碑式的重要意义。此后,各种镁二次电池正极材料相继被报道出来,包括过渡金属氧化物(MnO₂、V₂O₅、Mn₃O₄等)^[8-10],聚阴离子化合物(Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄, MgCo-SiO₄)^[11-12],过渡金属硫属化合物(TiS₂、MoS₂、WSe₂、CuS 等)^[13-16]、有机物^[17]等。然而,氧化物和聚阴离子化合物中晶格阴离子会与 Mg²⁺发生强的库伦作用,导致这些正极材料的极化严重、容量低、循环性能差,硫属化合物存正极电压平台低,能量密度小等问题^[18]。目前最成功的正极材料 Mg_xMo₃S₄ 也存在工作电压低、能量密度和功率密度小等问题。

相比无机电极材料,有机电极材料由于具有理论容

量高、来源丰富、结构灵活易调控、绿色环保等优点,被认为是一种很有潜力的电极材料^[19]。同时,多数有机电极材料通过电子转移发生氧化还原反应,在特定位点得或失电子,然后再与离子结合,对金属阳离子不敏感,且充放电过程中只伴随着键的有限重排和最小的结构变化,可适用于不同的离子电池体系^[20]。目前,用于非水系镁二次电池的有机正极材料主要包括有机硫化合物、有机自由基、羰基化合物、酰亚胺类化合物等。然而,有机镁电池正极材料同样面临着活性物质本征导电性差、易溶于有机电解液、密度小、氧化还原机理不清晰等难题^[21-22]。本综述对用于镁二次电池的不同有机正极材料的研究进展进行总结,并讨论了不同类型有机材料的优缺点,指出了提高有机电极材料综合性能的有效策略,并展望了有机镁电池电极材料的发展方向和应用前景。

2 有机电极材料的电化学反应机理

作为二次电池电极材料的基本要求是可以发生可逆的电化学氧化还原反应。有机电极材料的氧化还原反应是基于电活性有机基团或部分的电荷状态变化。根据反应过程中电荷状态的变化,一般可以将有机活性电极材料分为三类:p-型,n-型,双极性有机物^[23]。如图 1 所示,p-型有机电极材料用作正极时,首先经历充电过程,由原始中性状态(P)失去电子被氧化成带正电状态(P⁺),P⁺与电解液中的阴离子发生相互作用,在放电过程中,重新被可逆还原成P;相反,n-型有机电极材料用作正极时,首先经历放电过程,由原始状态(N)获得电子被还原成带负电状态(N⁻),N⁻与电解液中的阳离子发生相互作用,由于有机材料结构灵活性,受阳离子半径及所带电荷的影响较小,可接纳 Li⁺以外的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺等阳离子,然后,在充电过程中,N⁻被可逆氧化成N;对于双极性有机电极材料,原始中性状态(B)既能被氧化成带正电状态(B⁺),又能被还原成带负电状态(B⁻),因此可以在不同的氧化还原电位下从中性状态充电或放电。有机电极材料电化学响应和类型由具有氧化还原活性部分决定,例如,共轭羰基结构作为氧化还原中心的有机电极材料通常是 n-型材料。

3 不同有机电极材料在镁二次电池中的应用

有机电极材料的历史可以追溯到 20 世纪 60 年代,当时二氯异氰尿酸首先被用于锂电池中^[24]。随后,各种类型的有机材料被广泛用于可充电电池体系。一直到 1996 年,才首次将导电聚苯胺用于水系镁离子电池^[25],

但是, 该电池体系中, 聚苯胺正极存储的活性物种主要是阴离子, 而非镁离子. 到目前为止, 已有不同类型的有机正极材料被用于镁二次电池, 主要包括有机硫化物、有机自由基、羰基化合物、亚胺类化合物等, 本节将对其进行详细介绍.

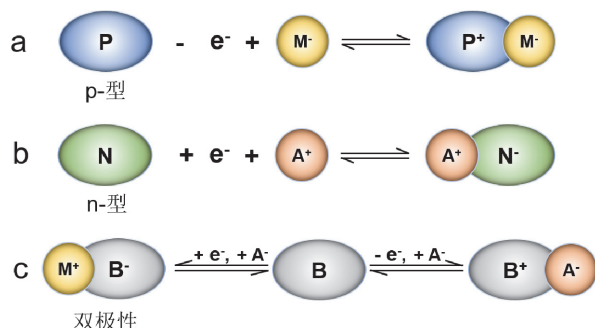


图1 三种有机电极材料的氧化还原反应: (a) p-型, (b) n-型, (c) 双极性. M^+ 代表阳离子, A^- 代表阴离子

Figure 1 The redox reaction mechanism of three types of organic electrode materials: (a) p-type, (b) n-type, (c) bipolar. M^+ and A^- stand for cations and anions, respectively

3.1 有机硫化物

有机硫化物具有成本低、毒性低等特点, 并且具有多电子氧化还原中心, 具有较高的能量密度, 因此在储能领域具有很好的应用前景^[26]. 努丽燕娜等^[27]首先提出了将含有 S—S 键的 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑-聚苯胺 (DMcT-PAn)、聚二硫代二苯胺(PDTDA)、含硫导电材料-聚苯胺(CSM-PAn)作为镁二次电池正极材料, 如图

2a 所示, 此类材料通过 S—S 键的可逆断裂和重组进行氧化还原反应. 为了改善 DMcT 在室温下的氧化还原反应动力学, 该工作将 PAn 与 DMcT 实现分子水平均匀混合, 如图 2b 所示, DMcT-PAn/Mg 电池首次放电比容量仅为 16.8 mAh/g, 虽然容量低, 但却证实了 S—S 键对镁具有电化学活性. 如此低的容量, 可能主要是由 Mg^{2+} 的高极化效应以及活性物质在电解液中的溶解引起的. 与 DMcT-PAn 相比, PDTDA 中的 S—S 键部分限制在聚苯胺链之间, 其苯胺部分对硫醇盐阴离子产生分子内电催化作用, 因此表现出更高的电化学活性和更高的电导率. 如图 2c 所示, PDTDA/Mg 电池第二次的放电比容量可达 78 mAh/g, 能够稳定循环 30 次以上. CSM-PAn 复合材料由于其 π 共轭共面结构而表现出更好的电化学性能(图 2d). 主要归功于平面环中 S—S 键的分子内反应可以快速进行和 S—S 键断裂不会导致主要导电聚合物链的解聚和结构变化的优点. 该团队于 2014 年设计制备了一种新型“主链导电、侧链储能”的多硫化碳炔^[28], 并将其作为镁二次电池正极材料, 在 3.9 mA/g 电流密度下比容量高达 327.7 mAh/g. 然而, 该多硫化碳炔正极在 5.4 mA/g 的最大比容量都不到 80 mAh/g, 且只循环了 23 次. 总体来讲, 用于镁二次电池体系的有机硫化物电极循环稳定性较差且极化较大, 研究相对较少, 有待进一步深入了解有机硫化物电极的结构特征与电化学性能之间的关系, 设计合成高硫载量、结构稳定、高性能的有机硫化物电极材料.

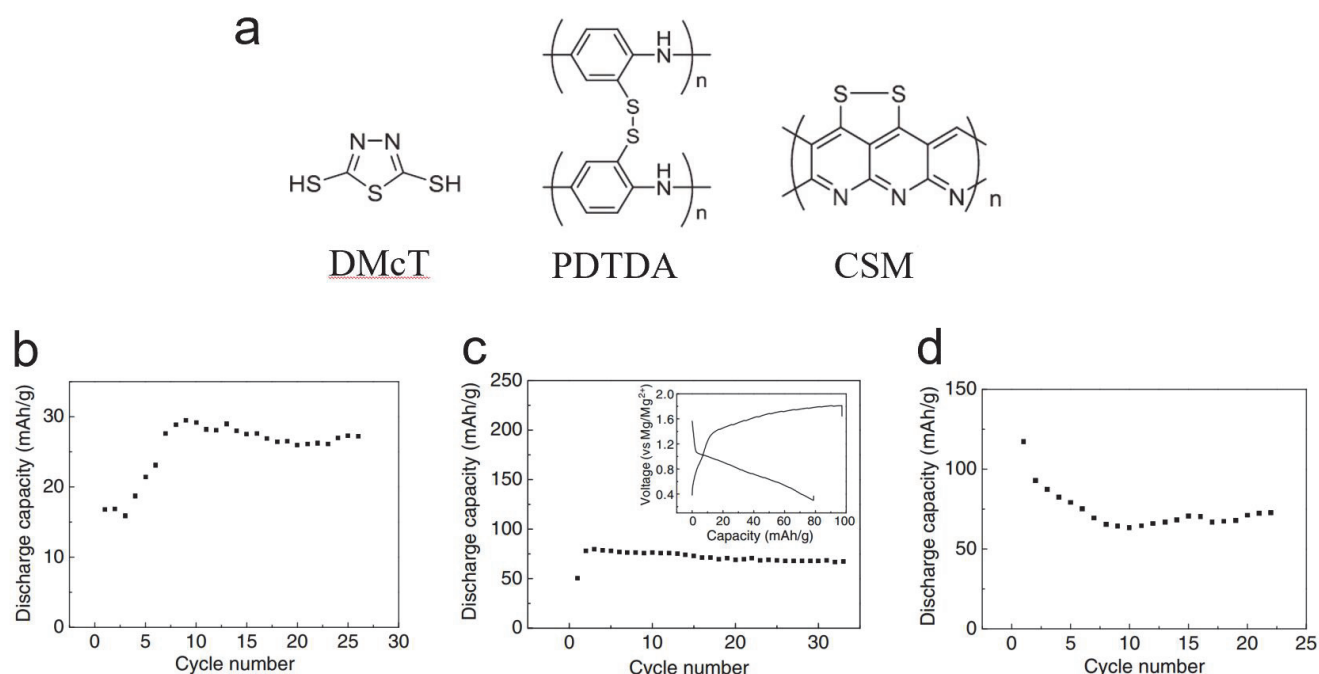


图2 (a) DMcT、PDTDA 和 CSM 三种有机硫化物的分子结构; (b) DMcT-PAn, (c) PDTDA 和(d) CSM-PAn 三种电极材料在 25 mA/g 电流密度下的循环性能, (b)和(d)图所用电解液为 0.25 mol/L $Mg(AlCl_2BuEt)_2/THF$, (c)中所用电解液为 0.25 mol/L $MgAlCl_3Bu_2/THF$ ^[27]

Figure 2 (a) The structures of DMcT, PDTDA and CSM, the cycling performance of (b) DMcT-PAn in the electrolyte of 0.25 mol/L $Mg(AlCl_2BuEt)_2/THF$, (c) PDTDA in the electrolyte of 0.25 mol/L $MgAlCl_3Bu_2/THF$, and (d) CSM-PAn in the electrolyte of 0.25 mol/L $Mg(AlCl_2BuEt)_2/THF$ at a current density of 25 mA/g. Reproduced with permission^[27]. Copyright © 2007 Elsevier

3.2 有机自由基

有机自由基电极材料由于具有优于有机硫化物电极材料的倍率性能及稳定性,被认为是一种很有吸引力的电极材料. 目前研究最多的氮氧自由基是一种双极性有机材料,能够被可逆氧化为氧氮阳离子或者还原为氨基氧阴离子,然而,由于其具有较高的氧化还原电压,通常用作 p-型有机电极材料^[29].

努丽燕娜等^[30]将一种研究非常多的自由基聚合物聚 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氮氧自由基酯 (PTMA)(图 3a)与石墨烯复合,将所得 PTMA/石墨烯复合纳米材料用于镁二次电池. 如图 3b, 3c 所示, PTMA/石墨烯复合电极材料在 22.8 mA/g 时首次容量只有 81.2 mAh/g,且容量衰减快,极化严重,工作电压窗口较窄(0.3~1.8 V). 随后, Choi 等^[31]报道了 PTMA 电极在 0.3 mol/L Mg(TFSI)₂/glyme-diglyme 电解液中的电化学储镁性能,其工作电压窗口被提高到 1.75~3.4 V,然而,由于 PTMA 的溶解问题及缓慢的动力学问题,电池只循环了一次(3d, 3e). 虽然自由基聚合物在锂离子电池中已被证明能够快速稳定充放电,然而,由于在镁电池体系中存在电解液的不相容、氧化还原反应过程中动力学缓慢等问题,目前自由基聚合物在镁电池体系结果很不理想,仍需进一步深入研究.

3.3 羰基化合物

羰基化合物作为正极材料的氧化还原过程是通过其结构中 C=O 与 C—O—烯醇式的可逆转换实现的^[32].

此类化合物具有储量丰富、结构多样易调控、理论容量高、反应动力学快、可逆性好等优点,被认为是目前最有潜力的有机电极材料,也是镁二次电池中研究最多的有机电极材料^[33]. 根据官能团结构,目前用于镁二次电池体系的羰基化合物电极材料主要分为 3 类: 醌类化合物、酸酐类化合物以及酰亚胺及聚酰亚胺类化合物. 本章节将详细介绍每种羰基化合物材料在镁二次电池体系中的研究进展.

3.3.1 有机醌/酮类化合物

2,5-二甲氧基-1,4-苯醌(DMBQ)^[34]首先被作为可充电镁电池正极材料,其在 0.5 mol/L Mg(ClO₄)₂/γ-丁内酯电解液中首次容量高达 260 mAh/g,表现出两个电压平台,表明 DMBQ 在充放电过程中发生 2 电子转移反应. 虽然该工作中 DMBQ 电极材料容量衰减很快,但却首次实现了基于羰基氧化还原反应的有机电极材料在镁电池中的应用. Senoh 等^[35]研究了 DMBQ 在不同 Mg(TFSI)₂-砜基电解液中的电化学储镁特性. 30 °C 下,该 Mg|Mg(TFSI)₂/环丁砜|DMBQ 电池在 10 mA/g(DMBQ) 电流密度下首次容量为 50 mAh/g,最大容量可达 100 mAh/g,但其容量衰减很快,50 次之后容量仅为最大容量的约 20%. 随后, Pan 等^[36]探究了 DMBQ 在 Mg(TFSI)₂/diglyme 和 Mg(TFSI)₂-2MgCl₂/DME 两种电解液中的储镁特性. DMBQ 在 Mg(TFSI)₂-2MgCl₂/DME 中 0.2 C 时首次容量高达 226 mAh/g,循环 30 次后容量为 74 mAh/g,明显优于其在 Mg(TFSI)₂/diglyme 的性

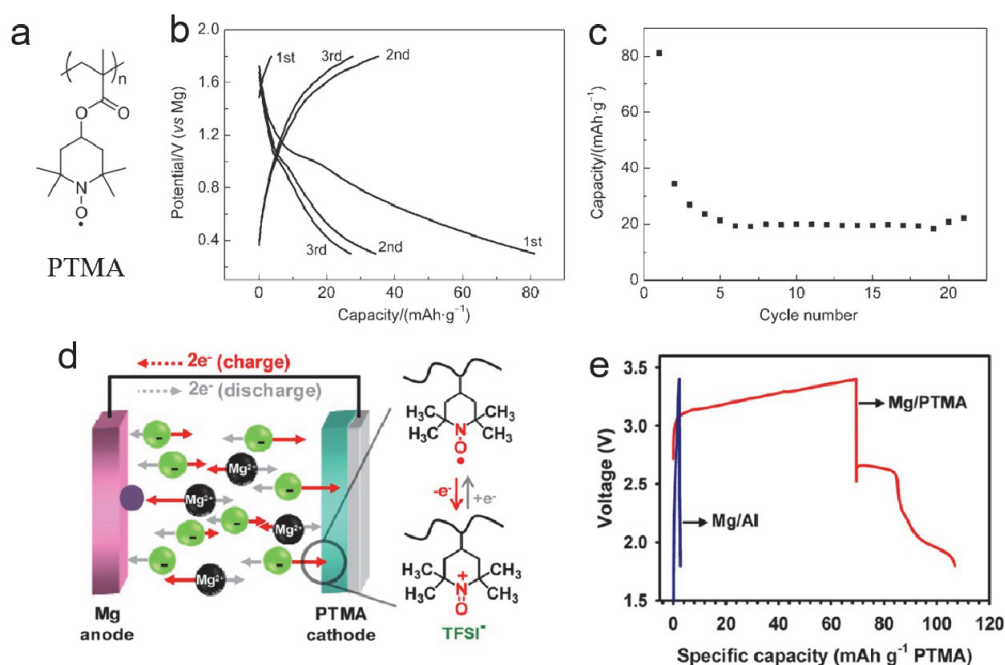


图 3 (a) PTMA 分子结构, (b) PTMA/石墨烯复合物在 22.8 mA/g 电流密度下的充放电曲线, (c) 循环性能, 电解液为 0.25 mol/L Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF^[30]. (d) PTMA/Mg 电池示意图, (e) PTMA/Mg 电池充放电曲线^[31]

Figure 3 (a) The structure of PTMA, (b) the galvanostatic charge/discharge profiles, and (c) cycling performance of PTMA/GO at a current density of 22.8 mA/g in the electrolyte of 0.25 mol/L Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF. Reproduced with permission^[30]. Copyright © 2013 Chinese Chemical Society. (d) The schematic diagram of PTMA/Mg cell and (e) charge and discharge profiles of PTMA/Mg cell. Reproduced with permission^[31]. Copyright 2014, American Chemical Society

能, 主要是由于 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{diglyme}$ 电解液中镁沉积/溶解库伦效率较低、极化作用大引起的. 因此, 选择合适的电解液也是改善有机电极材料的有效方法. 由于 DMBQ 小分子在有机电解液中的溶解度较大, 所以容量衰减快. 一种蒽醌基衍生物还原橙 11^[37]也被用作镁二次电池正极材料, 其在全苯基氯化镁体系(All phenyl complex, APC)和 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2/\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ 电解液中均能够循环, 但是容量普遍较低, 且由于小分子的溶解行为, 其库伦效率比较差.

为了克服含羰基化合物的溶解行为, 解决办法有聚合、成盐或者调节电解液组分等. 其中, 将羰基小分子聚合获得具有一定溶解度的聚合物是最常用的方法. Dominko 等^[38]研究了聚蒽醌硫化物(PAQS)在 3 种非亲

核电解液($[\text{Mg}_2\text{Cl}_3\text{-6THF}][\text{HMDSAICl}_3]/\text{THF}:\text{MHCC}$, $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}:\text{MACC}$, $\text{MgCl}_2\text{-Mg}(\text{TFSI})_2/\text{THF-glyme}:\text{MTCC}$)中的电化学储镁性能. 相比 MHCC 和 MACC 电解液, PAQS 电极在 MTCC 中的比容量和倍率性能都有所提高, 但是循环稳定性却没有得到改善, 其在 50 mA/g 时首次容量高达 225 mAh/g, 容量衰减较快, 循环 100 次之后容量仅为约 50 mAh/g. 受之前研究报道蒽醌单体不同连接方法将会影响电极材料的电化学行为^[39]的启发, Liao 等^[40]探究了两种聚蒽醌衍生物(聚 1,4-蒽醌: 14PAQ, 聚 2,6-蒽醌: 26PAQ)的电化学储镁行为(图 4a). 相比 PAQS 的容量快速衰减现象, 14PAQ 和 26PAQ 表现出非常好的循环稳定性. 如图 4b 和 4c, 14PAQ 和 26PAQ 通过两步双电子氧化还原过程实现 Mg^{2+} 存储,

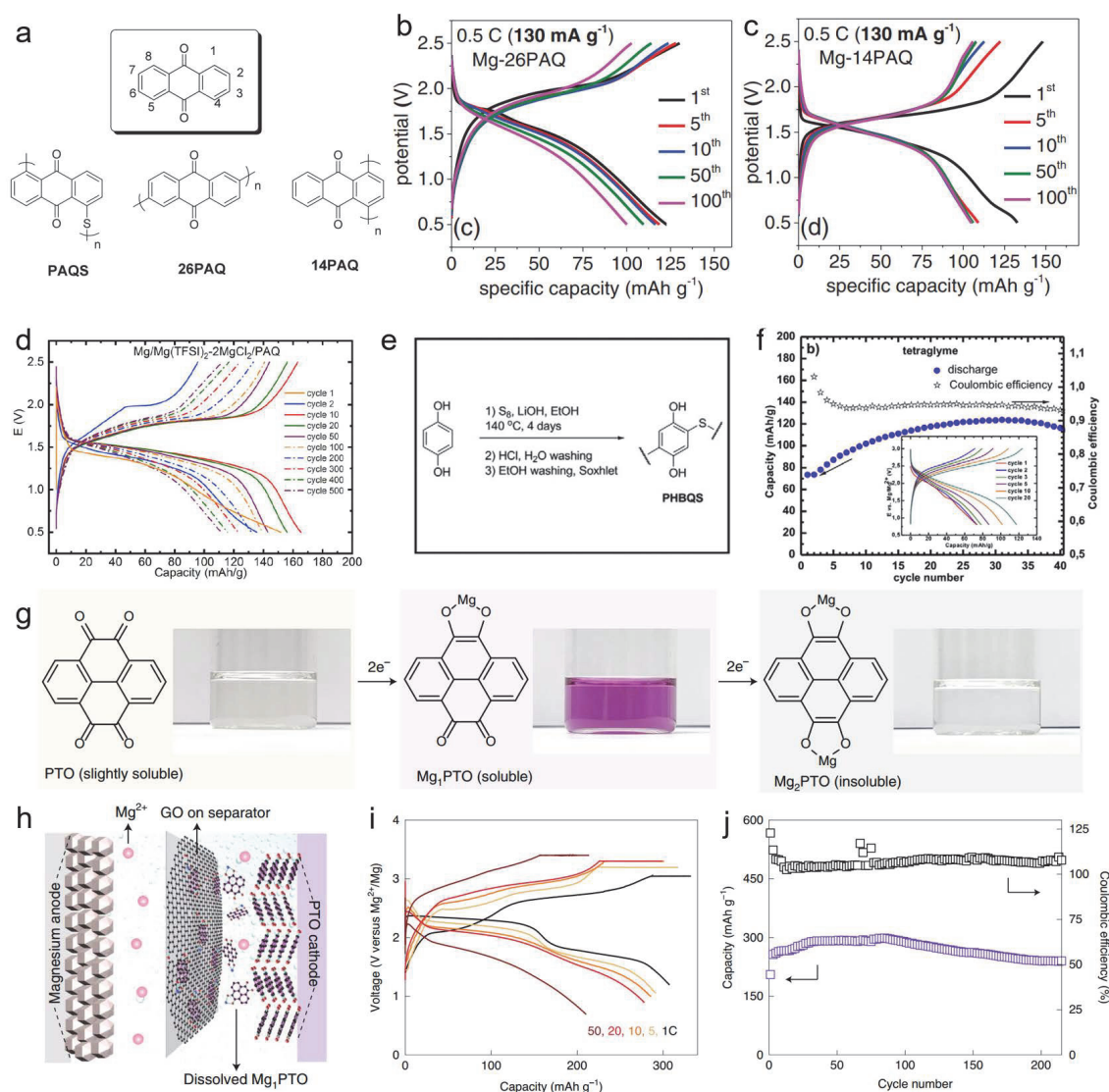


图4 (a) PAQS, 14PAQ, 26PAQ 的分子结构, (b) 26PAQ 在 0.5 C 时的循环性能, (c) 14PAQ 在 0.5 C 时的循环性能^[40]. (d) 14PAQ 在 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-2MgCl}_2$ 中的充放电曲线^[41]. (e) PHBQS 的合成过程, (f) PHBQS 在 50 mA/g 时的循环性能^[42]. (g) PTO 的储镁机制示意图, (h) 电池结构示意图, (i) PTO 的倍率性能, (j) PTO 在 5 C 时的循环性能^[44]

Figure 4 (a) The structures of PAQS, 14PAQ and 26PAQ, the cycling performance of (b) 26PAQ and (c) 14PAQ at 0.5 C. Reproduced with permission^[40]. Copyright 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (d) The charge/discharge profiles of 14PAQ in the electrolyte of $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-2MgCl}_2$. Reproduced with permission^[41]. Copyright 2019, Elsevier. (e) The synthetic process of PHBQS and (f) the cycling performance of PHBQS at 50 mA/g. Reproduced with permission^[42]. Copyright 2016, Elsevier. (g) The magnesium storage mechanism of PTO, (h) illustration of PTO/Mg battery, (i) rate performance of PTO, and (j) cycling performance of PTO at 5 C. Reproduced with permission^[44]. Copyright 2020, Springer Nature

在 0.5 C 时首次容量分别为 132.7 mAh/g 和 122 mAh/g, 且表现出优异的循环稳定性和倍率性能. 该工作表明通过调节聚合物的结构能够有效改善有机电极材料的循环稳定性, 然而, 电极材料表现出的容量与理论容量相差很多. 为了提高 14PAQ 的实际容量, Bitenc 等^[41]探究了 14PAQ 在两种最常用的电解液 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-}2\text{MgCl}_2$ 和 $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 中的电化学储镁行为, 并通过改变电解液中不同组分比例调节 14PAQ 的电化学性能. 如图 4d, 14PAQ 在 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-}2\text{MgCl}_2$ 中的电化学性能更好, 1 C 时首次放电容量可达 152 mAh/g, 循环 500 次之后容量仍可达 110 mAh/g. 该工作表明, 通过调节电解液的种类和组分能够有效改善有机电极材料的电化学储镁性能. 除了用醌作为聚合物的骨架以外, Dominko 等^[42]通过溶剂热法制备了聚(对苯二酚-苯醌基硫化物)聚合物 (PHBQS), 该 PHBQS 在 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2$ 中的平均工作电压为 2.0 V, 50 mA/g 下最大容量为 158 mAh/g (图 4e, 4f), 但是其依然存在循环寿命差、库伦效率低的问题, 主要是由活性物种的溶解行为引起的.

纳米化以及成盐也是改善有机电极材料电化学性能的策略. 将具有纳米结构的玫棕酸二钠 ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$) 用于镁电池体系^[43], 在 APC-LiCl 双盐电解液中, 其在 50 mA/g 下初始放电容量接近 450 mAh/g, 可逆容量高达约 350 mAh/g, 在 1 A/g 下, 其容量仍有约 200 mAh/g, 循环 600 次后仍可保持 125 mAh/g.

为了解决一直以来镁二次电池实际功率密度较低的难题, Yao 等^[44]设计了一种双管齐下的策略, 一方面, 通过蒽-4,5,9,10-(PTO)中羰基的异相烯醇反应机制避免 Mg^{2+} 固相扩散缓慢问题 (图 4g), 另一方面, 使用具有弱配位阴离子和低粘度电解液有效增加了电解液的离子电导率并促进 Mg^{2+} 的脱溶剂化作用, 获得了具有超高

比功率的镁电池. PTO 在改性的 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ (MMC) 电解液中表现出了优异的电化学性能, 在 0.2 C 下的比容量为 315 mAh/g, MMC 电解液可以在 20 mA/cm² 的电流密度下实现无枝晶的 Mg 沉积/剥离. 为了防止循环过程中不断溶解导致正极材料的损失, 在正极和隔膜之间插入了一层氧化石墨烯 (GO) (图 4h), 用于抑制正极材料的穿梭效应, 这使得该 PTO-Mg 电池表现出良好的循环稳定性 (图 4j), 具有高达 20 A/g 的充放电功率 (图 4i), 比功率可达 30.4 kW/kg, 超过目前最先进的镁电池 (0.45 kW/kg) 近两个数量级.

3.3.2 酸酐类化合物

酸酐类有机化合物通常具有较大的共轭平面结构, 可以通过调节电压来控制插入活性阳离子的插入位点. 3,4,9,10-蒽四甲酸二酐 (PTCDA) 作为一种具有较大共轭结构的有机染料, 于 2017 年首先被用于水系镁离子电池^[45], 在此不作介绍. 由于 PTCDA 属于有机小分子, 容易溶解在有机电解液中造成正极活性材料的损失. 麦立强等^[46]提出将可溶性盐 LiCl、NaCl 或 KCl 加入 APC 电解液中抑制 PTCDA 在电解液中的溶解, 从而获得较好的循环稳定性. PTCDA 在 100 mA/g 下初始放电容量为 140 mAh/g, 在 200 mA/g 下循环 150 次之后容量可保持 100 mAh/g, 循环过程中库伦效率保持在 98%, 表明该 PTCDA 具有较好的电化学可逆性. 近来, 徐飞等^[47]研究了三种共轭酸酐, 均苯四甲酸二酐 (PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (NTCDA) 和 PTCDA 的电化学储镁特性, 以阐明共轭结构对 Mg^{2+} 存储性能的影响. 结果发现, 相比羰基数量, 共轭结构对储镁性能影响更大. 如图 5 所示, 共轭结构最大的 PTCDA 表现出最优的电化学性能, 在 50 mA/g 下初始放电容量为 200 mAh/g, 循环 100 次之后容量仍有 160 mAh/g.

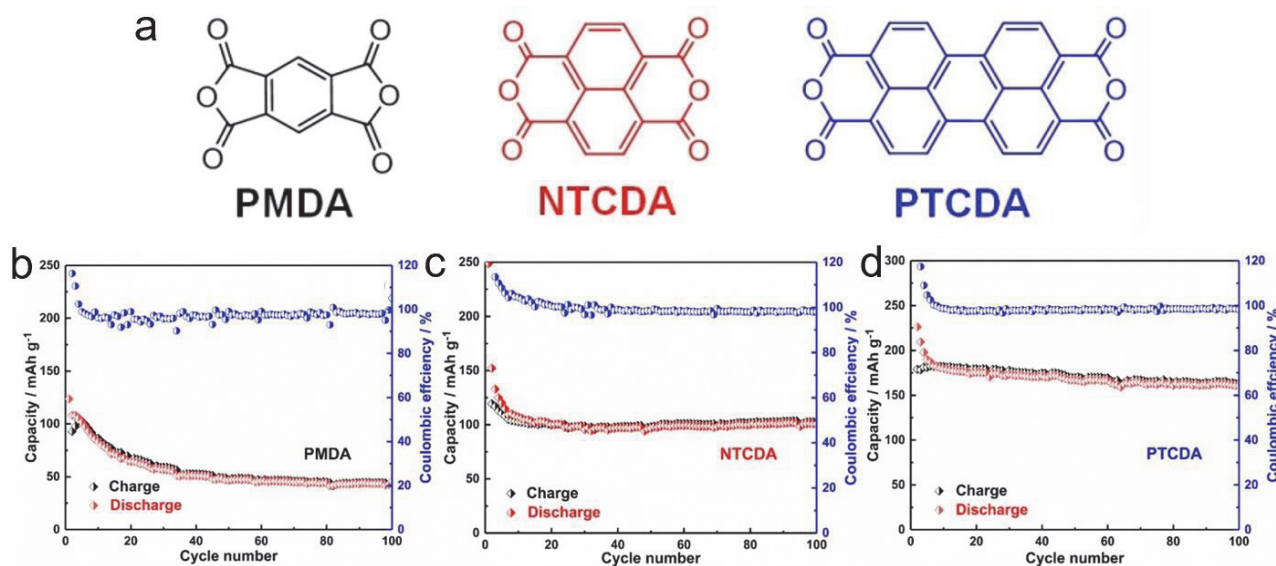


图 5 (a) PMDA、NTCDA 和 PTCDA 的分子结构, (b) PMDA 在 50 mA/g 时的循环性能; (c) NTCDA 在 50 mA/g 时的循环性能; (d) PTCDA 在 50 mA/g 时的循环性能^[47]

Figure 5 (a) The structures of PMDA, NTCDA and PTCDA, the cycling performance of (b) PMDA, (c) NTCDA and (d) PTCDA at a current density of 50 mA/g. Reproduced with permission^[47]. Copyright 2021, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

3.3.3 酰亚胺和聚酰亚胺类化合物

酰亚胺类化合物是一种结构中含有与氮原子直接相连两个羰基单元的有机物, 由于含有电化学氧化还原活性中心, 所以可以被用作电极材料. 但是, 由于酰亚胺类小分子容易溶解于电解液中, 一般用于镁二次电池正极的酰亚胺类化合物都是其聚合物. Dominko 等^[48]首先研究了聚 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺(NP)在两种非亲核电解液中的电化学储镁性能, 结果表明 NP 在 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{TEGDME-DOL}$ 中的循环稳定性和极化比在 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{TEGDME}$ 中好(图 6b, 6c), 原位衰减全反射红外光谱(ATR-IR)和密度泛函理论(DFT)计算表明一个结构单元中只有 2 个羰基具有氧化还原活性(图 6a). 如图 6d 所示, 王春生团队^[49]通过 1,2,4,5-均苯

四甲酸二酐与乙二胺反应在多壁碳纳米管(MWCNT)上原位生长了一种通用聚酰亚胺(PI), 该 PI/MWCNT 复合材料作为镁二次电池正极材料, 在 1 C (150 mA/g)电流密度下容量可达 130 mAh/g, 循环 200 次之后容量仍可保持约 120 mAh/g(图 6e), 在 20 C 大电流密度下, 容量可保持 0.5 C 时的 55%, 特别的, 在 -20°C 时, 该电池在 100 mA/g 电流密度下容量仍可达约 80 mAh/g, 循环 100 次之后容量没有明显衰减. 随后, 金钟课题组^[50]合成了两种基于 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺基聚合物(PI1/CNT 和 PI2/CNT), 其作为镁二次电池正极材料, 在非亲核性电解液 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-4MgCl}_2/2\text{THF-PP14TFSI}$ 中, 在 20 C 大电流密度下可循环 8000 次(图 6f, 6g).

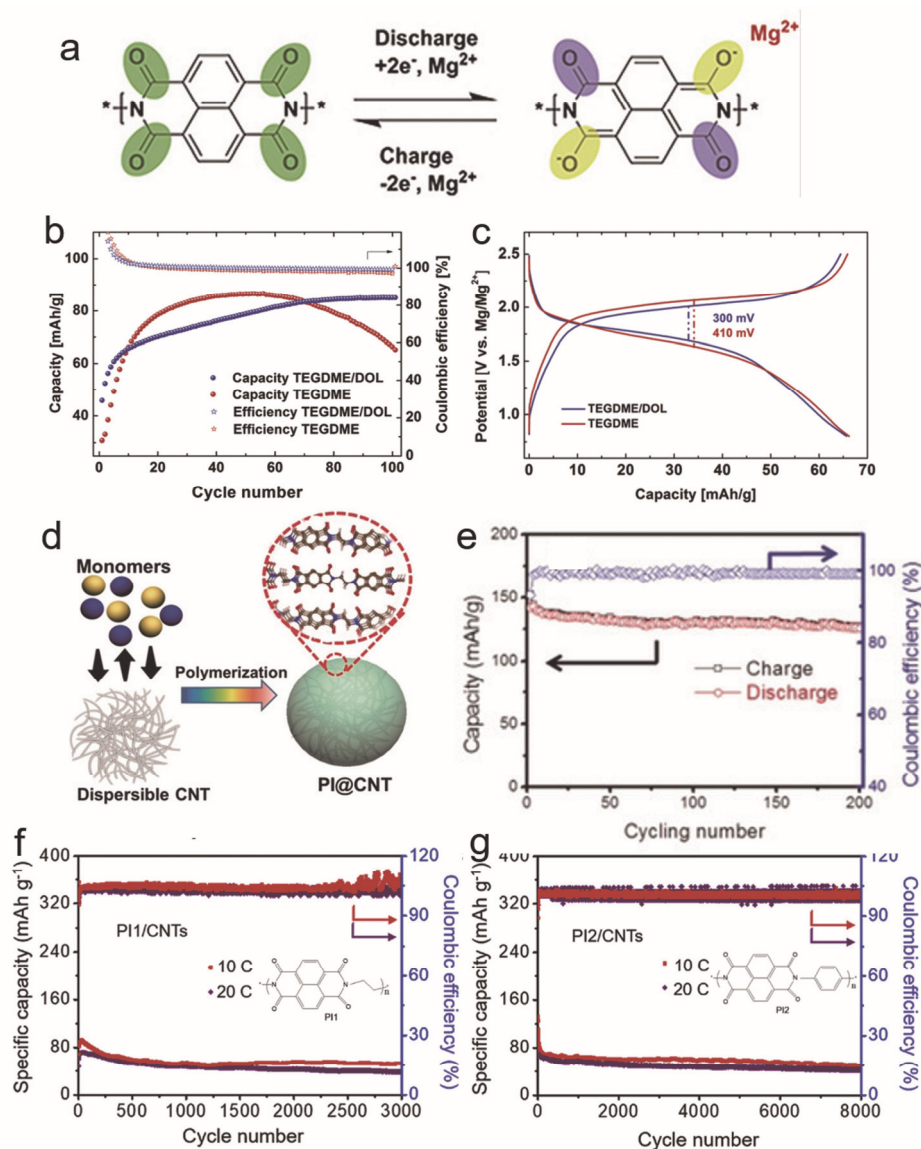


图 6 (a) NP 的储镁机制示意图, (b) 不同电解液中 NP 在 50 mA/g 时的循环性能, (c) 不同电解液中 NP 在 50 mA/g 时的充放电曲线^[48]. (d) PI@CNT 合成示意图, (e) PI@CNT 在 1 C 时循环性能^[49]. (f) PI1/CNTs 在不同电流密度下的循环性能, (g) PI2/CNTs 在不同电流密度下的循环性能^[50]

Figure 6 (a) The magnesium storage mechanism of NP, (b) the cycling performance and (c) charge/discharge profiles of NP at a current density of 50 mA/g in different electrolyte. Reproduced with permission^[48]. Copyright 2018, Elsevier. (d) The synthesis and (e) cycling performance at 1 C of PI@CNT. Reproduced with permission^[49]. Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. The cycling performance of (f) PI1/CNTs and (g) PI2/CNTs at different current densities. Reproduced with permission^[50]. Copyright 2020, Elsevier

近来, 姚彦等^[51]发现, 之前报道的基于镁电池有机正极材料实际工作原理是对 MgCl^+ 而非 Mg^{2+} 进行存储, 需要大量的电解液补给消耗的 Cl^- , 这显著降低了镁电池的能量密度. 因此, 该团队提出了以 Mg^{2+} 存储为机制的聚酰亚胺基(P(NDI2OD-T2))正极材料、无氯电解液体系以及金属镁组成的镁二次电池(图 7a~7c). 该 P(NDI2OD-T2) 储镁有机正极在电解液用量只有之前 10% 的前提下即可实现相同的能量密度, 展现出优异的快速充放电性能, 甚至在 50 C 的倍率下能保持 70% 的理论容量, 在 2500 次充放电后仍保持 87% 的初始容量, 对镁二次电池的发展有重要意义. 虽然聚酰亚胺作为镁二次电池正极材料具有比功率高、循环寿命长、库伦效率高等优点, 但是它们在实际应用中仍面临许多难题, 比如, 当引入非活性单元时, 聚酰亚胺化合物的理论容量会降低, 此外, 聚酰亚胺导电性差, 需要添加大量非活性导电碳, 导致电池整体比能量降低. 为了解决引入非活性单元导致理论容量降低的问题, 徐飞等^[52]最近提出向 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺基聚合物中引入具有氧化还原活性的蒽醌(PAQI: N14, N26, P26)(图 7d). 最终, 具有大共轭结构的 PAQI-N26 和 PAQI-P26 分别获得了 122 mAh/g 和 164 mAh/g 的高比容量, 并表现出良好的循环稳定性, PAQI-N26 和 PAQI-P26 在 500 次循环之后容量分别保持为 115 mAh/g 和 111 mAh/g(图 7e, 7f).

更重要的是, 该研究证明 PAQI 通过羰基烯醇化储存 Mg^{2+} 而非 MgCl^+ , 且 PAQI-N26 和 PAQI-P26 在 2000 mA/g 下分别提供了 2780 和 2431 W/kg 的高比功率密度. 该研究表明基于多电子转移烯醇化化学的有机材料可能是高功率镁二次电池正极材料的潜在候选材料.

3.4 其他有机化合物

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类由 C、H、N、O 等轻质元素基于共价键构筑而成的一类新兴晶态有机多孔聚合物^[53]. COFs 具有高度有序的排列骨架、高比表面积和优异的化学稳定性等优点. 更重要的是, COFs 材料孔道结构易于调控和功能化修饰, 可以通过改变其构筑单元实现不同功能 COFs 材料的设计^[54], 如果其结构单元中含有氧化还原中心, 那么就可以用来存储离子. 虽然 COFs 在锂离子电池、钠离子电池、锌离子电池等领域已经有很多研究, 但是在镁离子电池领域的相关研究却相对较少. 如图 8a, 王春生等^[55]通过缩合反应将六氮杂三萘(HATN)通过 C—C 单键连接成 PHATN 聚合物, 并将其应用到镁离子电池中. 该 PHATN 聚合物是一种缺电子、结构稳定的平面碟形芳香体系, 其中的吡嗪位点作为氧化还原活性中心, 具有较高的理论比容量(418 mAh/g). PHATN/Mg 软包电池在 20 mA/g 电流密度下初始放电容

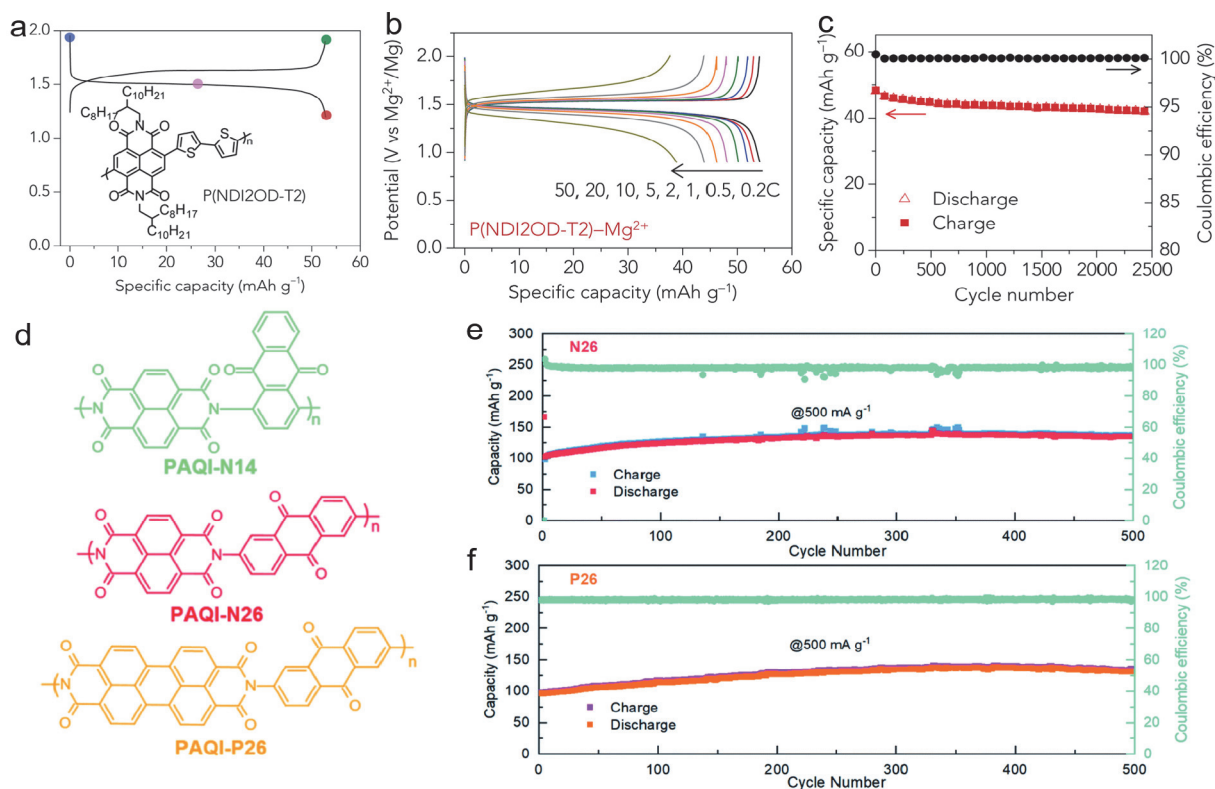


图 7 (a) P(NDI2OD-T2)的充放电曲线, (b) P(NDI2OD-T2)的倍率性能, (c) P(NDI2OD-T2)在 300 mA/g 时的循环性能^[51]. (d) PAQI-N14、PAQI-N26 和 PAQI-P26 的分子结构, (e) PAQI-N26 和 (f) PAQI-P26 在 500 mA/g 时的循环性能^[52]

Figure 7 (a) The discharge/charge profiles, (b) rate performance, and (c) cycling performance of P(NDI2OD-T2) at a current density of 300 mA/g. Reproduced with permission^[51]. Copyright 2019, Elsevier. (d) The structures of PAQI-N14, PAQI-N26 and PAQI-P26, the cycling performance of (e) PAQI-N26 and (f) PAQI-P26 at a current density of 500 mA/g. Reproduced with permission^[52]. Copyright 2022, Royal Society of Chemistry

量为 146 mAh/g, 电压平台约为 1.5 V, 循环 200 次之后容量可达 110 mAh/g(图 8b, 8c). 随后, Sun 等^[56]以对苯二腈为单体, ZnCl_2 为催化剂, 在 400 °C 下合成了一种多孔蜂窝状 COF 结构, 结构中的三嗪环作为氧化还原活性中心(图 8d). 该 COF 电极在 0.5 C (57 mA/g) 下首次放电容量为 102 mAh/g, 循环 100 次之后容量保持率为 74 mAh/g(图 8e). 在 5 C 下可循环 3000 次, 功率密度和比能量密度分别为 2.8 kW/kg 和 146 Wh/kg. Li 等^[57]将高容量有机分子六氮四氮萘(HATN)与六羟基苯并菲(HHTP)通过醚氧键形式键合, 合成了高度稳定的有机框架材料 HATN-HHTP, 为提高导电性, 进一步与 CNTs 复合. 所得 HATN-HHTP@CNT 作为镁二次电池正极, 在 20 mA/g 下放电容量为 116 mAh/g, 循环 350 次之后容量保持率为 83.5%(图 8f, 8g). 综上所述, COF 材料作为镁二次电池正极材料, 实际比容量较低, 主要是由于其密集的二维层状结构导致 COF 内部活性位点被深埋, 氧化还原活性位点不能充分利用造成的. 此外, COF 材料导电性普遍很差, 阳离子扩散动力学缓慢, 这些缺点限制了它们的应用, 有待进一步深入研究.

4 总结与展望

近年来, 由于具有原料丰富、结构多样可调、理论容量高和反应动力学快等优点, 有机电极材料在电化学储能领域受到越来越多的关注. 然而, 相比锂、钠等离子电池, 基于有机电极材料的镁二次电池的研究还相对较少, 其发展面临着许多挑战, 主要包括: (1)有机电极材料特别是有机小分子电极材料容易溶解在有机电解液中, 导致活性材料的损失, 造成循环稳定性差等问题;

(2)有机材料的导电性普遍较差, 需要引入大量非活性的导电碳增加导电性, 导致电池的能量密度降低; (3)有机材料的振实密度相对较低, 导致电池整体的体积能量密度较低; (4)有机电极材料的活性基团利用率不高, 储镁机制不清晰, 是其面临的另外一个问题; (5)金属镁作为负极虽然具有理论容量高和资源丰富等优点, 然而, 目前金属镁负极在不同电解液或者较高电流密度下可能存在不均匀 Mg 沉积甚至枝晶生长等现象, 并且, Mg 金属在许多电解液中的沉积/溶解库伦效率较差、过电位较大. 金属 Mg 负极存在的这些问题直接影响镁二次电池的安全运行和电化学性能. 要想实现有机电极材料在镁二次电池领域的大规模应用, 今后的研究方向可以从以下几个方面展开: (1)结合理论推导, 设计合成新型高性能有机电极材料, 有目的引入活性基团, 提高材料的导电性、输出电压等; (2)通过调节电极的微观结构, 结合微纳受限域、聚合等手段, 降低有机材料在电解液中的溶解损失, 优化电极内部以及与电解液等界面的微结构, 改善离子、电子传输动力学, 实现电池循环稳定性、倍率、功率密度等性能的提升; (3)有效结合一些高性能无机材料, 制备有机-无机杂化电极材料, 解决有机材料的易溶于电解液、导电性差以及振实密度小等问题; (4)结合先进的表征技术和理论计算深入准确地研究有机电极材料的储能机制, 明确电极材料结构特点与电池性能之间的复杂关系, 为高性能有机电极材料的设计制备提供有效的指导; (5)通过构建镁基合金负极, 在镁负极表面镀保护层或者构建人造固体电解质界面(SEI)膜等策略, 对金属镁负极进行改性. 相信从上述研究方向出发, 在广大科研工作者不断深入地研究下, 基于

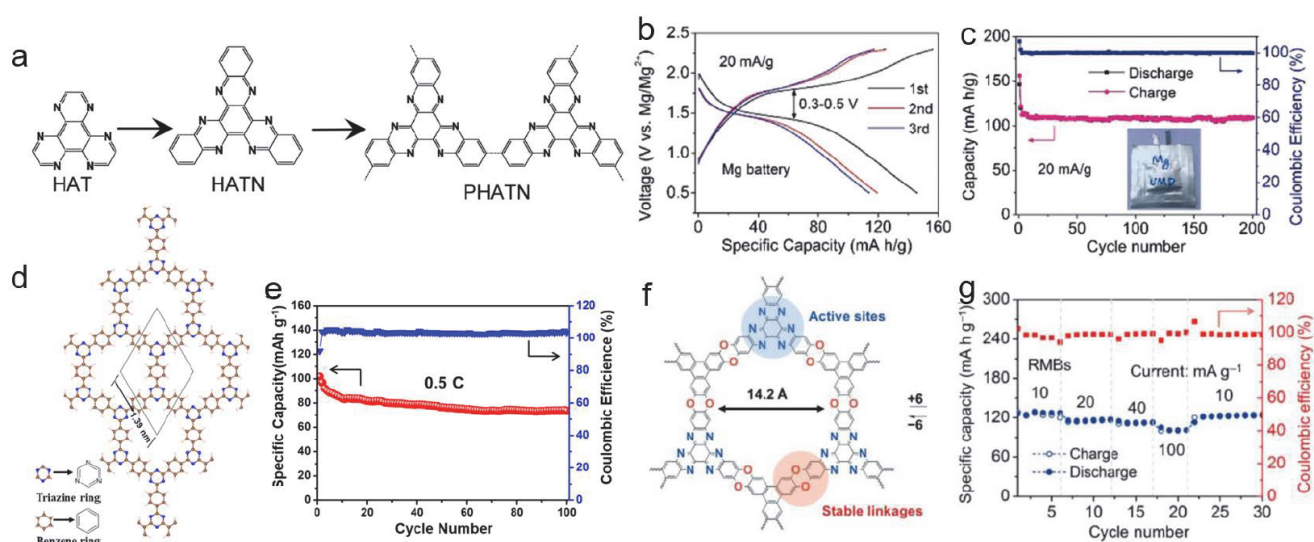


图 8 (a) PHATN 合成示意图, (b) PHATN 在 20 mA/g 时的充放电曲线, (c) PHATN 在 20 mA/g 时的循环性能^[55]. (d) 多孔蜂窝状 COF 分子结构, (e) 多孔蜂窝状 COF 在 0.5 C 时的循环性能^[56]. (f) HATN-HHTP 分子结构, (g) HATN-HHTP@CNT 的倍率性能^[57]

Figure 8 (a) The synthesis of PHATN, (b) the discharge/charge profiles and (c) cycling performance of PHATN at a current density of 20 mA/g. Reproduced with permission^[55]. Copyright 2019, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (d) The structure of porous COF and (e) the cycling performance of porous COF at 0.5 C. Reproduced with permission^[56]. Copyright 2020, American Chemical Society. (f) The structure of HATN-HHTP, (g) rate performance of HATN-HHTP@CNT. Reproduced with permission^[57]. Copyright 2022, Elsevier

有机电极材料的高容量、低成本和高安全性的镁二次电池有望成功构建并实现规模化应用。

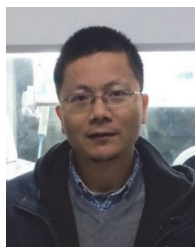
作者简介



薛晓兰, 2015 年于陕西师范大学化学化工学院获学士学位, 2020 年于南京大学化学化工学院获博士学位。2020 年被聘为中国矿业大学材料与物理学院讲师。主要研究方向为新型多价态金属离子电池电极材料的设计合成及储能机制研究。



隋艳伟, 2003 年于哈尔滨理工大学获学士学位, 2009 年于哈尔滨工业大学获博士学位。2009 年被聘为中国矿业大学材料与物理学院讲师, 2016 年于新西兰奥克兰大学进行访学, 2020 年被聘为中国矿业大学材料与物理学院教授。主要从事新能源材料与器件和合金材料及功能化方面的研究。



金钟, 2003 年于北京大学化学与分子工程学院获学士学位, 2008 年于北京大学化学与分子工程学院获博士学位。2008 年和 2010 年分别于美国莱斯大学和麻省理工学院进行博士后研究。2014 年被聘为南京大学化学化工学院教授。主要从事清洁能源转换/存储材料及器件和新型纳米材料性质调控与光电功能器件方面的研究。

References

- [1] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, 334, 928.
- [2] Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243.
- [3] Melot, B. C.; Tarascon, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1226.
- [4] Lei, X.; Liang, X.; Yang, R.; Zhang, F.; Wang, C.; Lee, C. S.; Tang, Y. *Small* **2022**, 18, 2200418.
- [5] Yoo, H. D.; Shterenberg, I.; Gofer, Y.; Gershtinsky, G.; Pour, N.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2265.
- [6] Gregory, T. D.; Hoffman, R. J.; Winterton, R. C. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 775.
- [7] Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, M.; Moshkovich, M.; Levi, E. *Nature* **2000**, 407, 724.
- [8] Zhang, R.; Yu, X.; Nam, K. W.; Ling, C.; Arthur, T. S.; Song, W.; Knapp, A. M.; Ehrlich, S. N.; Yang, X.; Matsui, M. *Electrochem. Commun.* **2012**, 23, 110.
- [9] Cheng, Y.; Shao, Y.; Raju, V.; Ji, X.; Mehdi, B. L.; Han, K. S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Browning, N. D.; Mueller, K. T.; Liu, J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 3446.
- [10] Wang, L.; Asheim, K.; Vullum, P. E.; Svensson, A. M.; Vullum-Bruer, F. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6459.
- [11] Truong, Q. D.; Devaraju, M. K.; Honma, I. *J. Power Sources* **2017**, 361, 195.
- [12] NuLi, Y.; Yang, J.; Li, Y.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3794.
- [13] Sun, X.; Bonnick, P.; Nazar, L. F. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 297.
- [14] Liang, Y.; Feng, R.; Yang, S.; Ma, H.; Liang, J.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2012**, 23, 640.
- [15] Liu, B.; Luo, T.; Mu, G.; Wang, X.; Chen, D.; Shen, G. *ACS Nano* **2013**, 7, 8051.
- [16] Duffort, V.; Sun, X.; Nazar, L. F. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12458.
- [17] Ding, Y.; Ren, X.; Chen, D.; Wen, F.; Li, T.; Xu, F. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 3004.
- [18] Sun, X.; Bonnick, P.; Duffort, V.; Liu, M.; Rong, Z.; Persson, K. A.; Ceder, G.; Nazar, L. F. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 2273.
- [19] Tang, M.; Li, H.; Wang, E.; Wang, C. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, 29, 232.
- [20] Dawut, G.; Lu, Y.; Zhao, Q.; Liang, J.; Tao, Z. L.; Chen, J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, 32, 1593 (in Chinese). (古丽巴哈尔·达吾提, 卢勇, 赵庆, 梁静, 陶占良, 陈军, 物理化学学报, **2016**, 32, 1593.)
- [21] McAllister, B. T.; Kyne, L. T.; Schon, T. B.; Seferos, D. S. *Joule* **2019**, 3, 620.
- [22] Qin, K.; Huang, J.; Holguin, K.; Luo, C. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 3950.
- [23] Song, Z.; Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2280.
- [24] Williams, D. L.; Byrne, J. J.; Driscoll, J. S. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 2.
- [25] Kumar, G.; Sivashanmugam, A.; Muniyandi, N.; Dhawan, S. K.; Trivedi, D. C. *Synth. Met.* **1996**, 80, 279.
- [26] Shadike, Z.; Tan, S.; Wang, Q. C.; Lin, R.; Hu, E.; Qu, D.; Yang, X. *Q. Mater. Horiz.* **2021**, 8, 471.
- [27] NuLi, Y.; Guo, Z.; Liu, H.; Yang, J. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1913.
- [28] NuLi, Y.; Chen, Q.; Wang, W.; Wang, Y.; Yang, J.; Wang, J. *Sci. World J.* **2014**, 2014, 107918.
- [29] Lu, Y.; Zhang, Q.; Li, L.; Niu, Z.; Chen, J. *Chem* **2018**, 4, 2786.
- [30] Chen, Q.; NuLi, Y.; Guo, W.; Yang, J.; Wang, J.; Guo, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, 29, 2295.
- [31] Ha, S. Y.; Lee, Y. W.; Woo, S. W.; Koo, B.; Kim, J. S.; Cho, J.; Lee, K.; Choi, N. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 4063.
- [32] Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1402034.
- [33] Xie, J.; Zhang, Q. *Small* **2019**, 15, 1805061.
- [34] Sano, H.; Senoh, H.; Yao, M.; Sakaebe, H.; Kiyobayashi, T. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1594.
- [35] Senoh, H.; Sakaebe, H.; Sano, H.; Yao, M.; Kuratani, K.; Takeichi, N.; Kiyobayashi, T. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, A1315.
- [36] Pan, B.; Zhou, D.; Huang, J.; Zhang, L.; Burrell, A. K.; Vaughey, J. T.; Zhang, Z.; Liao, C. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A580.
- [37] Debashis, T.; Viswanatha, H. M.; Harish, M. N. K.; Sampath, S. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 070561.
- [38] Bitenc, J.; Pirnat, K.; Bančić, T.; Gaberšček, M.; Genorio, B.; Randon-Vitanova, A.; Dominko, R. *ChemSusChem* **2015**, 8, 4128.
- [39] Song, Z.; Qian, Y.; Gordin, M. L.; Tang, D.; Xu, T.; Otani, M.; Zhan, H.; Zhou, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13947.
- [40] Pan, B.; Huang, J.; Feng, Z.; Zeng, L.; He, M.; Zhang, L.; Vaughey, J. T.; Bedzyk, M. J.; Fenter, P.; Zhang, Z.; Burrell, A. K.; Liao, C. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1600140.
- [41] Bitenc, J.; Pirnat, K.; Žagar, E.; Randon-Vitanova, A.; Dominko, R. *J. Power Sources* **2019**, 430, 90.
- [42] Bitenc, J.; Pirnat, K.; Mali, G.; Novosel, B.; Vitanova, A. R.; Dominko, R. *Electrochem. Commun.* **2016**, 69, 1.
- [43] Tian, J.; Cao, D.; Zhou, X.; Hu, J.; Huang, M.; Li, C. *ACS Nano* **2018**, 12, 3424.
- [44] Dong, H.; Tutusaus, O.; Liang, Y.; Zhang, Y.; Lebens-Higgins, Z.; Yang, W.; Mohtadi, R.; Yao, Y. *Nat. Energy* **2020**, 5, 1043.
- [45] Rodríguez-Pérez, I. A.; Yuan, Y.; Bomnier, C.; Wang, X.; Ma, L.; Leonard, D. P.; Lerner, M. M.; Carter, R. G.; Wu, T.; Greaney, P. A.; Lu, J.; Ji, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13031.
- [46] Cui, L.; Zhou, L.; Zhang, K.; Xiong, F.; Tan, S.; Li, M.; An, Q.;

- Kang, Y. M.; Mai, L. *Nano Energy* **2019**, *65*, 103902.
- [47] Yang, H.; Xu, F. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 1455.
- [48] Bančić, T.; Bitenc, J.; Pirnat, K.; Lautar, A. K.; Grdadolnik, J.; Vitanova, A. R.; Dominko, R. *J. Power Sources* **2018**, *395*, 25.
- [49] Fan, X.; Wang, F.; Ji, X.; Wang, R.; Gao, T.; Hou, S.; Chen, J.; Deng, T.; Li, X.; Chen, L.; Luo, C.; Wang, L.; Wang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7146.
- [50] Wang, Y.; Liu, Z.; Wang, C.; Hu, Y.; Lin, H.; Kong, W.; Ma, J.; Jin, Z. *Energy Storage Mater.* **2020**, *26*, 494.
- [51] Dong, H.; Liang, Y.; Tutusaus, O.; Mohtadi, R.; Zhang, Y.; Hao, F.; Yao, Y. *Joule* **2019**, *3*, 782.
- [52] Ding, Y.; Chen, D.; Ren, X.; Cao, Y.; Xu, F. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 14111.
- [53] Cao, Y.; Wang, M.; Wang, H.; Han, C.; Pan, F.; Sun, J. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200057.
- [54] Li, J.; Jing, X.; Li, Q.; Li, S.; Gao, X.; Feng, X.; Wang, B. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3565.
- [55] Mao, M.; Luo, C.; Pollard, T. P.; Hou, S.; Gao, T.; Fan, X.; Cui, C.; Yue, J.; Tong, Y.; Yang, G.; Deng, T.; Zhang, M.; Ma, J.; Suo, L.; Borodin, O.; Wang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17820.
- [56] Sun, R.; Hou, S.; Luo, C.; Ji, X.; Wang, L.; Mai, L.; Wang, C. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3880.
- [57] Li, S.; Liu, Y.; Dai, L.; Li, S.; Wang, B.; Xie, J.; Li, P. *Energy Storage Mater.* **2022**, *48*, 439.

(Cheng, B.)