

# 水系镁电池正极材料类型及核心挑战

王海龙<sup>1</sup> 杨浪<sup>2</sup> 王子宇<sup>1</sup> 刘明哲<sup>1</sup> 王金雨<sup>1\*</sup>

1. 沈阳科技学院 辽宁沈阳 110167

2. 沈阳化工大学 辽宁沈阳 10142

**摘要:** 水系镁电池 (AMIB) 的性能突破高度依赖正极材料的创新发展, 当前正极材料已形成无机、有机、复合/杂化三大体系, 各体系因结构特性展现出差异化性能优势, 同时也面临共性与个性的性能瓶颈。本文系统梳理 AMIB 正极材料的主要类型 (无机材料中的层状金属氧化物、聚阴离子化合物等, 有机材料中的醌类、有机硫化物等, 复合/杂化材料中的无机-无机、无机-有机复合等), 并深入分析正极材料面临的四大核心挑战 ( $Mg^{2+}$  扩散动力学迟缓、循环结构稳定性差、电子导电性低、电解液-正极兼容性差), 为针对性优化材料性能提供方向。

**关键词:** 水系镁电池; 正极材料类型; 无机正极; 有机正极; 复合正极

## 引言

为应对全球能源转型对电化学储能的迫切需求, 水系镁电池 (AMIB) 凭借其高安全性、低成本及镁资源储量丰富等优势成为研究热点。其性能主要取决于正极材料, 目前无机、有机和复合/杂化三大类材料各有优劣: 无机材料结构稳定但动力学迟缓, 有机材料结构可调但易溶解, 复合材料则面临界面与分散问题。AMIB 发展仍面临  $Mg^{2+}$  扩散动力学慢、结构退化、导电性低及电解液兼容性差四大挑战。本文系统梳理正极材料进展, 分析材料构效关系与问题成因, 旨在为 AMIB 正极优化提供理论参考。

## 一、水系镁电池正极材料的主要类型与研究进展

水系镁电池 (AMIB) 的无机正极材料凭借其结构稳定和明确的储镁机制, 成为当前商业化探索的主流方向, 主要包括层状金属氧化物/氢氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物 (PBAs) 以及过渡金属硫化物/硒化物等类别。其中, 层状金属氧化物/氢氧化物以  $\alpha$ - $MnO_2$ 、 $\delta$ - $MnO_2$ 、 $V_2O_5$  和  $Ni(OH)_2$  为代表, 其层间空隙为  $Mg^{2+}$  的可逆嵌入/脱出提供了传输通道, 并可通过溶剂分子或可交换离子 (如  $OH^-$ ) 调节层间环境和迁移能垒。该类材料通常表现出 100-200 mAh/g 的比容量, 源于层内过渡金属离子的氧化还原反应, 然而也面临  $Mg^{2+}$  扩散动力学缓慢和结构在循环中易发生不可逆变化的瓶颈。为此, 研究通过金属离子掺杂 (如  $Al^{3+}$ 、 $Co^{2+}$  等) 稳定晶格结构, 或采用碱金属插层、水合改性 (如  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) 等方式

扩大层间距、减弱静电相互作用, 从而提升离子扩散速率与结构耐久性。

## 二、聚阴离子化合物

聚阴离子化合物以磷酸钒镁 ( $Mg_3V_2(PO_4)_3$ )、磷酸锰镁 ( $MgMnPO_4$ ) 为典型代表, 核心优势源于刚性晶体框架与  $PO_4^{3-}$  聚阴离子基团的协同作用:  $PO_4^{3-}$  通过强共价键与金属阳离子形成三维交联框架, 抑制充放电过程中晶体体积膨胀与结构坍塌, 赋予材料优异热稳定性;  $PO_4^{3-}$  高电负性可通过诱导效应调节材料电子结构, 为高工作电压奠定基础, 同时降低  $Mg^{2+}$  脱嵌能量壁垒, 提升离子传输可逆性。

电化学性能上, 该类材料工作电压区间为 2.0-3.0 V (vs  $Mg/Mg^{2+}$ ), 显著高于传统  $MnO_2$  正极 (低于 1.5 V vs  $Mg/Mg^{2+}$ ), 能有效提升电池能量密度, 且刚性框架使其循环稳定性远优于部分过渡金属氧化物。但其短板同样突出:  $PO_4^{3-}$  的绝缘性导致材料电子导电性差 (如  $MgMnSiO_4$  电导率低至  $10^{-12}$  S/cm), 制约电荷传输效率; 同时, 刚性框架对  $Mg^{2+}$  扩散的限制导致比容量偏低, 难以满足高能量密度需求。

### 1. 普鲁士蓝类似物 (PBAs)

PBAs 的核心优势是独特的立方晶系开放框架, 由过渡金属离子 (Fe、Co、Ni 等) 与氰根离子通过配位键有序连接构成, 原子排列层面形成大量规则晶格空位, 为  $Mg^{2+}$  快速迁移提供通道, 使其在高倍率充放电条件下仍能保持稳定电化学响应, 展现优异倍率性能。

但 PBAs 存在明显局限性: 一是晶格空位破坏材料

结构完整性，阻碍电子传输，导致电阻率升高、循环稳定性下降如图1；二是材料化学稳定性对电解液pH值极为敏感，pH偏离适宜范围时，框架结构易分解坍塌，引发电化学性能衰减，严重影响电池循环寿命与长期可靠性。

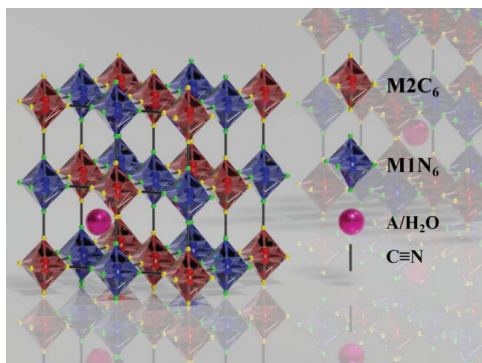


图1 普鲁士蓝类似物 (PBAs) 的结构模型

## 2. 过渡金属硫化物/硒化物

过渡金属硫化物 (如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$ ) 与硒化物以层状或颗粒状形态存在，储镁过程依赖转换反应机制，通过化学键断裂与重构实现  $\text{Mg}^{2+}$  高效储存，其最突出优势是高比容量，远超传统氧化物正极。但该类材料循环稳定性极差：充放电循环中会发生超过200%的体积变化，破坏晶体结构与微观形貌，导致活性颗粒团聚，阻碍镁离子与电子传输；持续体积变化还会引发材料粉碎，使活性物质与集流体接触失效，最终造成容量快速衰减，限制其实际应用。

## 三、有机正极材料 (新兴研究方向)

有机正极材料尚处实验室探索阶段，以碳、氢、氧等元素为主，具备结构可调、环境友好、理论比容量高等优势，主要包括醌类化合物、有机硫化物、导电聚合物三类。

### 1. 醌类化合物

醌类化合物 (如蒽醌) 的核心结构优势是分子中的共轭羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 基团，充放电过程中，羰基可与  $\text{Mg}^{2+}$  发生可逆络合反应，通过化学键断裂与形成完成电荷储存与释放。其突出优势是高理论比容量 (2000-5000 mAh/g) 与环境友好性，分子组成简单，制备与废弃后处理对环境污染小。

### 2. 有机硫化物

有机硫化物 (如二硫化物、聚硫化物) 的核心结构特征是分子内 S-S 键，储镁过程依赖 S-S 键的可逆断裂与重新形成，完成  $\text{Mg}^{2+}$  嵌入与脱嵌，基于化学键变化的储

镁方式使其具备高理论比容量 (部分材料超 500 mAh/g)，远超当前主流无机正极材料。但其性能短板明显：一是电子导电性差，大电流充放电时存在显著极化现象，限制倍率性能；二是循环过程中材料体积变化大，易引发电极结构坍塌与粉化，缩短循环寿命。

### 3. 导电聚合物

导电聚合物 (如聚吡咯、聚苯胺) 凭借共轭  $\pi$  键骨架结构展现优势：共轭结构为电子传输提供高效通道，导电性远超传统有机正极材料；可通过掺杂与脱掺杂过程实现电荷可逆存储，无需额外导电剂改善电子传导，简化电极制备工艺。

### 4. 复合/杂化正极材料

复合/杂化正极材料通过多相协同整合不同材料优势，突破单一材料性能局限，是近年研究热点，主要包括无机-无机复合、无机-有机复合、异质结构三类。

#### (1) 无机-无机复合正极

该类复合通过活性相与导电相、结构稳定相结合优化性能：活性相-导电相复合 (如  $\text{V}_2\text{O}_5$ /石墨烯) 中，石墨烯构建导电网络，使电子电导率提升三个数量级；活性相-结构稳定相复合 (如  $\text{Mg}_2\text{FeSiO}_4$  与  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  复合) 中， $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  刚性骨架降低  $\text{Mg}_2\text{FeSiO}_4$  体积膨胀，促进  $\text{Mg}^{2+}$  传输。但需突破界面阻抗、组分分散不均、规模化制备难题，未来需结合原位表征与精准合成技术推进实用化。

#### (2) 无机-有机复合正极

无机-有机复合的核心是性能互补：无机材料 (如金属硫化物、氧化物) 提供稳定骨架与高理论比容量，有机材料 (如醌类、导电聚合物) 构建电子传输通道、缓冲体积变化。例如， $\text{MoS}_2$  与蒽醌复合时，蒽醌分子通过  $\pi-\pi$  相互作用插层进入  $\text{MoS}_2$  层间，扩大层间距以降低  $\text{Mg}^{2+}$  扩散能垒，其共轭骨架还能构建高效电子传输网络，改善  $\text{MoS}_2$  倍率性能差的问题。

#### (3) 异质结构正极

异质结构 (如核壳结构、异质结) 通过界面工程优化性能： $\text{MnO}_2$ @C 核壳结构中， $\text{MnO}_2$  作为活性核保障储镁活性位点，碳壳构建电子传输通道、隔离电解液侵蚀，缓解  $\text{MnO}_2$  导电性差与结构易坍塌的问题，相较于纯  $\text{MnO}_2$ ，电子电导率与容量保持率显著提升； $\text{V}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> 异质结中， $\text{V}_2\text{O}_5$  提供储镁活性，TiO<sub>2</sub> 稳定结构，异质界面晶格缺陷与调控后的通道结构降低  $\text{Mg}^{2+}$  扩散能垒，改善倍率性能。

#### 四、正极材料面临的关键挑战

##### 1. 镁离子扩散动力学迟缓

Mg<sup>2+</sup>因高电荷密度表现出强极化特性，一方面与宿主材料产生强烈静电相互作用，另一方面导致其在插层型主体材料中扩散动力学缓慢、迁移速率低，难以形成稳定嵌入式化合物，制约电池整体电化学性能。

具体表现为： $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>一维隧道结构中，Mg<sup>2+</sup>迁移能垒高达0.8 eV，显著高于锂离子电池正极材料中锂离子扩散能垒，200 mA/g电流密度下容量保持率不足40%；层状V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中，Mg<sup>2+</sup>与钒氧层间强库仑相互作用阻碍离子快速迁移；聚阴离子型正极材料（如MgMnSiO<sub>4</sub>）中，结构框架强局域约束与Mg<sup>2+</sup>高电荷密度共同抑制离子迁移能力，较高倍率下充放电性能不理想，倍率性能差。

##### 2. 循环过程中结构稳定性差

AMIB主流正极材料均面临Mg<sup>2+</sup>嵌入/脱出引发的结构退化难题如图2，不同材料体系表现出差异化失效机制：层状MnO<sub>2</sub>等插层型材料因Mg<sup>2+</sup>反复嵌入/脱出产生“呼吸效应”，层间距持续胀缩导致层间剥离与结构坍塌，前5次循环内容量衰减超50%；MoS<sub>2</sub>等转换型硫化物因超200%体积变化率引发颗粒粉化与团聚，循环50周后活性物质利用率下降60%以上；普鲁士蓝类似物在高pH电解液中易发生金属离子溶解，直接导致框架结构崩塌；未改性钒酸铵正极经历1000次循环后容量保持率仅35%，根本原因是Mg<sup>2+</sup>反复嵌入导致的层间结构渐进式破坏。

#### 总结

综上所述，镁离子电池正极材料的研究虽已取得显著进展，但仍面临诸多关键挑战。从扩散动力学迟缓、结构稳定性不足到电子导电性偏低，以及电解液兼容性问题，这些短板严重制约了其实际应用进程。未来研究需聚焦于多维度协同改性策略：通过纳米结构设计与表面工程优化离子传输通道，提升扩散动力学；开发新型复合结构以增强结构稳定性；探索高效导电网络构建方法改善电子传输特性；同时开发宽电化学窗口、高稳定

性的电解液体系。值得注意的是，单一改性手段往往难以满足实际应用需求，多策略耦合的综合改性方案将成为突破性能瓶颈的关键。随着原位表征技术的进步和计算材料学的发展，结合实验与理论深入理解构效关系，将为设计高性能镁离子电池正极材料提供新的思路，推动其向实用化迈进。

#### 参考文献

- [1]Huang B, Wang W, Pu T, et al. Two-dimensional porous (Co, Ni)-based monometallic hydroxides and bimetallic layered double hydroxides thin sheets with honeycomb-like nanostructure as positive electrode for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 630-640.
- [2]段元晨. 固体氧化物燃料电池Mn基新型阴极材料制备与物性研究[D]. 江西理工大学, 2023. DOI: 10.27176/d.cnki.gnfyc.2023.000946.
- [3]Orikasa Y, Yamamoto K, Masese T, et al. Application of Polyanion Compounds for Magnesium Battery Cathode[C]// ECS Meeting Abstracts. IOP Publishing, 2013 (6): 434.
- [4]张培阳. 镁电池普鲁士蓝类似物正极材料的制备与性能研究[D]. 重庆大学, 2022. DOI: 10.27670/d.cnki.gcqdu.2022.004036.
- [5]Chen J, Wei L, Mahmood A, et al. Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 585-612.
- [6]张琴. 镁离子电池过渡金属硫化物正极材料的制备与电化学性能研究[D]. 重庆大学, 2022. DOI: 10.27670/d.cnki.gcqdu.2022.003212.
- [7]孙睿敏. 过渡金属硫化物储能电极材料设计制备及电化学性能研究[D]. 武汉理工大学, 2018.
- [8]高丹梅. 过渡金属硫化物储镁的第一性原理研究[D]. 重庆大学, 2022. DOI: 10.27670/d.cnki.gcqdu.2022.002814.