镁离子电池用Mg-0.1Sn负极材料的组织特征和电化学行为

李 瑜[1] 程伟丽[1,2] 穆映洲[2] 王利飞[1] 王红霞[1] 崔泽琴[1] 张全福[2] 宋 蕾[2] 余 晖[3]

1 太原理工大学 材料科学与工程学院 太原 030024
2 孝义市东义镁业有限公司 山西省多功能镁合金成型创新技术中心 孝义 032308
3 河北工业大学 材料科学与工程学院 天津 300132

摘 要 镁离子电池凭借其高体积比容量和安全性，具有成为新型储能系统的优异潜力。然而，纯Mg阳极的不均匀剥离和较大的过电位会导致严重的点蚀穿孔，从而导致其失效。本工作通过挤压工艺制备出一种具有均质等轴晶组织的Mg-0.1Sn (质量分数，%)负极材料，从而实现了均匀且快速的Mg沉积/剥离过程。在电流密度为1 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}的条件下，过电位仅为0.21 V，且完成了1000 cyc循环。此外，与Mo_6S_8正极相匹配，组成的全电池在充放电倍率1 C下可循环1800 cyc，表现出较好的循环稳定性。其优异的循环稳定性主要是由于Sn元素均匀固溶在Mg基体中，并参与了充、放电循环过程，有效缓解了体积膨胀，抑制了微裂纹扩展，同时表面形成的$SnCl_2$降低了局部Cl^-的浓度，减缓了电解液的腐蚀。

关键词 镁离子电池，Mg-Sn合金，微观组织，电化学性能
中图分类号 TM912 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1737-12

Microstructural Characteristics and Electrochemical Behavior of a Mg−0.1Sn Anode for Magnesium-Ion Batteries

LI Yu [1], CHENG Weili [1,2], MU Yingzhou [2], WANG Lifei [1], WANG Hongxia [1], CUI Zeqin [1], ZHANG Quanfu [2], SONG Lei [2], YU Hui [3]

1 School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China
2 Technology Innovation Center of Forming in Multifunctional Mg Alloys of Shanxi Province, Xiaoyi Dongyi Magnesium Industry Co. Ltd., Xiaoyi 032308, China
3 School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300132, China

Correspondent: CHENG Weili, professor, Tel: (0351)6010021, E-mail: chengweili7@126.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.52375370), Natural Science Foundation of Shanxi Province (No.202103021224049), Shanxi−Zhejiang University New Materials and Chemical Research Institute Scientific Research Project (No.2022SX-TD025), and Lvliang City University−Local Government Cooperation Key Research and Development Project (No.2023XDHZ09)

Manuscript received 2025−01−17, in revised form 2025−08−05

资助项目 国家自然科学基金项目No.52375370，山西省自然科学基金项目No.202103021224049，山西省-浙江大学新材料与化工研究院技术开发项目No.2022SX-TD025，及吕梁市校地合作重点研发专项项目No.2023XDHZ09
收稿日期 2025-01-17 **定稿日期** 2025-08-05
作者简介 李 瑜，女，1996年生，硕士生
通讯作者 程伟丽，chengweili7@126.com，主要从事先进镁基材料开发及性能调控的研究
引用格式 李 瑜, 程伟丽, 穆映洲等. 镁离子电池用Mg-0.1Sn负极材料的组织特征和电化学行为 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1737−1748.
Li Y, Cheng W L, Mu Y Z, et al. Microstructural characteristics and electrochemical behavior of a Mg−0.1Sn anode for magnesium-ion batteries [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1737−1748. DOI: 10.11900/0412.1961.2025.00023

ABSTRACT With the global emphasis on renewable energy, the development of large-scale energy storage technologies has become essential for achieving carbon neutrality. Lithium-ion batteries (LIBs) are currently the most widely used and technologically mature energy storage systems; however, resources such as Li, Co, and Ni are scarce in China, resulting in high production costs. Moreover, the growth of lithium dendrites poses serious safety risks, as these structures can penetrate the separator, cause short circuits, and potentially lead to thermal runaway, fires, or explosions. In light of these challenges, while significant progress has been made in developing protection strategies for LIBs, researchers are increasingly exploring alternative metal-ion battery systems, including magnesium-ion, sodium-ion, and zinc-ion batteries. Among these, rechargeable magnesium-ion batteries (MIBs) are considered one of the most promising next-generation energy storage technologies. Compared with metallic Li, metallic Mg offers a higher volumetric capacity and a relatively low reduction potential. In addition, Mg is more abundant in the Earth's crust and theoretically resistant to dendrite formation under appropriate conditions due to its low self-diffusion barrier. Its chemical stability in air and lower flammability also contribute to improved operational safety. MIBs thus present a promising route toward safe, high-capacity energy storage. However, challenges such as uneven stripping and high overpotential at the Mg anode lead to pitting corrosion and premature failure. To address these issues, a Mg–0.1Sn (mass fraction, %) anode material with a homogeneous equiaxed structure was prepared via extrusion, yielding an average grain size of (15.6 ± 2.4) μm and a texture strength of 17.40 MRD. The electrochemical performance of this alloy was compared with that of a pure Mg anode to achieve more uniform and rapid Mg deposition/stripping behavior. At a current density of 1.0 mA/cm^2 and a deposition capacity of 0.5 mA·h/cm^2, the overpotential of the T0//T0 symmetric cell was only 0.21 V, maintaining stable operation for up to 1000 cyc, whereas the P-Mg//P-Mg cell sustained only 505 cyc. The T0//Cu half-cell also exhibited excellent cycling stability for over 450 cyc with an average coulombic efficiency of 98.88%. In contrast, after 230 cyc, the coulombic efficiency of the P–Mg//Cu cell fluctuated significantly and remained comparatively low. Furthermore, when paired with a Mo_6S_8 cathode, the T0//Mo_6S_8 full cell maintained good cycling stability for over 1800 cyc at a rate of 1 C. The superior cycling performance of the Mg–0.1Sn anode is attributed primarily to the uniform solid solution of Sn within the Mg matrix. Furthermore, the Sn component participates in the charge–discharge processes, effectively mitigating volume expansion and suppressing microcrack propagation. Meanwhile, the formation of $SnCl_2$ on the anode surface reduces the local Cl^- concentration, thereby slowing electrolyte corrosion and enhancing overall electrode stability.

KEYWORDS magnesium-ion battery, Mg–Sn alloy, microstructure, electrochemical performance

随着全球对可再生能源的重视，大规模储能技术的发展成为实现碳中和目标的重要一环。锂离子电池是使用范围最广、技术最成熟的储能装备，但我国Li、Co、Ni等资源极为短缺，使得锂离子电池造价偏高，同时锂枝晶刺穿隔膜会引发短路，导致电池爆炸等安全问题[1~4]。在此基础上，在继续研发高效锂离子电池保护策略的同时，科研人员也研究了其他金属离子电池体系，如镁、钠、锌等离子电池体系[5~7]。其中，镁离子电池作为下一代储能装置，相关技术被认为是最有前景的发展路径之一。与金属Li相比，金属Mg具有更高的体积比容量(3833 mA·h/cm^3)和较低的氧化还原电位(2.37 V，相对于标准氢电极)，同时在地壳中储量丰富[8,9]。由于Mg的自扩散壁垒低，在理论上不易形成枝晶，同时其在空气中具有更高的安全性，可提升电池体系的安全性能。然而，现阶段镁离子电池负极材料与大多数传统电解质的兼容性较差，其界面副反应和Mg不均匀的沉积/剥离行为严重缩短电池寿命，特别是在含Cl^-电解液中，以及大于1 mA/cm^{2}的中、高电流密度下，点蚀穿孔严重，从而导致负极材料的快速失效，限制了镁离子电池的大规模应用。

目前，优化负极材料电化学性能的策略主要包括表面改性、构建三维主体纳米结构设计和电解质优化等[10~12]，这些策略可以有效抑制镁负极与电解液之间的表面钝化，改善其沉积/剥离行为，从而提高循环稳定性和倍率性能。然而，它们通常需要复杂的制备工艺或预循环/预沉积工序。金属电极制备工艺简单，且有效改善了镁负极的电化学性能。研究[13~17]表明，添加IIIA、IVA和VA族元素(In、Sn、Bi等)有可能克服这些限制，提高循环稳定性。Gu等[18]通过球磨法制备的$Bi_{10}Sb_{10}Sn_{80}$负极可以在电流密度20 mA/g下提供517 mA·h/g的高放电比容量，并在

500 mA/g下提供417 mA·h/g的优异倍率容量,但其循环性能仍然较差。此外,添加高浓度的Bi、Sn、Sb等元素会导致循环过程中产生体积膨胀,从而使电池失效。低合金化设计理念不仅可以保持电池高容量的沉积/剥离行为,还可以抑制体积膨胀并且降低成本。Liu等[19]通过高温熔炼和挤压工艺制备的Mg-1Gd (原子分数,%)负极与Mo_6S_8组成的全电池具有高倍率性能(充放电倍率为5 C,1 C对应的电流密度为128.8 mA/g,容量为73.5 mA/g)和超长循环稳定性(5 C时达到8000 cyc循环),但是在大电流密度下,其循环稳定性仍然较差,且Gd价格昂贵,不利于其大规模应用。

近期的研究[20,21]表明,Mg-Sn合金作为一种新型电极材料,Sn元素的加入可以显著调控Mg沉积/剥离动力学及稳定性,能够有效降低镁负极的过电位,提高Mg^{2+}的扩散能力,从而增强电池的倍率性能和循环寿命。此外,Mandai和Somekawa[22]通过挤压工艺制备了具有异质和均质结构的镁负极材料,研究了显微组织对其电化学性能的影响,发现电化学过程中的沉积/剥离行为与晶界有很强的相关性,由强基面织构和均匀等轴晶组织组成的镁负极材料有利于其电化学反应活性的提高。

因此,本工作通过热挤压工艺获取具有均匀等轴晶组织的Mg-0.1Sn (质量分数,%,下同)电极材料,并将纯Mg作为对照电极,研究了Sn元素微合金化对其沉积/剥离行为和电化学行为的影响。旨在深入探讨Mg-Sn电极在镁离子电池中的应用潜力。

1 实验方法

1.1 材料的制备

名义成分为Mg-0.1Sn的铸锭由纯度为99.99%的纯Mg和纯Sn在高温电阻炉中熔炼获得,将其浇铸到提前预热至200 ℃的紫铜模具中,得到直径60 mm、长120 mm的铸锭,熔炼过程在CO_2和SF_6(体积比40∶1)的保护气氛下进行。将铸锭车至光亮后进行二级固溶处理(420 ℃、1 h + 500 ℃、3 h),随后立即进行水淬。基于镁合金动态再结晶温度范围为250~350 ℃,将挤压温度设定为300 ℃。为促进动态再结晶的发生,降低局部应力集中程度,形成均匀的等轴晶组织,将挤压参数设定为挤压比25∶1、挤压速率0.1 mm/s,制得宽度20 mm、厚度5 mm的挤压态Mg-0.1Sn合金,下文简称T0合金。

负极(电极片)的制备:将T0合金板沿着挤压方向经线切割得到边长15 mm、厚度0.7 mm的正方形薄片,随后经水磨砂纸逐级研磨至2000号,将正方形薄片打磨至厚度为0.3 mm,再使用MSK-T10切片机将正方形薄片加工成直径12 mm、厚度0.3 mm的圆形极片。此外,作为实验的对照组,将厚度为0.2 mm的纯Mg箔通过MSK-T10切片机加工成直径12 mm的圆形极片,最后将T0极片和纯Mg极片(简称P-Mg)在2000号砂纸上轻轻打磨,去掉表面氧化层,打磨后的厚度约为0.2 mm,之后立即放入无水乙醇中保存。在组装电池前,将极片放在超声波清洗仪中超声清洗30 min,之后在80 ℃的条件下放入真空干燥箱中干燥1 h,随后转移至手套箱备用。

正极Mo_6S_8的制备:本工作采用熔融盐的制备方法合成Mo_6S_8。首先,将0.1 g CuS、0.05 g MoS_2、0.15 g Mo粉和2 g KCl放入球磨罐中(球石质量比为1∶10),在XQM-0.4A立式行星式球磨机中球磨混合3 h后放入Al_2O_3瓷舟中,转速350 r/min。将瓷舟放入真空管式炉中,在Ar气氛围下,从室温升到300 ℃,升温速率为10 ℃/min,保温1 h,随后从300 ℃升到1000 ℃,升温速率为10 ℃/min,保温24 h后,以5 ℃/min的速率降温至300 ℃,最后随炉冷却至室温。为充分溶解KCl,用超声仪和磁力搅拌器进行超声清洗搅拌,之后将样品在110 ℃下干燥12 h,得到$Cu_2Mo_6S_8$。加入浓度为6 mol/L的HCl溶液50 mL,进行充分的磁力搅拌,再通过去离子水多次洗涤后在80 ℃下真空干燥12 h,得到Mo_6S_8粉末。将Mo_6S_8粉末与导电炭黑(Super P)和聚偏二氟乙烯(PVDF)以8∶1∶1的重量比在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合以形成均匀的浆料。然后将浆料涂覆到铜箔集流体上并在80 ℃下在真空中干燥12 h后,将其裁剪为直径10 mm的圆形极片,获得Mo_6S_8阴极,所得电极的负载质量控制到约1.1 mg/cm^2。

1.2 电池的组装和电化学性能测试

所有电池(2032型电池)组装都在充满Ar气的手套箱(O_2含量< 0.01×10^{-6},H_2O含量< 0.01×10^{-6})中进行。对称电池由两个P-Mg电极或T0合金电极、Whatman GF/D玻璃纤维和120 μL全苯基络合物(APC, 0.4 mol/L $(MgPhCl)_2$-$AlCl_3$/四氢呋喃(THF))电解质组成,分别表示为P-Mg//P-Mg和T0//T0。通过Neware BTSDA 7.6.0.404电池测试系统进行电池的恒电流充、放电循环和倍率性能测试。充、放电循环性能测试参数为:分别在不同电流密度和沉积容量条件下(1.0 mA/cm^{2}和0.5 mA·h/cm^2、1.0 mA/cm^{2}和1.0 mA·h/cm^2、4.0 mA/cm^{2}和1.0 mA·h/cm^2、5.0 mA/cm^{2}和1.25 mA·h/cm^2)恒流放电,1 cyc内先放电再充电。倍率性能参数设置为:在电流密度

分别为0.5、1.0、2.0、4.0、5.0、4.0、2.0、1.0和0.5 mA/cm^2，沉积容量为1.0 mA·h/cm^{2}的参数下，每组循环5 cyc，1 cyc内先充电再放电。在CHI 660电化学工作站上进行电化学阻抗谱(EIS)测试。EIS设定频率为100 kHz~10 mHz，振幅为10 mV，利用ZView 2软件进行阻抗分析。

半电池由P-Mg电极或T0合金电极、铜箔、Whatman GF/D玻璃纤维和120 μL APC电解质组成，分别表示为P-Mg//Cu和T0//Cu。通过Neware BTSDA 7.6.0.404电池测试系统进行Coulombic效率(CE)测试。在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为1.0 mA·h/cm^{2}的条件下恒流放电，随后在此电流密度下恒流充电，使电位上升至1 V。在CHI 660电化学工作站上进行循环伏安(CV)测试，设定电压范围为−1~2 V，扫描速率为25 mV/s。

全电池由P-Mg或T0合金负极、120 μL APC电解质、Mo_6S_8阴极和Whatman GF/D玻璃微纤维隔膜组成，分别表示为P-Mg//Mo_6S_8和T0//Mo_6S_8。通过Neware BTSDA 7.6.0.404电池测试系统进行P-Mg//Mo_6S_8和T0//Mo_6S_8全电池(电位范围为0.1~1.8 V)充、放电循环测试和倍率性能测试。

1.3 微观组织表征

通过JSM-7000 F扫描电子显微镜(SEM)附带的电子背散射衍射仪(EBSD)对T0合金进行微观组织表征，工作电压10~20 kV，工作电流11 nA，工作距离10~15 mm，样品台倾角70°，步长0.25 μm，所有试样观察面均为挤压方向-截面方向组成的平面。通过AZtec软件分析处理EBSD数据，得到晶粒取向、尺寸分布和极图等信息。利用Ultima IV X射线衍射仪(XRD)对T0合金和Mo_6S_8阴极进行物相分析。采用DM 2700M型光学显微镜(OM)对P-Mg微观组织进行表征。通过配备Instruments INCA Energy 350能谱仪(EDS)的Mira 4 SEM观察极片充、放电前后表面的微观形貌。通过AC-TEMSpectra300双球差矫正透射电子显微镜(TEM)在300 kV加速电压下对极片的微观组织进行观察和分析。采用K-Alpha X射线光电子能谱(XPS)确定循环后电极表面的化学组分。使用便携式真空密封仪将在电流密度为1 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}条件下循环30 h (充电状态结束)后的电极从手套箱转移到实验室，在分析室真空度优于5.0 × 10^{-5} Pa、工作电压12 kV、功率72 W的条件下获得高分辨率XPS。使用Avantage 5.9软件分析原始数据，结合能基于284.8 eV处的C1s能级进行校准。

2 实验结果与讨论

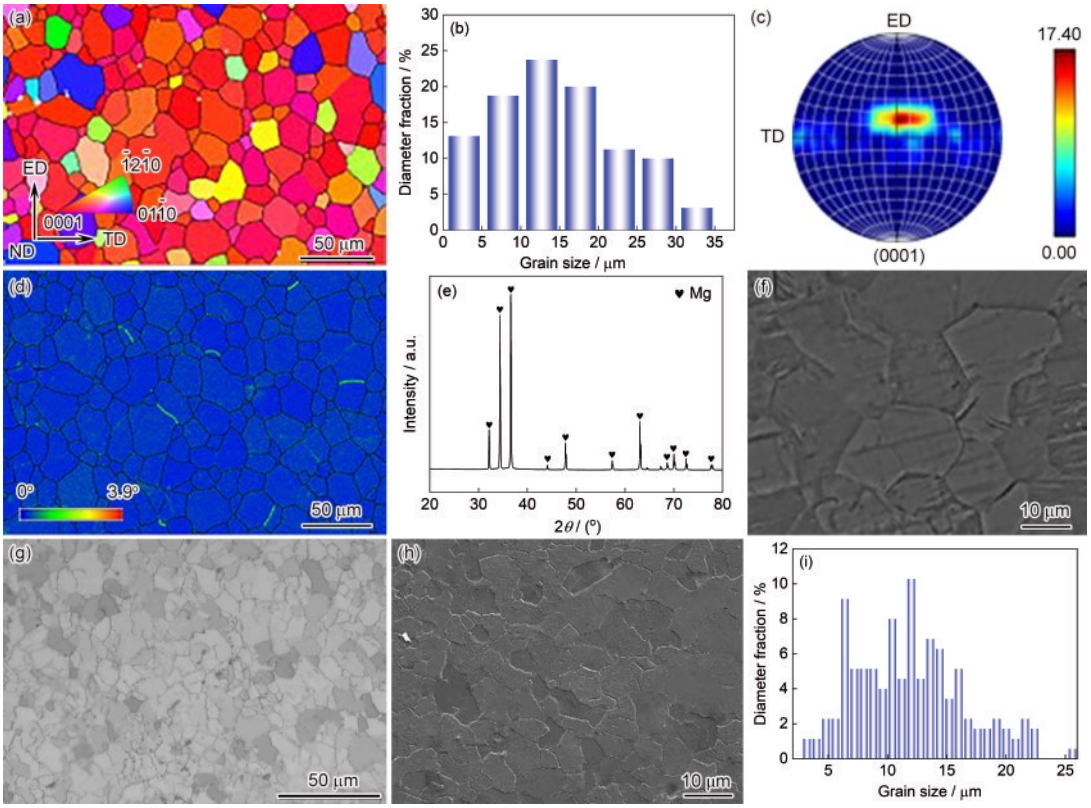
2.1 微观组织

图1a~f为T0合金的显微组织特征。从图1a~c可以看出，T0合金由等轴晶组成，平均晶粒尺寸为(15.6 ± 2.4) μm，合金的织构主要包含基极从法线方向(ND)至挤压方向(ED)偏转18°的偏转型成分，织构的峰值强度为17.40。图1d的局部取向差(kernel average misorientation，KAM)图可以反映晶粒内部的应力集中程度，结果表明合金整体呈现较低的KAM值(平均值0.29°)，晶粒内部的应力呈现均匀分布，只有极少数的晶界附近出现了较低的应力集中。此外，从XRD谱(图1e)和SEM像(图1f)可以看出，T0合金仅由α-Mg相组成。图1g~i为P-Mg的微观组织特征。从OM像(图1g)和SEM像(图1h)可以看出，P-Mg由尺寸分布不均的等轴晶粒和少量被拉长的变形晶粒组成，通过Image J软件统计了P-Mg的平均晶粒尺寸，为(11.9 ± 3.2) μm (图1i)。与T0合金对比，P-Mg平均晶粒尺寸略小于T0合金。

为了进一步分析T0合金的物相组成，进行了TEM高角环形暗场(HAADF)表征，HAADF成像不受厚度衬度的影响，可以更准确地反映样品的元素分布情况。图2为T0合金的HAADF像和相应的EDS元素面扫描图。结果表明，Sn元素完全固溶在α-Mg基体中并均匀分布，占比约为0.09%，没有形成第二相。

2.2 电化学性能

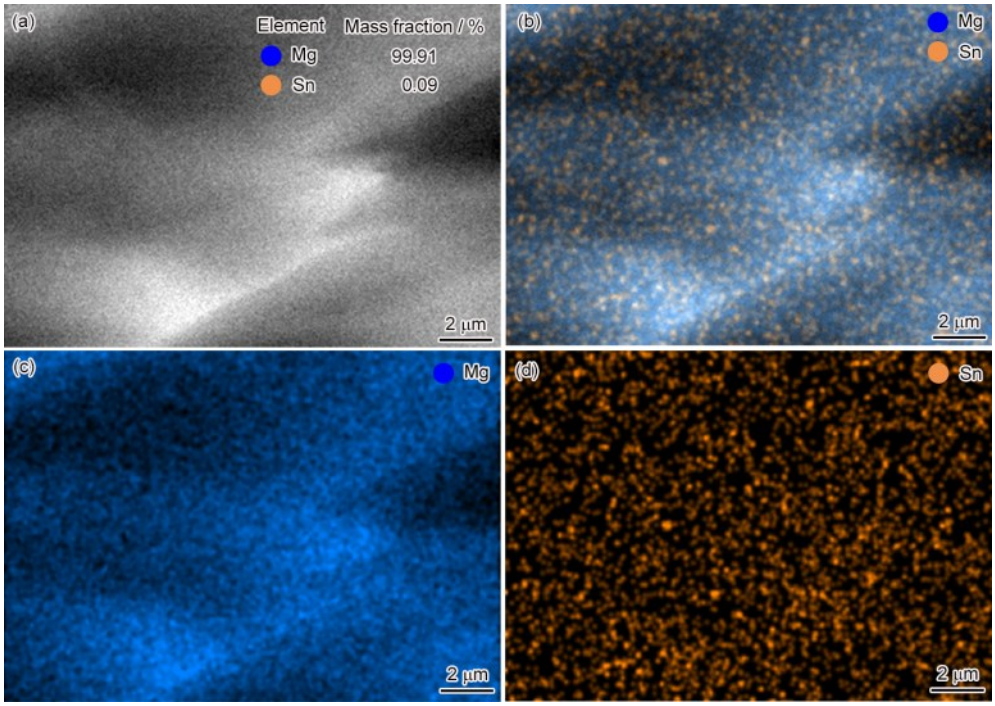
为了研究P-Mg与T0合金负极电化学性能的差异，组装了P-Mg//P-Mg和T0//T0对称电池，并在不同电流密度下进行恒电流充、放电测试。图3a显示了P-Mg//P-Mg和T0//T0在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}条件下的沉积-溶解曲线。可以看出，随着循环的进行，由于金属Mg与电解质之间的副反应，P-Mg//P-Mg电池的过电位逐渐增加。在循环505 h后，P-Mg//P-Mg电池的电压突然下降，这与P-Mg//P-Mg对称电池处于短路状态有关[23,24]。相比之下，T0合金负极的电池可以保持优异的循环稳定性，循环时间超过1000 h且平均过电位较低(0.21 V)。图3b显示了P-Mg//P-Mg和T0//T0在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为1.0 mA·h/cm^{2}条件下的沉积-溶解曲线。可以看出，T0合金负极表现出超过500 h的循环稳定性，值得注意的是，T0//T0的平均过电位(0.16 V)低于P-Mg//P-Mg (0.22 V)。图3c和d分别为P-Mg//P-Mg和T0//T0在电流密度为4.0 mA/cm^2、沉积容量为1.0 mA·h/cm^{2}和电流密



Color online

图 1 Mg-0.1Sn (T0)合金的晶粒取向图、晶粒尺寸分布图、(0001)极图、局部取向差(KAM)图、XRD 谱和 SEM 像，及纯 Mg 极片(P-Mg)的 OM 像、SEM 像和晶粒尺寸分布图

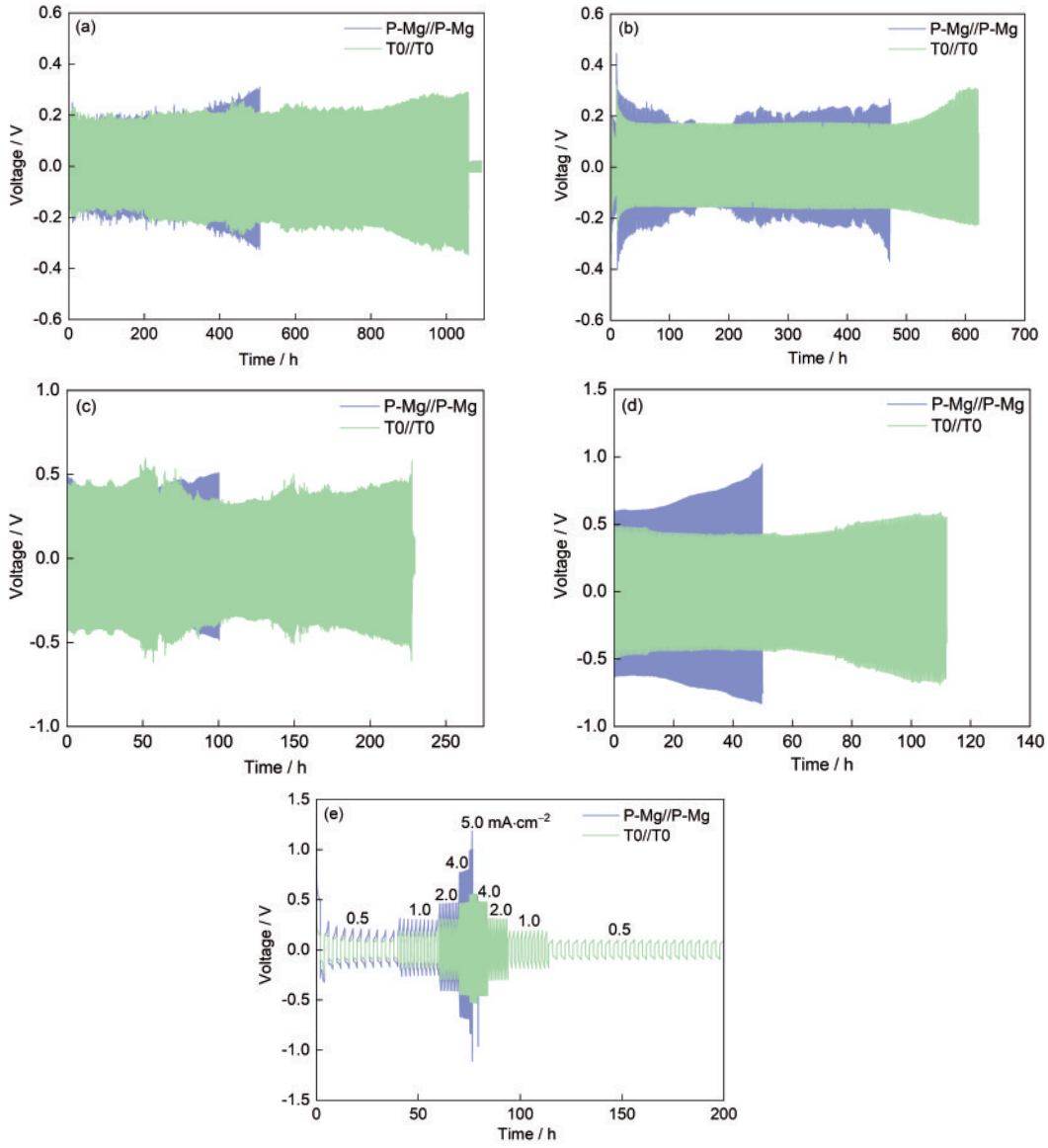
Fig.1 Crystallographic orientation map (ED—extrusion direction, TD—transverse direction, ND—normal direction) (a), grain size distribution map (b), (0001) pole figure (c), kernel average misorientation (KAM) map (d), XRD pattern (e), and SEM image (f) of the Mg−0.1Sn (T0) alloy; OM image (g), SEM image (h), and grain size distribution map (i) of pure Mg (P-Mg)



Color online

图 2 T0 合金的 HAADF 像和相应的元素面扫描图

Fig.2 HAADF image (a) and corresponding elemental mappings (b−d) of T0 alloy



Color online

图3 不同电流密度和沉积容量下P-Mg//P-Mg和T0//T0对称电池的沉积-溶解曲线和沉积容量为1.0 mA·h/cm²时不同电流密度下的倍率性能

Fig.3 Deposition−dissolution curves of P-Mg//P-Mg and T0//T0 symmetric cells under different current densities and deposition capacities of 1.0 mA/cm², 0.5 mA·h/cm² (a), 1.0 mA/cm², 1.0 mA·h/cm² (b), 4.0 mA/cm², 1.0 mA·h/cm² (c), and 5.0 mA/cm², 1.25 mA·h/cm² (d); rate performances under different current densities with deposition capacity of 1.0 mA·h/cm² (e)

度为5.0 mA/cm²、沉积容量为1.25 mA·h/cm²条件下的沉积-溶解曲线。可以看出，随电流密度和沉积容量进一步增加，两种负极材料组装的对称电池的循环寿命也有所降低，P-Mg//P-Mg的循环寿命分别为100和50 h，T0//T0的循环寿命分别为230和110 h，远高于P-Mg//P-Mg，且平均过电位低于P-Mg//P-Mg。图3e为沉积容量为1.0 mA·h/cm²时不同电流密度下P-Mg//P-Mg和T0//T0对称电池的倍率性能。可见，T0//T0在电流密度为0.5、1.0、2.0、4.0和5.0 mA/cm²下的过电位分别为0.10、0.18、0.29、0.44和0.53 V。对于P-Mg//P-Mg，在电流密度为0.5、1.0、2.0和4.0 mA/cm²时，过电位分别增加到0.18、0.25、0.41和0.68 V。值得注意的是，在电流密度增加到5.0 mA/cm²的情况下，P-Mg//P-Mg在循环5 cyc之后出现短路；T0//T0在不同电流密度下，过电位均低于P-Mg//P-Mg，有更高的循环稳定性。

对组装的P-Mg//Cu和T0//Cu半电池进行了CV测试和CE的计算，研究Mg沉积/剥离的可逆性，结果如图4所示。图4a为P-Mg//Cu和T0//Cu半电池循环1 cyc的CV曲线。可以看出，两组电池均表现出明显的Mg沉积/剥离行为，在25 mV/s的扫描速率下，T0合金负极的沉积电位在0.726 V附

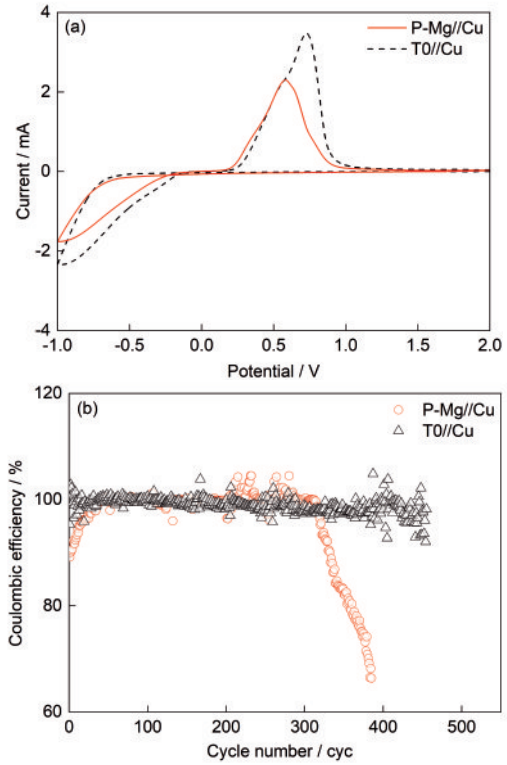


图4 P-Mg//Cu和T0//Cu半电池首圈循环伏安曲线和Coulombic效率(CE)图

Fig.4 First cyclic voltammetry curves (a) and Coulombic efficiency (CE) (b) of half cells P-Mg//Cu and T0//Cu half-cell

近,峰电流为3.476 mA,而P-Mg负极的沉积电位在0.580 V附近,峰电流为2.301 mA。通过对比峰电流密度可以看出,T0合金负极的反应动力学更为显著。图4b为P-Mg//Cu和T0//Cu半电池的CE图。可以看出,在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为1.0 mA·h/cm^{2}的条件下,P-Mg//Cu电池在循环230 cyc后,CE波动频繁,T0//Cu电池可稳定工作450 cyc以上,约900 h,平均CE高达98.88%,T0合金负极表现出比P-Mg负极更好的循环稳定性。

图5为在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}条件下循环0、20、200和300 h后两种对称电池表面形貌和截面形貌的SEM像。可以看出,在充、放电过程中,P-Mg负极表面形成许多微米级孔洞、突起和裂纹,且随着循环次数的增加,孔洞、裂纹尺寸增大,负极表面破坏严重,导致过电位增大,循环稳定性变差。当循环时间达到300 h时,P-Mg负极表面沉积物分布极度不均匀,部分区域出现了较深的孔洞(图5g中插图),从循环20 h时的横截面形貌中同样观察到了孔洞(图5i),说明P-Mg负极表面粗糙。与P-Mg负极相比,T0合金负极表面的产物沉积相对平整、均匀,孔洞较少(图5b、d、f和h),其横截面形貌也更为平整,表面产物沉积厚度为0.294 nm,未观察到孔洞(图5j),因此T0合金负极具有更好的循环稳定性。图6为T0合金负极组成的对称电池在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}条件下循环200和300 h后的SEM像和EDS元素面分布图。可以看出,循环300 h后T0合金负极上Mg元素仍均匀分布、致密。其中,Cl元素主要来源于电解液。由此可见,Mg沉积/剥离的均匀性与电池的循环稳定性高度相关,Sn元素合金化有利于改善沉积/剥离的均匀性和动力学。

采用XPS对P-Mg和T0合金负极在电流密度为1 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}条件下循环30 h后的表面化学成分进行了分析,结果如图7所示。其中,可溶性表面物质可能已被THF洗掉。从图7a可以看出,Mg沉积后,P-Mg负极表面主要由Mg和MgO组成,分别对应Mg2p在49.75和51.00 eV处的两个峰。少量的MgO可能是在电池拆除后,电极从手套箱转移到实验室测试期间在空气中暴露形成。Mg参与了充、放电的循环过程,具体反应过程如下。

充电过程:

$$2PhMg^+ + 2e^- \rightarrow 2PhMg(ad) \quad (1)$$

放电过程:

$$2PhMg(ad) \rightarrow Mg^{2+} + PhMg(sol) + 2e^- \quad (2)$$

对于T0合金负极表面,除了Mg和MgO以外,还观察到Mg_2Sn、Sn、$SnCl_2$和SnO_2,如图7b和c所示。在T0合金负极Mg2p的XPS中,Mg_2Sn的峰位于50.65 eV[25]处(图7b),在Sn3d的XPS中,在483.70 eV[26]处清楚地观察到Mg_2Sn的峰(图7c)。这表明Sn参与了充、放电的循环过程,Mg_2Sn作为循环中可逆合金化反应的产物,缓解了由Mg沉积/剥离产生的体积膨胀应力,阻碍了微裂纹的产生和扩展,进而减少T0合金负极表面的持续暴露,维持了电极结构的完整性,有效地抑制了因电解液渗透而引发的非均匀腐蚀行为,改善了沉积/剥离的均匀性,提高了T0//T0对称电池的循环稳定性。具体反应过程如下。

充电过程:

$$4PhMg^+ + Sn + 4e^- \rightarrow Mg_2Sn + 2Ph_2Mg \quad (3)$$

放电过程:

$$Mg_2Sn + 2Ph_2Mg \rightarrow 4PhMg^+ + Sn + 4e^- \quad (4)$$

值得注意的是,尽管电极片在循环充电(沉积)状态结束后进行测试,仍在484.30 eV处检测到Sn,如图7c所示,表明电极表面的Sn元素没有全部参与反应,部分保留在T0电极的表面。在487.20 eV[26]处检测到少量$SnCl_2$,$SnCl_2$的形成会固定部分游离Cl^-,降低APC电解液中Cl^-的局部浓度,削弱其对T0合

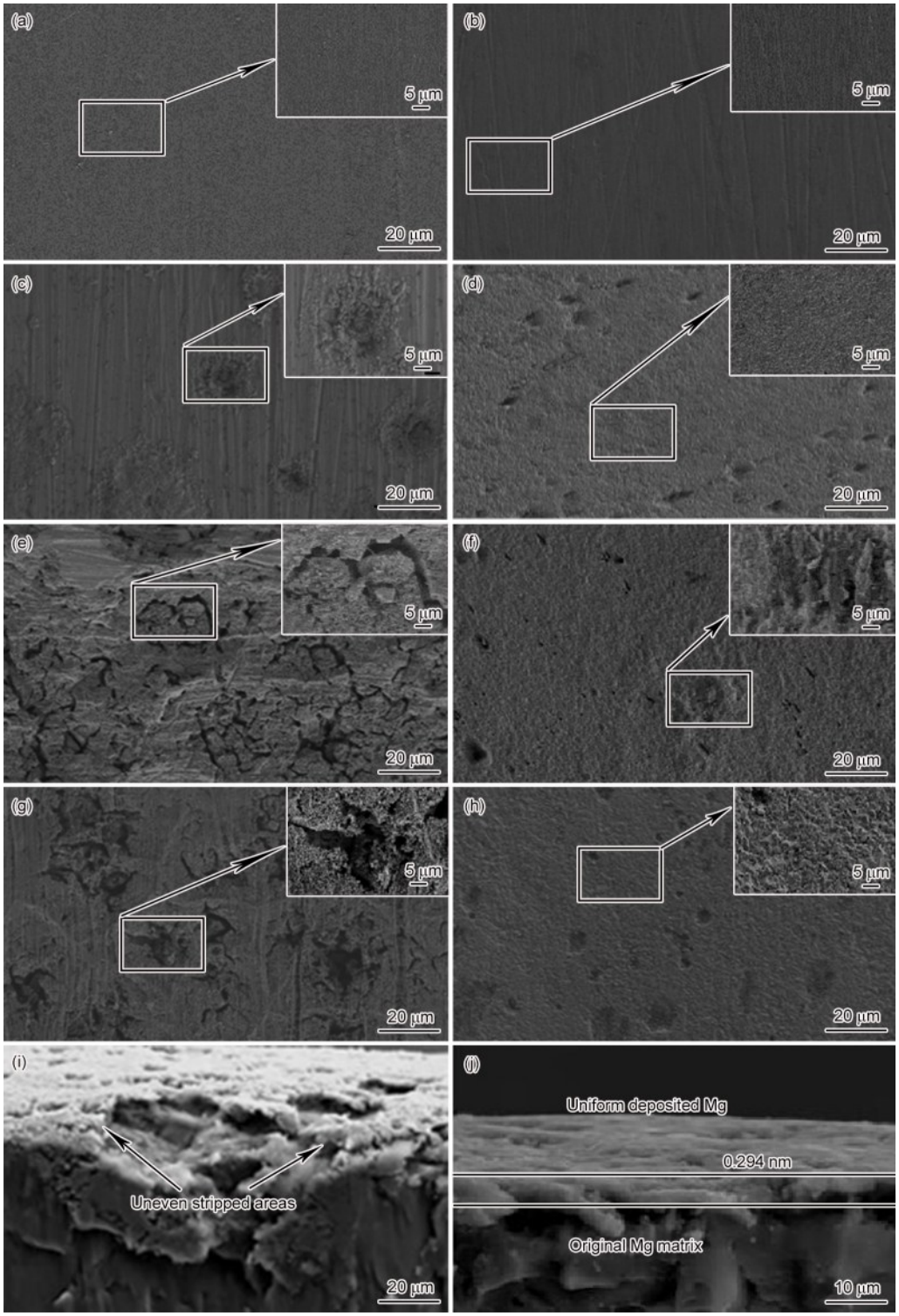
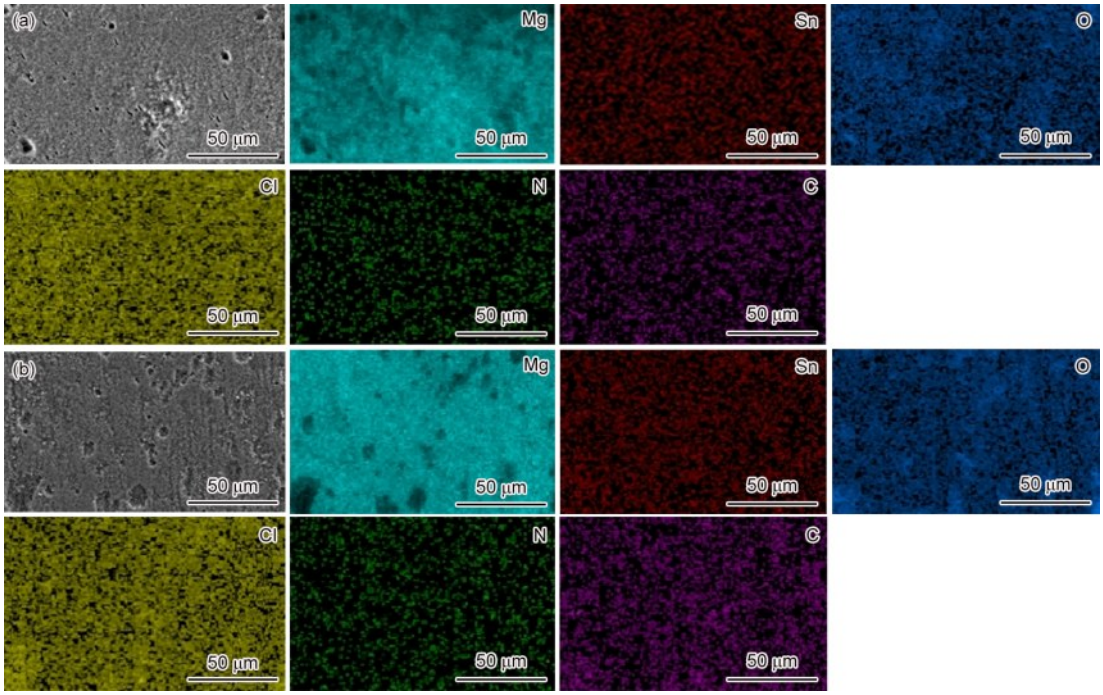


图5 在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^{2}下循环0、20、200和300 h后P-Mg和T0合金负极表面和截面的SEM像

Fig.5 Surface SEM images of pure-Mg (a, c, e, g) and T0 alloy (b, d, f, h) anodes after cycling for 0 h (a, b), 20 h (c, d), 200 h (e, f), and 300 h (g, h) at current density of 1.0 mA/cm^2 and deposition capacity of 0.5 mA·h/cm^2; cross-sectional SEM images of pure Mg (i) and T0 alloy (j) anodes after cycling for 20 h at 1.0 mA/cm^2 and 0.5 mA·h/cm^2 (Insets in Figs.5a–h show the locally enlarged images of square regions)

金负极的腐蚀，从而改善Mg沉积/剥离的均匀性。少量的SnO_2可能是在电池拆除后，电极从手套箱转移到实验室测试期间在空气中暴露形成。

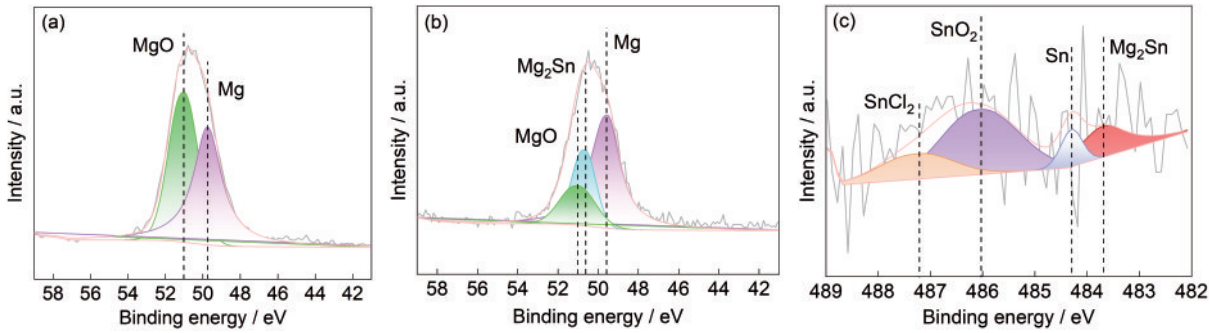
镁阳极-电解液界面对Mg沉积/剥离过程的可逆性和动力学起着至关重要的作用。合金元素的引入会改变镁阳极-电解液界面的组成和结构，进而影响界面Mg^{2+}扩散动力学[20]。图8为P-Mg//P-Mg和T0//T0对称电池不同循环阶段的EIS和等效电路



Color online

图6 T0合金负极在电流密度为1.0 mA/cm²、沉积容量为0.5 mA·h/cm²条件下循环200和300 h后的SEM像和EDS元素面分布图

Fig.6 SEM images and corresponding EDS element mappings of T0 alloy anode after cycling for 200 h (a) and 300 h (b) at current density of 1 mA/cm² and deposition capacity of 0.5 mA·h/cm²



Color online

图7 P-Mg和T0合金负极在电流密度为1 mA/cm²、沉积容量为0.5 mA·h/cm²条件下循环30 h后的XPS

Fig.7 XPS of P-Mg (a) and T0 (b, c) alloy anodes after cycling for 30 h at current density of 1 mA/cm² and deposition capacity of 0.5 mA·h/cm²

(a, b) Mg2p　　(c) Sn3d

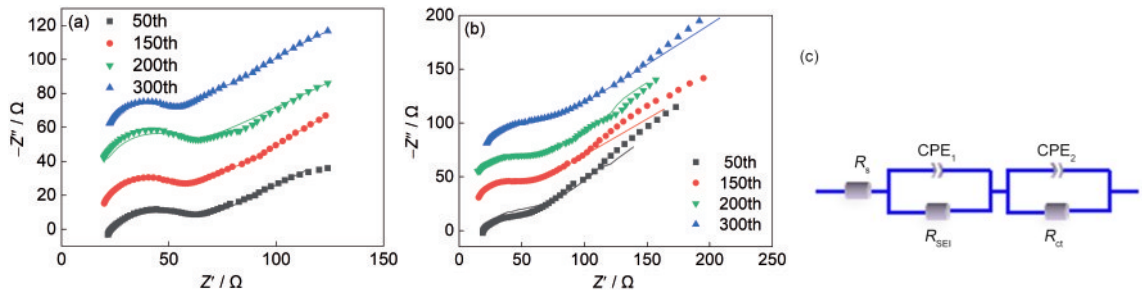


图8 T0//T0和P-Mg//P-Mg对称电池不同循环阶段的电化学阻抗谱(EIS)和等效电路图

Fig.8 Different cycles *in situ* electrochemical impedance spectroscopies (EIS) of the T0//T0 (a) and P-Mg//P-Mg (b) symmetric cells after different cycles at current density of 1.0 mA/cm² and deposition capacity of 0.5 mA·h/cm²; and equivalent circuit diagram (c) (Z'—real impedance, Z''—imaginary impedance, R_s—system resistance, R_{SEI}—resistance of ion migration in solid electrolyte interphase (SEI), R_{ct}—charge transfer resistance, CPE_1 and CPE_2—constant phase elements)

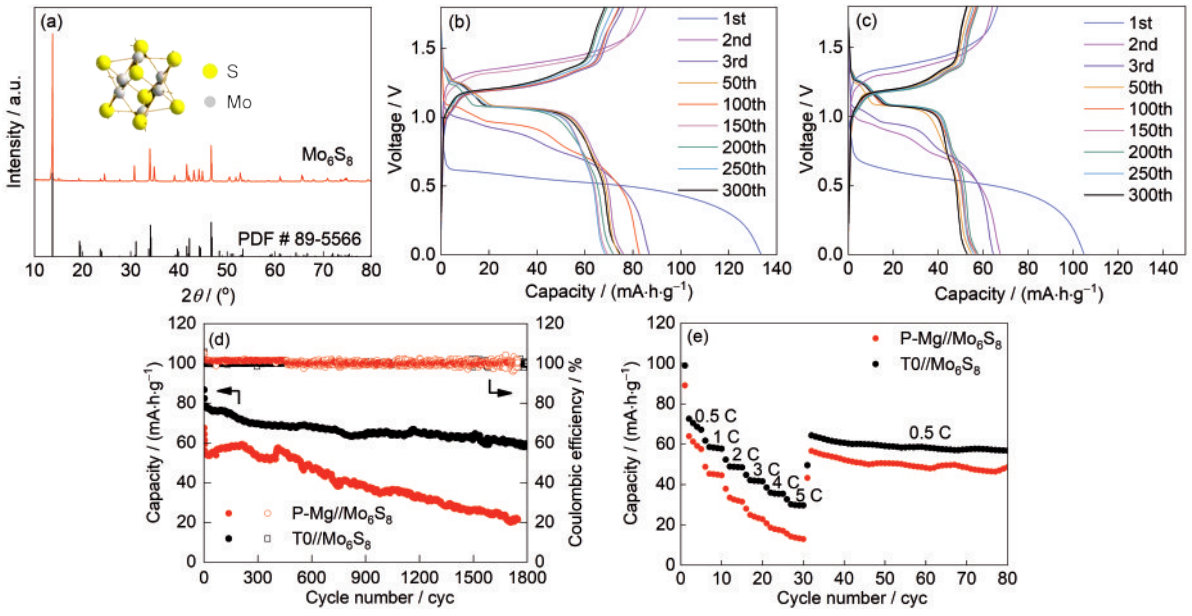
图。其中，R_s为系统电阻，R_{SEI}为界面中离子迁移的电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，通过引入恒相位元件(CPE)来代替纯电容并描述非理想电容行为，CPE_1和CPE_2分别表示电极/电解质界面的双电层电容和钝化层电容。根据等效电路图(图8c)进行拟合，结果列于表1。循环50 cyc后，P-Mg//P-Mg的R_{ct}为318.4 Ω，循环300 cyc后，R_{ct}逐渐稳定在1182.0 Ω。相比之下，T0//T0放电后的R_{ct}大幅降低，循环50 cyc后为171.5 Ω，在第300次循环时，R_{ct}为604.4 Ω，可见，T0//T0的R_{ct}更小。这可能是由于Sn作为合金化元素固溶于Mg基体中(图2)，其原子半径(0.136 nm)与Mg (0.140 nm)相近，容易形成固溶体，从而为Mg^{2+}提供更多扩散通道，也与图7中Sn参与了充、放电反应的结果相吻合。上述结果证明，通过添加Sn元素，Mg^{2+}的电荷转移效率显著增强，从而改善Mg沉积/剥离的均匀性和动力学。

表1 T0//T0和P-Mg//P-Mg对称电池的EIS拟合结果

Table 1 Electrochemical parameters attained from the fits of the experimental EIS data for P-Mg//P-Mg and T0//T0 symmetric cells

Cell	Cycle number / cyc	R_s Ω	R_{SEI} Ω	R_{ct} Ω
P-Mg//P-Mg	50	17.8	24.6	318.4
	150	19.0	33.1	950.0
	200	19.8	41.5	1006.0
	300	21.1	39.4	1182.0
T0//T0	50	20.4	20.9	171.5
	150	21.5	26.0	256.1
	200	22.3	26.8	416.6
	300	22.4	33.9	604.4

为了更全面地验证T0合金电极的电化学性能，将P-Mg和T0合金电极分别与Mo_6S_8正极材料组成全电池，并对其进行性能测试。图9a为合成的Mo_6S_8粉末的XRD谱，插图为Mo_6S_8的晶体结构。Mo_6S_8的XRD谱与标准卡片(PDF#89-5566)一致，证实了Mo_6S_8正极材料的纯相特征[27,28]。图9b为T0//Mo_6S_8全电池不同循环阶段的充、放电曲线。可见，T0//Mo_6S_8全电池具有较平坦的放电平台和较高的比容量，充放电倍率为1 C，这是由于较平坦的Mg沉积/剥离曲线和较低的过电位所致[19]，循环1 cyc时放电比容量为111.5 mA·h/g，循环2 cyc时衰减到86.7 mA·h/g，之后达到稳定。图9c为P-Mg//Mo_6S_8全电池不同循环阶段的充、放电曲线。可以看出，Mg//Mo_6S_8全电池循环1 cyc时放电比容量为106.9 mA·h/g，循环2 cyc时衰减到67.49 mA·h/g，循环6 cyc时衰减到55.9 mA·h/g，之后达到稳定。图9d为充放电倍率1 C下的循环性能和CE图。可见，T0//Mo_6S_8全电池在1 C下可稳定循环1800 cyc，平均CE高达99.98%。循环后其放电比容量仍然达



Color online

图9 Mo_6S_8的XRD谱和晶体结构、T0//Mo_6S_8和P-Mg//Mo_6S_8全电池不同循环阶段的充放电曲线、充放电倍率1 C下的循环性能和CE图及倍率性能

Fig.9 XRD patterns of synthetic Mo_6S_8 material (a), cycles charge/discharge curves of the T0//Mo_6S_8 (b) and P-Mg//Mo_6S_8 (c) full cells, long-term cycling performance and CE at a rate of 1 C (d), and rate capabilities (e) (Inset in Figs. 9a shows the crystal structure of Mo_6S_8 material)

到58.1 mA·h/g,容量保持率达到67%,明显超过了Mg//Mo_6S_8全电池36%的容量保持率,表明挤压态T0合金电极具有良好的结构稳定性。图9e为两种合金电极的倍率性能。在0.5、1、2、3、4和5 C下,Mg//Mo_6S_8全电池的比容量分别为63.9、45.3、33.5、24.9、17.5和14.2 mA·h/g。而T0//Mo_6S_8全电池的比容量分别为70.5、58.6、52.3、42.2、35.6和30.2 mA·h/g,当充放电倍率从5 C恢复到0.5 C后,电池比容量恢复到63.18 mA·h/g,证明了挤压态T0合金电极具有优异的倍率性能和循环稳定性,这与Mg的可逆沉积/剥离行为非常一致,说明T0负极具备极其优异的应用潜力。此外,全电池的倍率性能与循环稳定性可通过优化正极材料或电解液体系进一步提升。具体而言,正极材料性能强化路径包括:通过调控正极材料的纳米结构形貌(如构建纳米级空心结构),增加活性位点并缩短离子扩散路径,从而显著提升比容量及倍率性能[29];电解液优化策略,其聚焦于解决现有体系的局限性,当前有机镁盐中普遍含有的卤族元素易引发集流体腐蚀,通过替代镁盐和溶剂,或选择合适的添加剂,开发无卤电解质是一个重要的研究方向[30]。此外,多元合金化协同效应研究也尚未开展,特别是稀土元素(Gd、Sm等)的引入可能会进一步改善镁负极的电化学性能。

3 结论

(1) 在电流密度为1.0 mA/cm^2、沉积容量为0.5 mA·h/cm^2的条件下,T0//T0对称电池的过电位仅为0.21 V,循环次数可达1000 cyc。T0//Cu半电池可稳定工作450 cyc以上,平均CE为98.88%。

(2) 在充放电倍率0.5、1、2、3、4和5 C下,T0//Mo_6S_8全电池的比容量分别为70.5、58.6、52.3、42.2、35.6和30.2 mA·h/g,当充放电倍率从5 C恢复到0.5 C后,电池比容量恢复到63.18 mA·h/g。T0//Mo_6S_8全电池在充放电倍率为1 C时,可以实现循环1800 cyc,平均CE高达99.98%。

(3) Mg-0.1Sn合金负极材料表现出较好的循环稳定性,主要是由于Sn元素均匀固溶在Mg基体中,并参与可逆合金化反应,有效缓解了体积膨胀,抑制了微裂纹扩展,同时表面形成的$SnCl_2$降低了Cl^-的局部浓度,减缓了电解液的腐蚀。

参 考 文 献

[1] Hu D N, Huang S, Wen Z, et al. A review on thermal runaway warning technology for lithium-ion batteries [J]. Renew. Sustain. Energy Rev., 2024, 206: 114882

[2] Jia Z Z, Jin K Q, Mei W X, et al. Advances and perspectives in fire safety of lithium-ion battery energy storage systems [J]. eTransportation, 2025, 24: 100390

[3] Sun J L, Zhou H H, Huang Z H. The future nickel metal supply for lithium-ion batteries [J]. Green Chem., 2024, 26: 6926

[4] Zhang J Y, Huang H N, Zhang G Q, et al. Cycle life studies of lithium-ion power batteries for electric vehicles: A review [J]. J. Energy Storage, 2024, 93: 112231

[5] Luo Z H, Zhang D, Guo J X, et al. Recent progress on the materials design towards thermally safe sodium-ion batteries [J]. J. Energy Chem., 2025, 102: 555

[6] You C L, Wu X W, Yuan X H, et al. Advances in rechargeable Mg batteries [J]. J. Mater. Chem., 2020, 8A: 25601

[7] Zhang H, Zhang M, Xu T, et al. Ions and electrons dual transport channels regulated by nanocellulose for mitigating dendrite growth of zinc-ion batteries [J]. Chem. Eng. J., 2025, 505: 159476

[8] Mohtadi R, Tutusaus O, Arthur T S, et al. The metamorphosis of rechargeable magnesium batteries [J]. Joule, 2021, 5: 581

[9] Tan S S, Xiong F Y, Wang J J, et al. Crystal regulation towards rechargeable magnesium battery cathode materials [J]. Mater. Horiz., 2020, 7: 1971

[10] Wan B X, Dou H L, Zhao X L, et al. Three-dimensional magnesiophilic scaffolds for reduced passivation toward high-rate mg metal anodes in a noncorrosive electrolyte [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12: 28298

[11] Wen T T, Xiao H, Tan S S, et al. Interfacial chemistry of anode/electrolyte interface for rechargeable magnesium batteries [J]. J. Magnes. Alloy., 2024, 12: 2647

[12] Xu R J, Gao X, Chen Y, et al. Research advances of the electrolytes for rechargeable magnesium ion batteries [J]. Mater. Today Phys., 2023, 36: 101186

[13] Setiawan D, Lee H, Pyun J, et al. Magnesium alloys as alternative anode materials for rechargeable magnesium-ion batteries: Review on the alloying phase and reaction mechanisms [J]. J. Magnes. Alloy., 2024, 12: 3476

[14] Song M J, Wang Y, Yu B, et al. A high-performance room-temperature magnesium ion battery with self-healing liquid alloy anode mediated with a bifunctional intermetallic compound [J]. Chem. Eng. J., 2022, 450: 138176

[15] Tan Y H, Yao W T, Zhang T W, et al. High voltage magnesium-ion battery enabled by nanocluster Mg_3Bi_2 alloy anode in noncorrosive electrolyte [J]. ACS Nano, 2018, 12: 5856

[16] Zheng K, Yu B, Ma W S, et al. Dealloying induced porous Bi anodes for rechargeable magnesium-ion batteries [J]. J. Power Sources, 2024, 613: 234943

[17] Zheng X W, Song C, Yuan Y, et al. High stability In−Sn−Bi multi-element alloy anode for Mg ion batteries [J]. J. Power Sources, 2023, 575: 233141

[18] Gu D C, Yuan Y, Liu J W, et al. The electrochemical properties of bismuth−antimony−tin alloy anodes for magnesium ion batteries [J]. J. Power Sources, 2022, 548: 232076

[19] Liu H, Tan S S, Wang Z T, et al. Binary Mg−1 at%Gd alloy anode for high-performance rechargeable magnesium batteries [J]. ChemSusChem 2024, 17: e202301589

[20] Chen X Z, Wei S H, Tong F L, et al. Electrochemical performance of Mg–Sn alloy anodes for magnesium rechargeable battery [J]. Electrochim. Acta, 2021, 398: 139336

[21] Chen X Z, Wei S H, Yan Y G, et al. Dissolution mechanism of eutectic and hypereutectic Mg–Sn alloy anodes for magnesium rechargeable batteries [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2023, 15: 33065

[22] Mandai T, Somekawa H. Metallurgical approach to enhance the electrochemical activity of magnesium anodes for magnesium rechargeable batteries [J]. Chem. Comm., 2020, 56: 12122

[23] Chen Y H, Shen X, Wang J F, et al. Insights into hyper-efficient construction of compact artificial SEI for highly reversible Mg metal anode [J]. ACS Energy Lett., 2024, 9: 5616

[24] Eaves-Rathert J, Moyer K, Zohair M, et al. Kinetic- versus diffusion-driven three-dimensional growth in magnesium metal battery anodes [J]. Joule, 2020, 4: 1324

[25] Nguyen D T, Tran X M, Kang J, et al. Magnesium storage performance and surface film formation behavior of tin anode material [J]. ChemElectroChem, 2016, 3: 1813

[26] Claus P, Raif F, Cavet S, et al. From molecule to material: Mg_2Sn as hydrogenation catalyst [J]. Catal. Commun., 2006, 7: 618

[27] Chen X Z, Bleken F L, Løvvik O M, et al. Comparing electrochemical performance of transition metal silicate cathodes and chevrel phase Mo_6S_8 in the analogous rechargeable Mg-ion battery system [J]. J. Power Sources, 2016, 321: 76

[28] Mao M L, Lin Z J, Tong Y X, et al. Iodine vapor transport-triggered preferential growth of chevrel Mo_6S_8 nanosheets for advanced multivalent batteries [J]. ACS Nano, 2020, 14: 1102

[29] Li W Z, Huang C D. Transition metal oxides and transition metal sulfides as cathodes for magnesium-ion batteries: Current status and modification strategies [J]. Mater. Today Energy, 2024, 40: 101510

[30] Sun Q, Luo S H, Huang R, et al. Recent progress of magnesium electrolytes for rechargeable magnesium batteries [J]. Coord. Chem. Rev., 2024, 515: 215956

(责任编辑:肖素红)