

铝离子电池研究进展

尉海军, 何世满

(北京工业大学材料与制造学部新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 铝元素在地壳中的储量丰富,来源广泛,并且金属铝的安全性高,在离子电池领域中具有广阔的应用前景. 尽管铝金属在离子电池中具有如此诱人的优势,但铝离子电池的能量密度、稳定性以及所使用的电解液安全性和成本依然制约其发展. 对铝离子电池的最新工作进行梳理、分析和总结,并进一步探讨其作为新型储能体系的机遇和挑战. 主要从正极材料、电解液及铝金属负极3个方面对近期的铝离子电池相关工作进行了总结,为开展高能量密度、高稳定性铝离子电池的研究奠定基础.

关键词: 铝离子电池; 储能器件; 正极材料; 电解液; 铝负极; 电化学

中图分类号: O 61

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2020)06-0680-18

doi: 10.11936/bjtxb2020020004

Progresses and Perspectives of Aluminum Ion Batteries

YU Haijun, HE Shiman

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Aluminum is considered as a potential alternative in field of metal ion batteries due to its abundant source in earth, low cost and high safety. Although aluminum metal has such attractive advantages in the ion battery, the energy density, stability, safety and electrolyte cost of aluminum ion battery still restrict its development. Therefore, it is necessary to sort out, analyze and summarize the latest work of aluminum ion battery, and further explore its opportunities and challenges as a new energy storage system. In this paper, the recent work of aluminum ion battery was summarized from three aspects, including positive material, electrolyte and aluminum metal negative electrode, which laid the foundation for the research of high energy density and high stability aluminum ion battery.

Key words: aluminum ion battery; energy storage device; cathode materials; electrolyte; aluminum anode; electrochemistry

人类的发展对能源的需求越来越大,进入21世纪以来,各种可再生能源蓬勃发展,但储能器件的发展并没有适应能源发展的需求^[1]. 自20世纪90年代锂离子电池的商业化以来,储能器件在日常生活中扮演着越来越重要的角色,比如手机、笔记本电脑等各种便携式器件^[2]. 最近,广大研究者对锂离子

电池进行了进一步的改善,特别是在提高锂离子电池正极材料的能量密度上. 笔者在锂离子电池用富锂层状氧化物方面开展了10年系统性研究,在材料微区结构方面,详细研究了晶畴结构对锂电正极材料性能的影响^[3-4]. 并基于过去13年在镍氢电池、锂离子电池和钠离子电池用电极材料畴结构研究工

收稿日期: 2020-02-06

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金资助项目(51622202); 中国博士后科学基金资助项目(2019M660374)

作者简介: 尉海军(1980—), 男, 教授, 主要从事先进电池材料与器件方面的研究, E-mail: hj-yu@bjut.edu.cn

通信作者: 何世满(1991—), 男, 博士后, 主要从事铝离子电池方面的研究, E-mail: heshm@bjut.edu.cn

作,于2019年率先提出了“晶畴电池材料”概念和三级畴结构分类^[5-6],对于设计新型电极材料和提升现有离子型电池能量密度具有重要意义。然而随着大型储能器件的普及,目前应用最为广泛的锂离子电池对锂资源的需求将越来越多,这将会导致本来稀缺的锂资源的成本进一步提高。此外锂离子电池的安全性也日益成为重点关注的问题,这些都不利于锂离子电池更进一步的运用,因此寻找新一代的储能体系至关重要^[7]。在众多的新储能体系(钠、钾、锌、镁、铝离子电池)中,铝离子电池受到越来越多的关注^[8-11]。铝金属的理论体积比容量高达 $8\ 046\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$,理论质量比容量也有 $2\ 980\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,与其他金属离子电池体系相比具有很大的优势^[12]。同时铝金属资源丰富、成本低、安全性高、环境友好^[13],这些优点都决定了铝离子电池很有潜力发展成为未来的储能器件^[7,14]。基于过去在泡沫铝基材料和熔盐电化学方面多年的基础和应用研究,近几年笔者在铝离子电池方面也开展了大量研究工作。2018年起笔者对铝离子电池的现状、挑战以及未来发展进行了全方位系统性的总结与分析^[12],先后开展了熔盐体系铝离子电池^[15]、铝-硫与铝-硒电池^[16-17]和水系铝离子电池^[18]等工作,取得了系列创新性成果。

铝用作电极可以追溯到1855年,Hulot使用铝作为 $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}$ 电池的阴极^[19]。铝金属首次作为电池的阳极是1857年报道的 $\text{Al}/\text{HNO}_3/\text{C}$ 电池。20世纪50年代开始研制了可实用的Leclanche型干电池(Al/MnO_2),但此时的铝电池依然是一次电池,不能进行多次充放电循环。1972年,Holleck^[20]使用 NaCl-KCl-AlCl_3 熔盐作为电解液在 Al/Cl_2 电池结构中实现了可逆反应。但由于该电解液需要较高的温度而很难实用化,因此寻找合适的铝离子电池电解液成为这一时期的研究重点。1984年,室温离子液体成功运用于铝的电化学反应中,在消除铝金属表面氧化层的同时实现了铝的沉积和溶解^[21]。2011年,Jayaprakash等^[22]使用 $\text{AlCl}_3/\text{氯化1-甲基-3-乙基咪唑}(\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl})$ 离子液体作为电解液, V_2O_5 作为电池正极,铝箔作为电池负极组装了铝离子电池,并实现了20圈的循环。2015年Lin等^[23]使用热解石墨和气相沉积(chemical vapor deposition,CVD)制备的石墨烯等为正极,在 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 电解液中实现了稳定的铝-石墨电池,代表了铝离子电池领域的一个重大突破。从这之后铝离子电池被大量报道,无论是能量密度还是循环稳定性都有很大的改进。

目前,大多数铝离子电池的工作都基于室温离子液体电解液,尤其是咪唑盐类离子液体^[24]。这是由于当 AlCl_3 与咪唑盐在合适的物质的量比例进行混合时能够表现出较强的路易斯酸性,并可实现铝的可逆沉积与溶解。在这类电解液中, Al^{3+} 很容易与 Cl^- 形成 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 等尺寸较大的离子团簇^[25]。在铝离子电池中,铝金属负极主要发生如下反应:



由于团簇离子的半径比 Al^{3+} 大得多,因此在嵌入型反应中往往需要具有层状结构的正极材料,例如石墨材料、层状 MoS_2 、 V_2O_5 等^[26-28]。而在转化反应中则是以过渡金属硫化物和硒化物为主^[29]。这是由于 $\text{Al}-\text{O}$ 键的结合力要比 $\text{Al}-\text{S}$ 、 $\text{Al}-\text{Se}$ 键的强得多,在形成 $\text{Al}-\text{O}$ 键之后不容易进行可逆反应^[13]。而在电解液方面,最近也有报道关于室温共晶盐溶液、无机熔盐及三氟甲磺酸铝水溶液作为电解液的铝离子电池,它们均提供了铝离子电池电解液研究的新思路^[30-32]。而金属铝负极的报道还比较少,主要涉及铝枝晶生长以及表面氧化膜处理方面的研究^[33],但金属铝负极依然是决定铝离子电池性能的重要组成部分。本论文从正极、电解液及负极3个方面综述了目前铝离子电池的最新研究进展,并分别讨论了它们未来的发展趋势。

1 铝离子电池正极材料

1.1 碳基材料

碳材料的种类繁多,如碳纳米管、石墨烯、富勒烯等,并且成本低廉,稳定性好,导电率高,是理想的电极材料,其中石墨已经被广泛运用为锂离子电池负极材料^[34]。2015年,华人科学家戴宏杰教授以热解石墨和三维泡沫石墨烯分别作为正极, $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 离子液体作为电解液组装了稳定的铝离子电池,开启了铝离子电池研究的热潮^[23]。在此基础上,使用碳材料与离子液体电解液的铝离子电池的研究工作如雨后春笋般地被报道。研究者们主要通过调节碳材料的各种性质以提高其比容量和改善其倍率性能。

在提高碳基材料铝离子电池比容量方面,目前常用的方法有提高碳材料的比表面积,掺杂非金属元素,降低石墨材料的插层阶数等。Stadie等^[35]在沸石结构的模板中用气相沉积的方法得到高比表面积的碳材料(zeolite-templated carbon,ZTC,见图1(a)),通过吸脱附曲线算出该材料的比表面积高达 $3\ 500\ \text{m}^2/\text{g}$ 。将该碳材料作为正极,在离子液体中测

试其铝离子电池性能. 图 1(b) 中可以看出在 50 mA/g 电流密度下首圈放电比容量为 382 mA·h/g. 而在 1 000 mA/g 电流密度下 1 000 圈循环后仍然保持有 86% 的比容量. 这么高的比容量以及稳定性归因于该材料超高的比表面积以及沸石结构的模板剂带来的均匀且密集的导电网络结构. 在这种结构下,非法拉第反应过程起到了非常大的作用,使得该材料的比容量极大地提高. 类似地,Smajic 等^[37]使用了介孔还原氧化石墨烯材料作为铝离子电池正极,在 100 mA/g 电流密度下首圈放电比容量高达 171 mA·h/g,并说明了采用高比表面积结构是提高碳材料的铝离子电池性能的重要策略之一. 上述工作中的碳材料都具有较高比表面积,并且其铝离子电池电化学曲线的放电平台都不明显,这表明一部分比容量是由电容贡献的,这也是该类方法可有效

提高比容量的原因. 除此之外,非金属元素对碳的掺杂也是一种提高比容量的有效办法. Li 等^[36]使用金属有机框架配合物(metal organic frameworks, MOFs)材料作为前驱体,通过改变该 MOFs 材料中不同的配体进行非金属元素的调节,在惰性气氛下煅烧得到 N、P 掺杂梯度变化的碳材料. 图 1(c) 展示了 N/P 掺杂、N 掺杂的最高占据分子轨道(highest occupied molecular, HOMO)和最低未占有轨道(lowest unoccupied molecular, LUMO)形成的内建电场. 在该内建电场下,AlCl₄⁻可以自发地从 N/P 掺杂的碳到 N 掺杂的碳再到未掺杂碳依次进行传输,使得更多的 AlCl₄⁻参与反应,从而提高了其比容量. 以这种碳材料作为正极的铝离子电池在 500 mA/g 的电流密度下具有 121 mA·h/g 的比容量,比未掺杂的碳材料的比容量高得多(见图 1(d)).

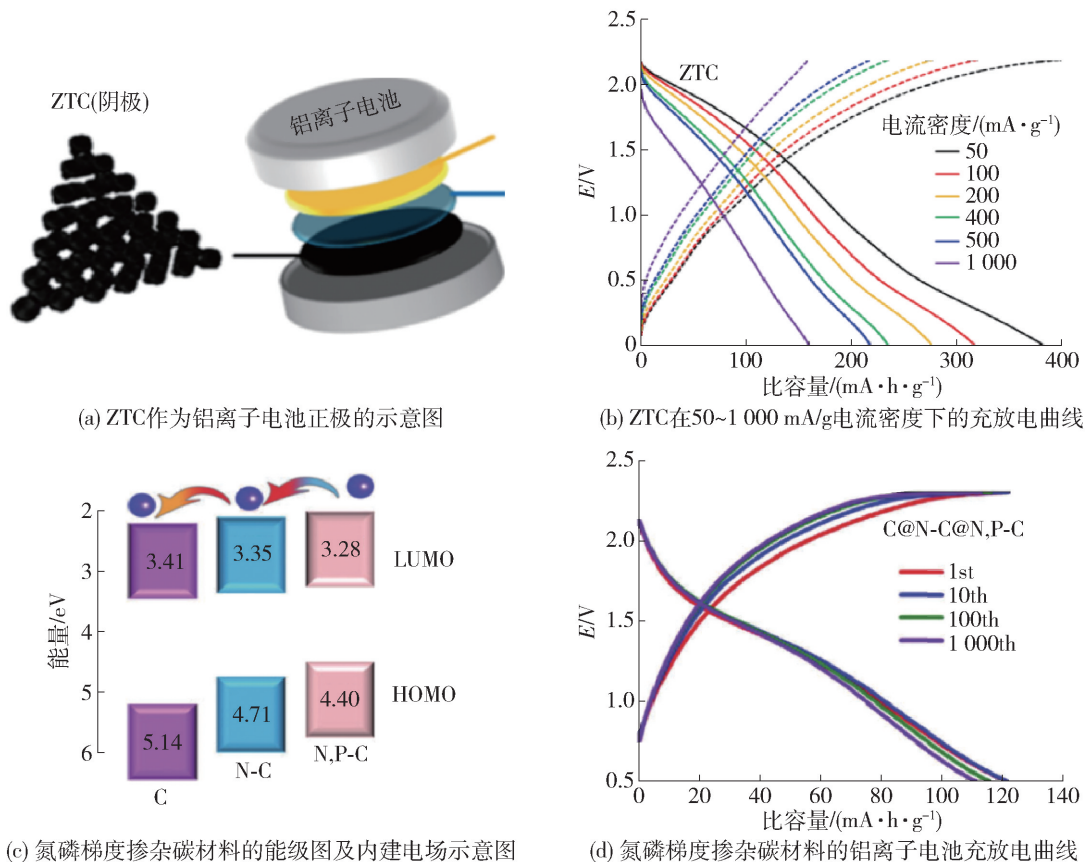


图 1 使用沸石模板制备的 ZTC^[35] 和氮磷梯度掺杂碳材料的示意图及其铝离子电池性能^[36]

Fig. 1 Schematic illustrations and electrochemical performance of ZTC^[35] and C@N-C@N,P-C materials^[36]

Pan 等^[38]发现了铝-石墨电池在 -10 °C 时的比容量比常温下的高(见图 2(a)). 对于嵌入式反应的石墨材料,根据离子的嵌入程度可以标识成 Stage n ,其中 n 代表在 n 层石墨层中间嵌入 1 层离子. 如图 2(b) 所示,例如 Stage 3 代表 3 层石墨烯层嵌入 1

层离子. 这意味着嵌入的阶数越低,嵌入的铝离子数越多. 图 2(c) 展示了铝-石墨电池的原位 X 射线衍射图谱,在低温下对石墨材料进行充电时,其石墨嵌入阶数从 Stage 6 变化到 Stage 3. 而相同条件下,室温测试的石墨材料只能达到 Stage 4. 碳材料的嵌

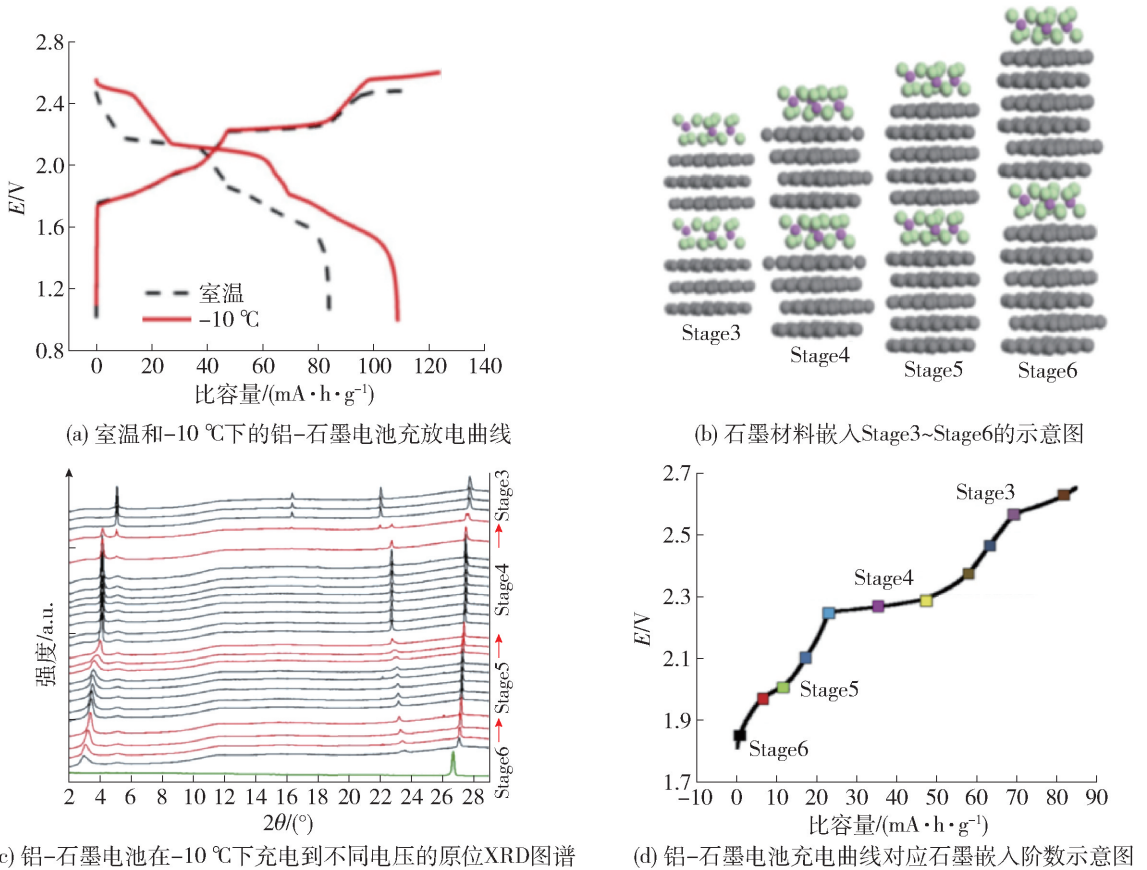


图2 室温和-10 °C时铝-石墨电池在 AlCl₃/尿素电解液中的电化学性能及其反应机理的表征^[38]

Fig. 2 Electrochemical performance and reaction mechanism testing of an aluminum-graphite battery in AlCl₃/urea electrolyte recorded at room temperature and -10 °C^[38]

入状态从 Stage 4 到 Stage 3, 说明嵌入了更多的 AlCl₄⁻, 其比容量得到有效的提高(见图 2(d)). 因此提高 AlCl₄⁻ 插层到石墨材料的程度, 即降低石墨的嵌入阶数, 也是一种可以有效提高石墨材料的铝离子电池性能的举措.

对于碳基材料倍率性能的提高, 常用的方法有使用三维结构的石墨材料、降低石墨材料的缺陷、提高石墨材料的层间距等. Lin 等^[23] 使用 CVD 法在泡沫镍模板上生长石墨烯, 将泡沫镍模板除掉之后得到具有三维孔道结构的泡沫石墨烯. 这种三维孔道结构可以使材料与电解液更好地接触, 更有利于离子的传输. 使用该材料组装的铝离子电池具有很好的倍率性能, 电流密度从 100 mA/g 到 5 000 mA/g 的比容量并没有明显降低, 基本保持在 60 mA·h/g 左右. Chen 等^[39] 将还原氧化石墨烯材料在 3 000 °C 的高温下退火得到“无缺陷”的石墨烯材料(见图 3(a)). 图 3(b) 展示了基于该碳材料的铝离子电池在不同电流密度下的充放电曲线, 电流密度从 200 mA/g 增加到 5 000 mA/g 都表现出 100 mA·h/g 左

右的比容量. 比容量及倍率性能的改善是因为无电化学活性的缺陷的消除对大尺寸阴离子的快速嵌入更有利, 也有利于材料导电性的提高. 并且该类无缺陷的石墨烯材料重复性较好, 更有利于大规模使用. 类似地, Wang 等^[40] 使用了缺陷较少的 Kish 石墨材料, 不仅具有 142 mA·h/g 的初始比容量, 其在不同电流密度下的比容量也很接近, 倍率性能非常好. 此外, 增大石墨层间距也是一种改善石墨材料倍率性能的有效方法. Wu 等^[41] 使用热解石墨作为铝离子电池的正极进行充电, 使 AlCl₄⁻ 嵌入到石墨层间, 在 1 000 °C 下煅烧后得到膨胀的石墨材料. 再使用膨胀后的石墨材料进行电化学产氢反应使石墨层进一步扩大, 得到三维石墨泡沫, 如图 3(c) 所示. 使用该石墨泡沫材料进行铝离子电池测试, 并且使石墨层垂直于集流体进行电池的组装. 图 3(d) 展示了该电池从 2 A/g 至 12 A/g 的放电电流密度的循环曲线, 在各个电流密度下都表现出 60 mA·h/g 左右的比容量. 如此优异的倍率性能是因为这种具有垂直通道的三维石墨泡沫材料更有利于 AlCl₄⁻ 的快速嵌入和脱出.

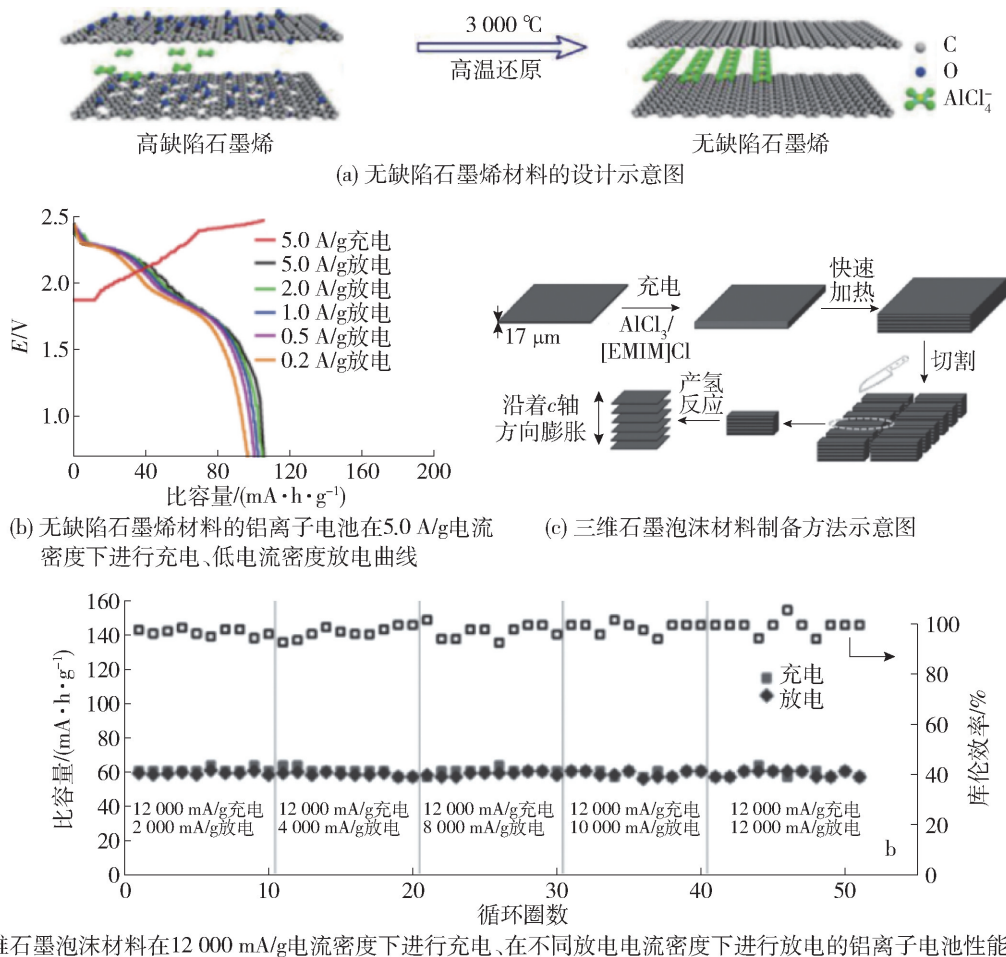


图3 无缺陷石墨烯材料^[39]和三维石墨泡沫材料^[41]的制备方法示意图及其电化学性能

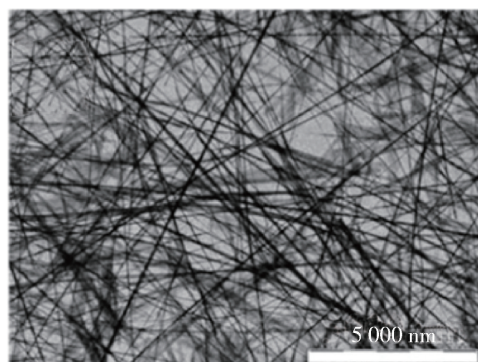
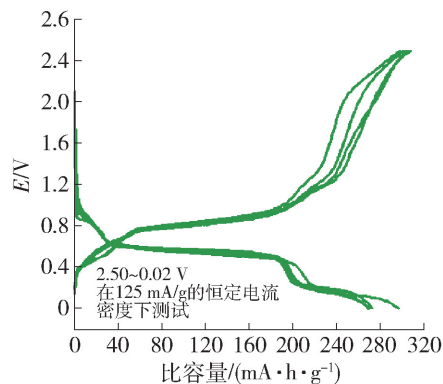
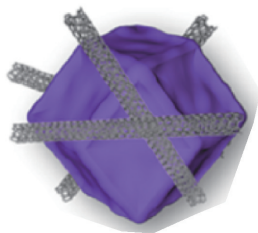
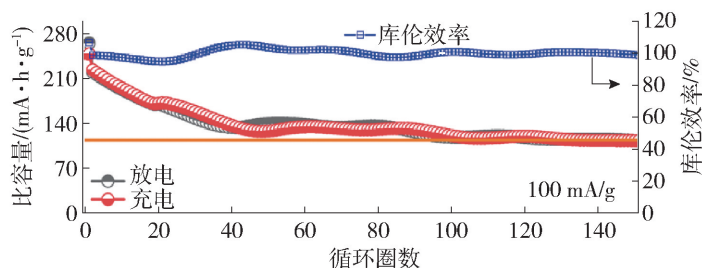
Fig. 3 Schematic illustrations and electrochemical performance of the defect-free graphene^[39] and three-dimensional graphitic foam^[41]

1.2 过渡金属氧化物

虽然碳材料作为铝离子电池正极在稳定性和倍率性能方面具有很大的优势,但较低的比容量限制了其进一步的发展。过渡金属氧化物由于具有较高初始比容量而得到关注。过渡金属氧化物用作铝离子电池正极材料的种类比较少,主要以钒的氧化物为主。 V_2O_5 首次作为铝离子电池正极材料是由 Jayaprakash 等^[22]在2011年报道的。他们成功制备了 V_2O_5 纳米线(见图4(a))材料并组装成铝离子电池。图4(b)展示了该电池在125 mA/g电流密度下的充放电曲线。其放电平台约为0.55 V,放电比容量为305 mA·h/g,循环20圈后比容量为273 mA·h/g。他们认为该电池的反应机理为 Al^{3+} 嵌入到 V_2O_5 晶格中形成 AlV_2O_5 化合物。由于早期的工作没有关注到扣式电池壳中的不锈钢材质会受到离子液体的腐蚀,因此该电池性能还需要进一步深入研究^[42]。随后 Wang 等^[43]在泡沫镍上沉积 V_2O_5 直接作为铝离子电

池正极,无须黏结剂从而避免了黏结剂副反应的影响,其首圈放电比容量为239 mA·h/g,放电平台为0.6 V。Gu 等^[44]详细研究了 V_2O_5 纳米线在充放电后的高分辨透射电镜图(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM),并探讨了 V_2O_5 材料在铝离子电池中的电化学反应机理。在首圈放电时, Al^{3+} 嵌入到正交晶系的 V_2O_5 中使其晶格遭到破坏,并在表面形成一层无定型的 $Al_xV_2O_5$,当 Al^{3+} 在脱嵌时无定型化合物依然保留。正是因为这个不可逆过程,在充放电过程中 V_2O_5 的容量会逐渐衰减。

除了 V_2O_5 之外,其他氧化物,包括 TiO_2 、 CuO 、 Co_3O_4 、 SnO_2 和 WO_3 也可以作为铝离子电池正极材料^[45-49]。2017年, Koketsu 等^[46]使用了具有阳离子空位的锐钛矿相 TiO_2 作为铝离子电池的正极。他们通过高分辨透射图清晰地看到晶格中的钛原子缺失。与初始 TiO_2 相比,具有阳离子空位的 TiO_2 的铝离子电池性能好很多,在20 mA/g电流密度下的放比电容

(a) V_2O_5 纳米线的透射电镜图(b) V_2O_5 纳米线的铝离子电池充放电曲线(c) $Co_3O_4@MWCNTs$ polyhedron的示意图(d) $Co_3O_4@MWCNTs$ polyhedron材料的铝离子电池充放电长循环曲线及库伦效率曲线图4 V_2O_5 ^[22]的透射电镜图及其电化学性能,以及 $Co_3O_4@MWCNTs$ polyhedron 材料^[45]的示意图及其电化学性能Fig. 4 TEM images and electrochemical performance of the V_2O_5 nanowires^[22], schematic illustration and electrochemical performance of $Co_3O_4@MWCNTs$ polyhedrons^[45]

量约为 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 通过第一性原理计算可以得出, 该 TiO_2 材料中的阳离子空位可以作为 Al^{3+} 嵌入的活性位点. Zhang 等^[47] 成功制备了微米尺寸的多孔 CuO 球. 以该材料组装的铝离子电池在 50 mA/g 电流密度下具有 $250.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的首圈放电比容量. 以 200 mA/g 电流密度进行循环的电池在 100 圈后依然保留 $112.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 这说明了 CuO 可以作为潜在的铝离子电池正极材料, 并且其多孔结构有助于提高电池性能. Xiao 等^[45] 报道了 Co_3O_4 铝离子电池正极材料, 他们使用了 Co 的 MOFs 材料作为前驱体与多壁碳纳米管在惰性气氛下煅烧生成了 Co_3O_4 多面体与多壁碳纳米管的复合物 ($Co_3O_4@MWCNTs$ polyhedron), 如图 4(c) 所示. 图 4(d) 展示了该材料组装的铝离子电池在 100 mA/g 电流密度下循环曲线. 其首圈放电比容量高达 $266.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 150 圈之后依然保留 $125.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 其电化学反应机理为 Co_3O_4 与单质 Co 的可逆转化反应.

1.3 过渡金属硫、硒化物

虽然碳材料被广泛研究, 但其容量依然无法满足铝电池的实用. 因此具有高比容量的硫化物正极材料引起了研究者的兴趣. 而与氧化物相比, 由

于 Al^{3+} 具有很强静电作用, $Al-S$ 键存在下 Al^{3+} 的可逆性比 $Al-O$ 键更好^[13]. 从已报道的使用硫化物材料的铝离子电池工作来看, 虽然都具有较高的首圈比容量, 但衰减依然比较快. 因此大部分的硫化物都与碳材料复合, 提高离子和电子传输速率的同时, 也能保护硫化物材料避免在反应过程中溶解到电解液中, 从而改善其循环稳定性. Wang 等^[50] 制备了具有三维纳米结构的 CuS 与碳纳米片的复合材料作为铝离子电池的正极, 在 20 mA/g 的电流密度下, 首圈放电比容量为 $240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 100 圈之后依然保留有 $90 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 通过电化学阻抗谱等表征可知这种纳米结构可促进其电子和离子的传输速率, 特别是 $AlCl_4^-$ 这种尺寸较大的离子团簇. 类似地, Hu 等^[51] 在三维的还原氧化石墨烯上制备了层状的 SnS_2 纳米片, 这种复合结构具有很好的导电性和快速的动力学扩散通道. 通过铝离子电池电化学性能测试, 在 100 mA/g 电流密度下, 其首圈容量高达 $392 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 在 200 mA/g 电流密度下, 循环 100 圈后依然保留 $70 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 随后他们课题组^[52] 使用静电纺丝的方法制备了自支撑的 Co_9S_8 与碳纳米管和碳纳米纤维形成的复合

材料 (Co_9S_8 @CNT-CNF), 如图 5(a) 所示. 无黏结剂自支撑的特性使得该材料可以避免许多副反应, 同时该材料中的多孔结构也因其暴露了更多的活性位点而促进了反应的动力学. 图 5(b) 展示了该材料作为铝离子电池正极, 在 100 mA/g 电流密度下的充放电曲线, 其首圈放电比容量为 $315 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 并且该材料具有很好的循环性能, 在 100 mA/g 电流密度下循环 200 圈后依然保持有 $297 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比

容量. 图 5(c) 是在 1 A/g 电流密度下的长循环性能, 循环 6 000 圈后的比容量依然没有太大的衰减. 随后, Liang 等^[53] 制备了自支撑的 SnS 多孔薄膜, 在 20 mA/g 的电流密度下首圈放电比容量高达 $406 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 在 100 mA/g 电流密度下循环 1 000 圈后依然保留 $227 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 平均每圈衰减 0.03% . 如此优越的稳定性主要是薄膜的多孔结构以及 SnS 材料的层状结构使离子能够更好地进行传输.

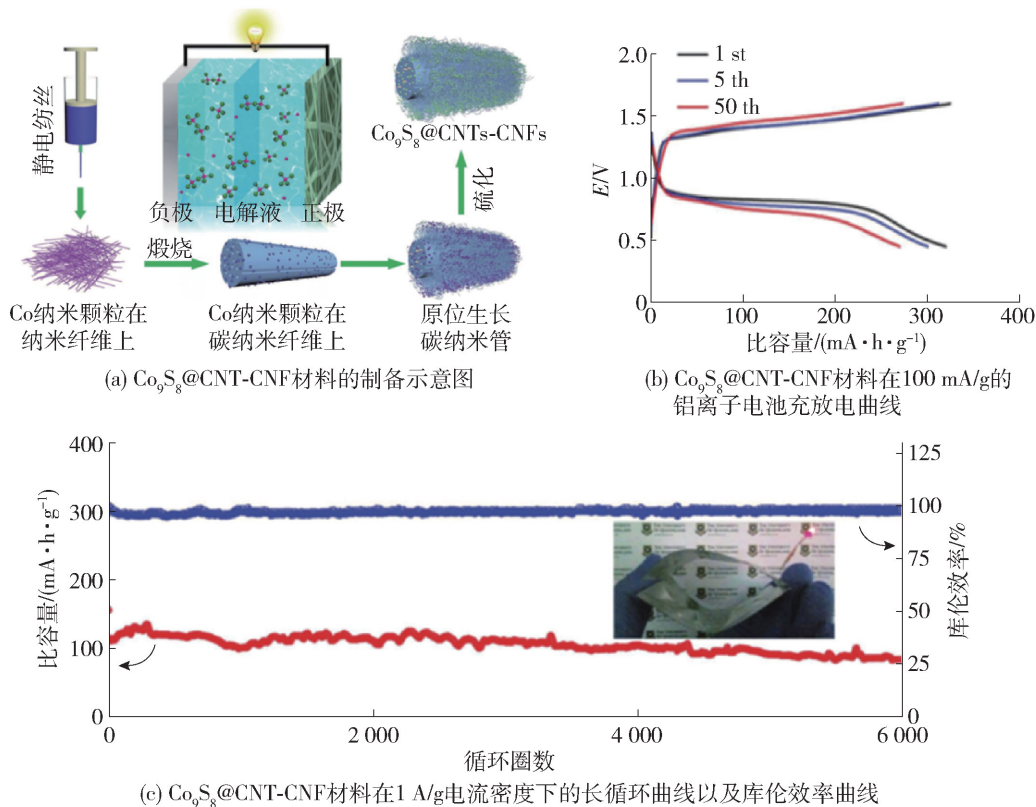


图 5 Co_9S_8 @CNT-CNF 材料的制备示意图及其电化学性能^[52]

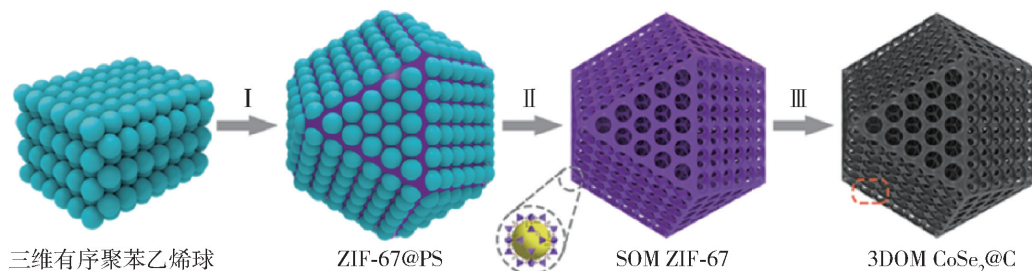
Fig. 5 Schematic illustration of the preparation process and electrochemical performance of Co_9S_8 @CNT-CNF^[52]

金属硒化物材料也是常见的铝离子电池正极材料, 从已发表的硒化物材料的铝离子电池性能来看, 其相对于硫化物的主要优势是放电平台比较高. Jiang 等^[54] 成功制备了 Cu_{2-x}Se 一维纳米棒材料, 在 50 mA/g 电流密度下的首圈放电比容量为 $260 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 在 200 mA/g 电流密度下进行长循环测试, 放电比容量从首圈的 $241 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 降到第 5 圈的 $176 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 100 圈之后依然保留 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量. Cai 等^[55] 制备了还原氧化石墨烯包裹的 CoSe_2 /碳纳米方块的复合材料, 在 $1 000 \text{ mA/g}$ 的电流密度下首圈放电容量为 $300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上, 放电平台高达 1.8 V , 在 500 圈循环之后仍然保留 $143 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 他们通过对比还原氧化石墨烯包裹

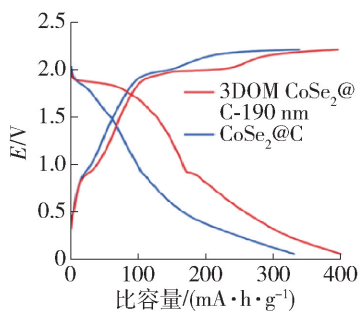
前后的性能, 以及循环后电解液中的 Co 元素质量分数, 认为石墨烯材料的包裹避免了 CoSe_2 材料的溶解, 极大地提高了材料的稳定性. Guan 等^[56] 使用水热法制备了 Sb_2Se_3 纳米棒与氮掺杂的还原氧化石墨烯的复合材料, 并使用了乙炔黑修饰的隔膜, 在 500 mA/g 电流密度下进行铝离子电池性能测试, 其首圈放电比容量为 $343 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电平台为 1.8 V , 循环 500 圈之后保留了 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 在该工作中氮掺杂的还原氧化石墨烯材料可以很好地提高 Sb_2Se_3 的电化学活性, 同时也提高了材料的循环稳定性. Hong 等^[57] 在三维有序聚苯乙烯球 (PS) 模板上制备 ZIF-67 (zeolitic imidazolate framework-67) 配合物材料, 在除去 PS 模板后得到单晶有序大

孔-微孔 ZIF-67 配合物材料 (SOM ZIF-67), 最后与与硒粉一起煅烧制备成具有三维有序大孔结构的碳包裹的 CoSe_2 复合材料 ($3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$), 如图 6 (a) 所示. 图 6 (b) 展示了以该材料作为正极进行铝离子电池测试的性能图, 在 1 A/g 电流密度下首圈放电比容量为 $400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电平台约 1.8 V . 在 2 A/g 电流密度下, 200 圈循环后保留有 $168 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$

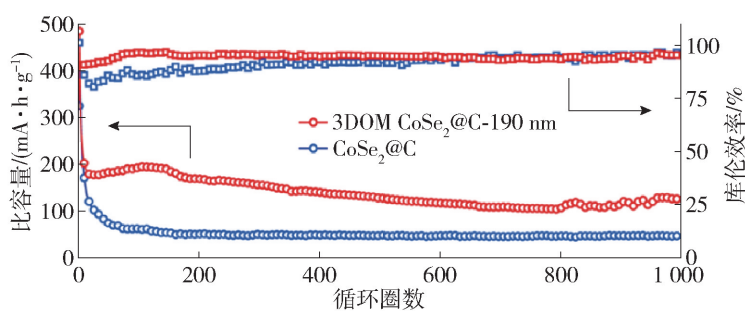
的比容量, 接着循环 1 000 圈之后稍降低到 $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (见图 6 (c)). 这种有序的大孔碳框架可以提供规律的连通的大孔通道, 这不仅可以有效提高铝离子这种较大尺寸的团簇离子的扩散, 也提高了材料与电解液的接触面积, 从而暴露出较多的活性位点. 这些特性都能够提高材料的铝离子电池性能.



(a) $3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$ 材料的制备方法示意图



(b) $3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$ 材料在 1 A/g 电流密度下的铝离子电池充放电曲线



(c) $3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$ 材料在 2 A/g 电流密度下的长循环稳定性曲线和库伦效率曲线

图 6 $3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$ 材料的制备过程及其电化学性能^[57]

Fig. 6 Synthesis routine and electrochemical performance of $3\text{DOM CoSe}_2 @ \text{C}$ ^[57]

1.4 硫正极材料

尽管已经有多种化合物可以作为铝离子正极材料, 并且在比容量和稳定性上都取得了一定的提升, 但这些材料的比容量还达不到应用要求. 即使初始比容量最高的过渡金属硫、硒化物, 依然达不到 $500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上. 类似于锂硫电池, 硫单质也可以作为铝离子电池的电极材料, 其理论比容量高达 $1672 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 并且成本低, 是一种非常具有应用前景的铝离子电池正极材料^[58-59]. 2016 年, Gao 等^[60] 报道了硫单质可作为铝二次电池的正极材料. 他们采用 $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIM}] \text{Cl}$ 离子液体作为电解液, 硫单质负载在活性碳布上作为正极, 铝金属作为负极组装成铝硫电池. 在 50 mA/g 电流密度下, 该电池的首圈放电比容量高达 $1320 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 他们通过 XPS 表征认为其放电产物主要以多硫化铝为主. 此外, 他们发现了该电池在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试温度下的比容量和极化都得到很大的改善. Yang 等^[61] 认为 $\text{AlCl}_3 /$

$[\text{EMIM}] \text{Cl}$ 离子液体的动力学缓慢是铝硫电池极化较大的主要原因. 他们使用溴化 1-甲基-3-乙基咪唑 $[\text{EMIM}] \text{Br}$ 替代 $[\text{EMIM}] \text{Cl}$, 与 AlCl_3 形成离子液体作为铝硫电池的电解液. 通过电解液的拉曼谱得知电解液中存在 $\text{Al}_2 \text{Cl}_6 \text{Br}^-$, 第一性原理计算也印证了 $\text{Al}_2 \text{Cl}_6 \text{Br}^-$ 比 $\text{Al}_2 \text{Cl}_7^-$ 的解离活化能更低, 因此该电解液的动力学得到改善, 其塔菲尔斜率从 $5.81 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ 提高到 $3.36 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, 相应地, 铝硫电池电化学性能也得到提升, 首圈放电比容量为 $1500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 虽然铝硫电池的比容量非常高, 但其稳定性都比较差, 前期报道的工作中大多只能循环几十圈. Guo 等^[62] 将含有 Cu^{2+} 的 MOFs 材料碳化后 (HKUST-1-C) 作为载体, 再进行载硫制备成铝硫电池的正极 (如图 7 (a) 所示). 图 7 (b) 展示了该电池在 1 A/g 电流密度下, 首圈放电比容量为 $1200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 左右, 在循环 500 圈之后依然保留 $460 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 通过测试充放电状态的 XRD 图谱 (见

图7(c)),可以得出碳化后的 MOFs 载体中的铜与多硫离子形成 Cu—S 离子团簇. Cu^{2+} 的存在可增加电极的导电性. 在这两方面的共同作用下, 电极的动力学得到很大的提高, 从而改善了铝硫电池的比容量和稳定性. 虽然已报道的铝硫电池的比容量大多都能够达到 $1\ 200\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上, 但所用到的电解液基本都是咪唑盐类离子液体, 成本较高, 因此降低铝硫电池的成本也是至关重要的. 笔者^[16]采用乙酰胺(AcA)与 AlCl_3 形成的共晶盐溶液作为电解液,

负载了硫的有序介孔碳作为正极组装成铝硫电池. 图7(d)展示了在 $100\ \text{mA}/\text{g}$ 电流密度下, 该铝硫电池的首圈容量高于 $1\ 500\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 循环 60 圈后, 容量仍能保持在 $500\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$. 通过理论计算可以得知该电池可能存在 2 种反应途径, 涉及 Al_2Cl_7^- 和 $[\text{AlCl}_2\cdot(\text{AcA})_2]^+$ 2 种活性离子(分别对应图 7(e)和图 7(f)). 从图中可以看出 Al_2Cl_7^- 的活化能 ΔE 为 $1.05\ \text{eV}$, $[\text{AlCl}_2\cdot(\text{AcA})_2]^+$ 的为 $1.33\ \text{eV}$, 前者活化能较低, 从而更有利于反应进行.

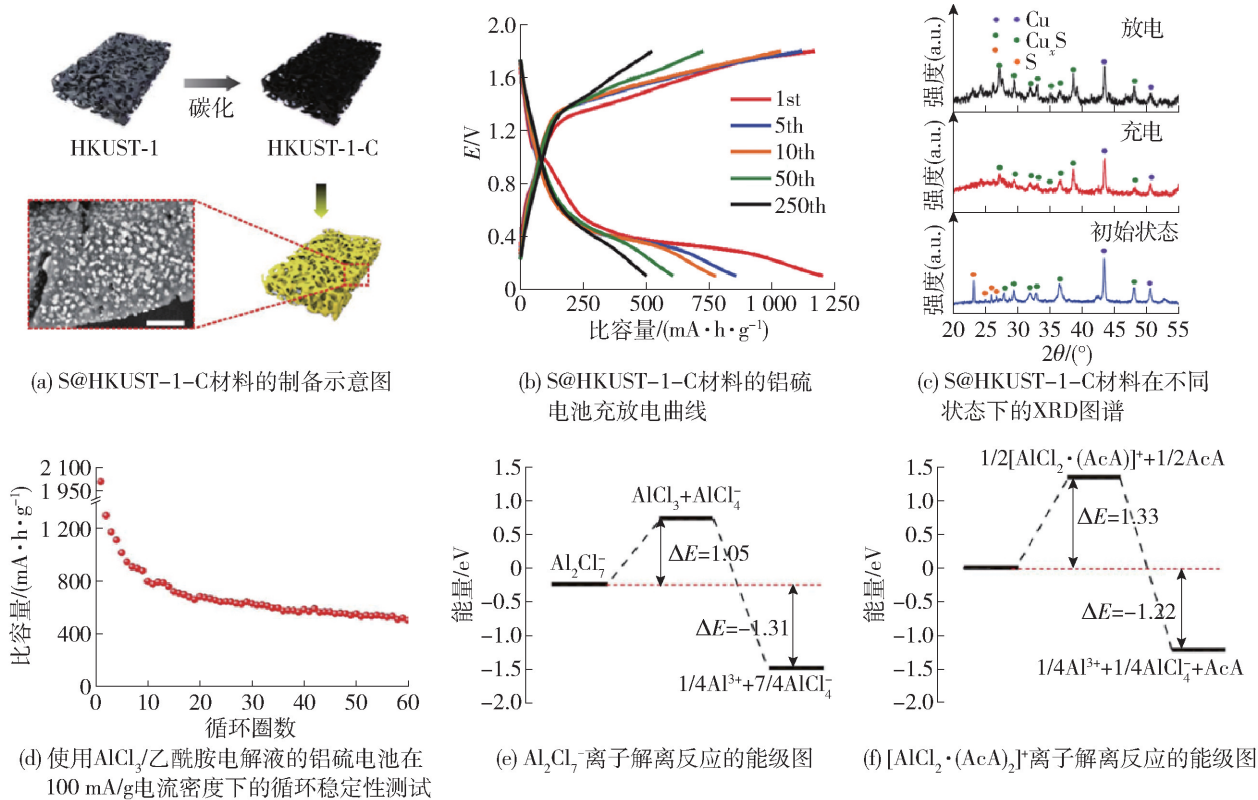


图7 S@HKUST-1-C 材料的制备示意图及其电化学性能^[62], 以及铝-硫电池在 AlCl_3 /乙酰胺电解液中的电化学性能和离子解离能级图^[16]

Fig.7 Schematic illustration of the preparation process and electrochemical performance of S@HKUST-1-C^[62], electrochemical performance and energy profiles of dissociation reactions of Al-S battery in AlCl_3 /AcA electrolytes^[16]

2 铝离子电池电解液

铝离子电池电解液主要以 AlCl_3 与咪唑盐形成离子液体为主, 在该类离子液体中, 铝以 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 的形式存在. 当 AlCl_3 与咪唑盐的摩尔比超过 1 时, 离子液体主要呈现路易斯酸性, 这有利于铝负极表面致密且惰性的氧化铝层的消除, 从而实现铝的沉积与溶解^[12]. 然而, 该类离子液体目前还存在三大问题, 一是咪唑盐的成本比较高, 不利于铝离子电池的应用发展; 二是该类离子液体与正极材料的反应动力学往往较差; 三是离子液体对氧气与水

较为敏感, 也会对不锈钢器件进行腐蚀. 基于以上问题, 本节对各种改善铝离子电池电解液例子进行了总结.

2.1 低成本铝离子电池电解液

尿素(urea)可以与 AlCl_3 在室温下形成共晶盐溶液. 与离子液体中常用的咪唑盐相比, 尿素的成本更低, 对人体和环境的影响更小. Angell 等^[30]使用了 AlCl_3 与尿素物质的量比为 1.3:1.0 的室温共晶盐溶液作为铝-石墨电池的电解液. 通过循环伏安曲线(见图 8(a))可得出, 该电池的氧化峰主要在 $1.60\sim 1.90\ \text{V}$ 和 $1.99\sim 2.14\ \text{V}$ 之间, 而还原峰在

1.60~1.30 V 和 1.97~1.77 V 之间. 图 8(b) 展示了使用该电解液的铝-石墨电池, 在 50、100、200 mA/g 电流密度下约有 75、73、64 mA·h/g 的比容量. 库伦效率在前 10 圈循环中只有 90%, 而在后续的循环中库伦效率逐渐提高到 99.7% 以上, 说明了该电解液运用于铝离子电池具有较好的可逆性. 原位拉曼谱表明电池反应机理为 AlCl_4^- 的嵌入与脱出. 通过对不同摩尔比的电解液进行拉曼谱和核磁测试, 发现该电解液中主要存在 AlCl_4^- 和 $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$ (见图 8(c)). 其电化学反应机理如图 8(d) 所示, 在充电时是 AlCl_4^- 嵌入到石墨层中, 而放电时 AlCl_4^- 脱嵌到电解液中并转化为 $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$. 该电解液成本非常低, 是一种具有实用

价值的铝离子电池电解液. 随后他们课题组^[63]对比了尿素以及尿素衍生物(N-甲基尿素和 N-乙基尿素)与 AlCl_3 形成的共晶盐溶液的铝离子电池电化学性能. 在该类共晶盐溶液中, $\text{AlCl}_3/\text{N-乙基尿素}$ (黏度为 45 cP) 和 $\text{AlCl}_3/\text{N-甲基尿素}$ (黏度为 67 cP) 电解液的黏度比 $\text{AlCl}_3/\text{尿素}$ (黏度为 133 cP) 的更低. 同时, 使用 $\text{AlCl}_3/\text{N-甲基尿素}$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{N-乙基尿素}$ 电解液的铝离子电池放电平台分别为 2.04、2.08 V, 都比 $\text{AlCl}_3/\text{尿素}$ 电解液的放电电位平台 (1.95 V) 高. 通过拉曼和核磁测试可以得到 $\text{AlCl}_3/\text{N-甲基尿素}$ 和 $\text{AlCl}_3/\text{N-乙基尿素}$ 具有更低的离子浓度, 从而降低了电解液的黏度. 这不仅有利于铝离子电池比容量的提高, 也有利于倍率性能改善.

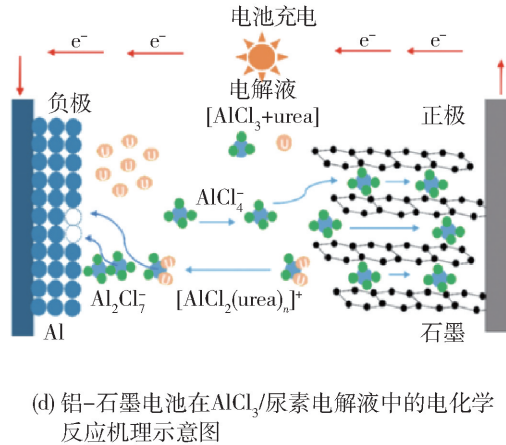
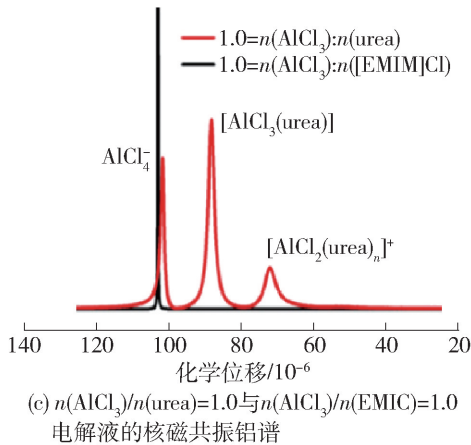
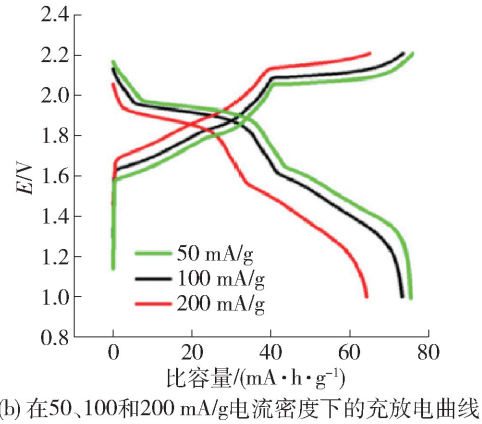
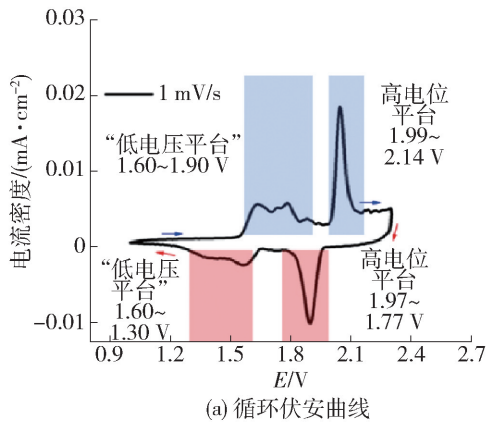


图 8 铝-石墨电池在 $\text{AlCl}_3/\text{尿素}$ 电解液中的电化学性能及其反应机理示意图^[30]

Fig. 8 Electrochemical performance and schematic illustration of reaction mechanism of Al-graphite battery in $\text{AlCl}_3/\text{urea}$ electrolyte^[30]

使用尿素与 AlCl_3 形成的共晶盐电解液组装的铝离子电池虽然具有不错的比容量, 但其倍率性能相对较差, 这主要是因为其离子导电率较差. 三乙胺盐酸盐与 AlCl_3 形成的离子液体也是一种低成本铝离子电池电解液, 这种电解液的离子电导率比 $\text{AlCl}_3/\text{尿素}$ 共晶盐溶液高, 并且其成本也比咪唑盐

类离子液体的成本低. Xu 等^[64]使用三乙胺盐酸盐和 AlCl_3 形成的离子液体作为电解液进行铝-石墨电池的性能研究. 在 5.0 A/g 的电流密度下该电池具有 112 mA·h/g 的比容量, 库伦效率达到 98%, 3 000 圈后依然保留 84% 的比容量. 这表明三乙胺盐酸盐与 AlCl_3 形成的离子液体可以作为低成本的

铝离子电池电解液. 同时在该电解液下, 铝-石墨电池也具有优异的倍率性能, 从 0.5 A/g 到 12.0 A/g 电流密度都表现出 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右的比容量. 通过第一性原理计算以及拉曼和核磁谱分析得出该类电解液中主要存在有 $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 等离子. 使用该电解液的铝-石墨电池的 electrochemical 反应机理与离子液体的类似, 主要涉及 AlCl_4^- 的嵌入脱出反应.

2.2 离子液体中卤素元素的替换

在离子液体体系的电解液中, Al^{3+} 与 Cl^- 容易形成团簇离子, 这说明了阴离子的种类对离子液体的电化学性能具有很大的影响. 而使用其他阴离子对 Cl^- 进行取代也是一种有效的电解液改性方法. Wang 等^[65] 使用三氟甲磺酸根离子取代 Cl^- , 即采

用 1-丁基-3-甲基咪唑的三氟甲磺酸盐 ($[\text{BMIM}]\text{OTf}$) 与三氟甲磺酸铝 ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) 形成的离子液体作为铝离子电池的电解液. 该类电解液具有非常高的 electrochemical 反应窗口, 在 3.25 V (*vs.* Al^{3+}/Al) 依然不会分解, 并且该电解液并不会腐蚀金属器件. 但在这个工作中, 使用该电解液进行铝离子电池测试之前需要先用 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 离子液体对金属铝负极进行处理, 将铝负极表面的 Al_2O_3 薄膜除去, 并暴露出新鲜的铝, 使电池循环性能得到提升, 如图 9 (a) 所示. 图 9 (b) 展示了在 0.50 mol/L 的电解液中进行 $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ 电池的充放电测试, 其初始放电比容量为 $87 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 图 9 (c) 对比不同浓度的电解液性能, 0.50 mol/L 的 $[\text{BMIM}]\text{OTf}$ 电解液性能最好.

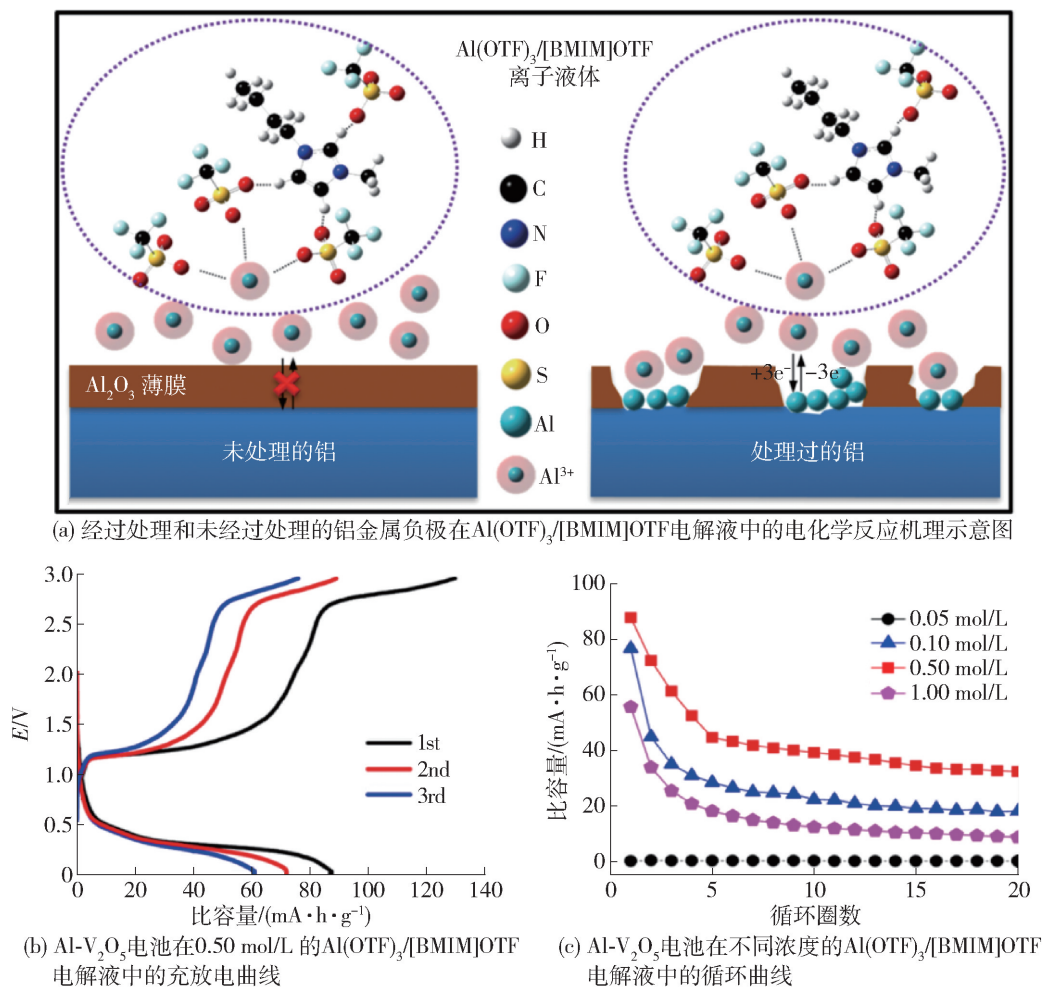


图 9 铝金属负极在 $\text{Al}(\text{OTf})_3/[\text{BMIM}]\text{OTf}$ 电解液中的反应机理示意图及 $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ 电化学性能^[65]

Fig. 9 Schematic diagram of Al anode and electrochemical performance of $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ battery in $\text{Al}(\text{OTf})_3/[\text{BMIM}]\text{OTf}$ electrolyte^[65]

此外, 使用其他卤素元素, 如 Br^- , 取代 Cl^- 也非常值得研究. 在 2014 年, Tsuda 等^[66] 研究了使用 AlBr_3 和 $[\text{EMIM}]\text{Br}$ 组成的离子液体对铝沉积溶解

的电化学性能. 随后 Wang 等^[67] 详细对比了 AlCl_3 分别与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 、 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 和 $[\text{BMIM}]\text{I}$ 组成的离子液体在 $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ 电池中的性能. 通过 electrochemical 窗

口测试, 可得到 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 的电化学窗口为 4.7 V, 比 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Br}$ (3.9 V) 和 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{I}$ (2.0 V) 的高得多. 电导率计算也表明了 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 具有最高的电导率. 通过第一性原理计算, 得出该类电解液中的 LUMO 主要由 $[\text{BMIM}]^+$ 中的咪唑环组成, 而 HOMO 主要由阴离子决定. 其中 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 具有更低的 HOMO 轨道, 也因此具有更高的氧化电位、更宽的电化学窗口. 最后他们通过组装 $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ 铝离子电池, 得到 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 电解液物质的量比在 1.1:1.0 时的性能最好, 首圈放电容量高达 $288 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

2.3 无机熔盐电解液

相比于离子液体, 无机熔盐电解液的主要优势是原料为无机金属氯化物, 成本低, 安全性高, 稳定性好. 但是单一组分的熔盐熔点非常高, 而二元或者三元熔盐可大幅度降低熔点温度, 尤其是三元的熔盐电解液, 其熔点只有 100°C 左右. Holleck^[20] 在 1972 年将熔盐电解液运用在铝离子电池, 其熔盐组分为 $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$. 他们探究了熔盐各组分的比例和熔盐温度对铝沉积溶解的影响. Song 等^[68] 使用了石墨纸作为正极, 在 NaAlCl_4 熔盐电解液中, 120°C 下进行了铝离子电池测试. 其电化学反应原理是正极发生 Al_2Cl_7^- 和 AlCl_4^- 在石墨中的嵌入脱嵌反

应, 同时负极发生 Al 与 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 之间的转化. 随后他们课题组还报道了 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐电解液^[69]. 通过循环伏安测试发现 AlCl_3 与 NaCl 的物质的量会影响该电池体系的还原峰和氧化峰的位置. 在优化熔盐组分后在 100 mA/g 电流密度下, 该电池表现出 $200.0 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 就算在 1000 mA/g 的电流密度下循环 1000 圈后, 依然保留有 $111.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. Chen 等^[31] 使用 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 三元熔盐电解液与常规的 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 电解液进行对比. 在 120°C 下, 100 mA/g 的电流密度时, 铝-石墨电池在 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐电解液下获得 $128 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 比 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 室温下的性能高很多. 笔者使用 $\text{AlCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 熔盐体系, 在物质的量比为 62:26:13 下进行铝-石墨电池研究. 不同于其他常见的铝离子无机熔盐电解液的熔点在 120°C 以上, 该组分的熔盐电解液的熔点在 95°C 左右, 这使得该电池可以在水浴中进行工作^[15]. 从图 10(a) 中可以看出, 铝-石墨电池在该熔盐体系中 $96\sim 100^\circ\text{C}$ 下均可以正常工作. 图 10(b) 展示了在加热到 99°C 时, 在 300 mA/g 电流密度下, 铝-石墨电池的首圈放电比容量高达 $107 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 在 1 A/g 电流密度下, 2500 圈充放电循环依然没有明显的衰减 (见图 10(c)).

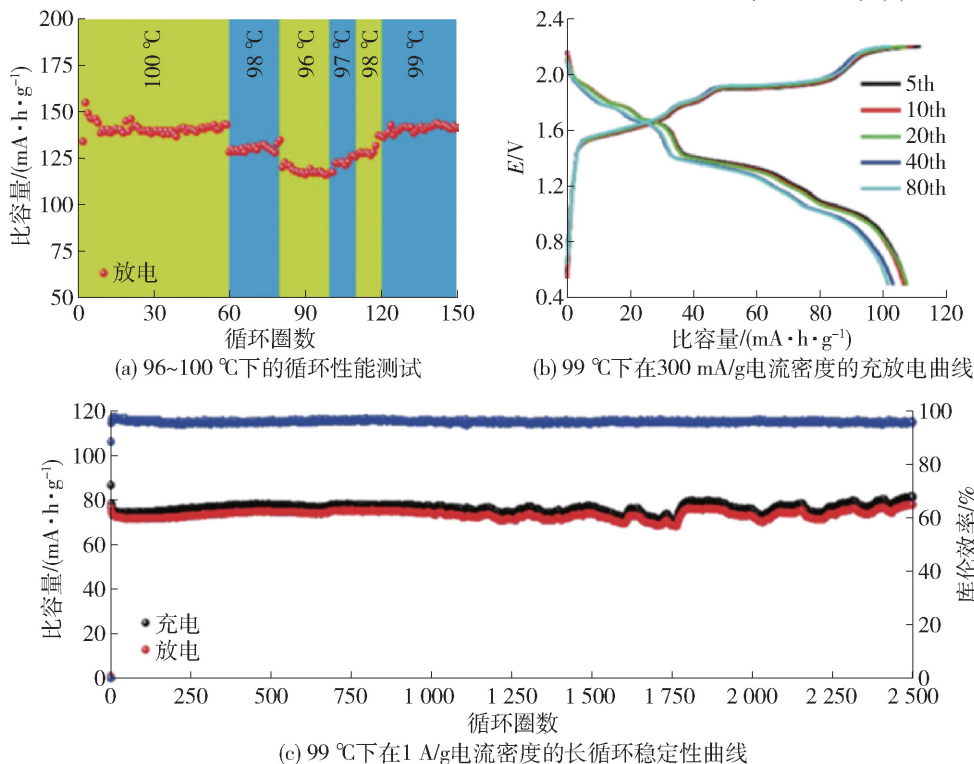


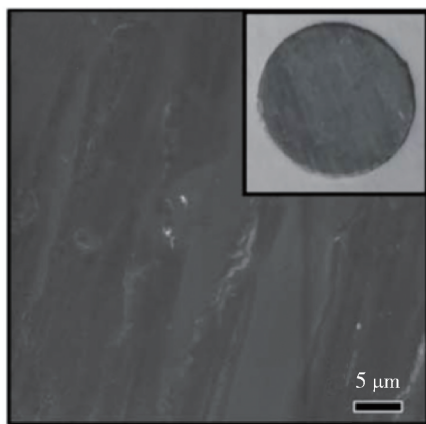
图 10 铝-石墨电池在 $\text{AlCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 熔盐体系中的电化学性能^[15]

Fig. 10 Electrochemical performance of Al-graphite battery in $\text{AlCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ molten salt electrolyte^[15]

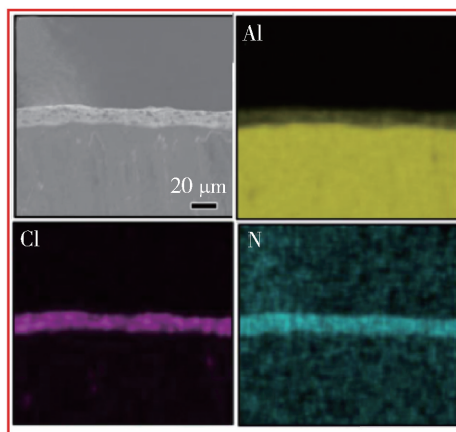
2.4 水系电解液

鉴于早期的水系铝离子电池大多数是基于三电极体系的,主要用于研究水系铝离子电池的电极反应机理,并不具备实用性^[70].因此本部分主要讨论两电极的水系铝离子电池.2018年,Zhao等^[32]使用了 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 离子液体处理过的铝金属TAl作为负极,二氧化锰作为正极,三氟甲磺酸水溶液作为电解液组装了水系铝离子电池.图11(a)中的扫描电镜图片可以看出处理过的铝片表面非常平整,通过截面的能谱检测可以看出表面生成了一层含有Al、Cl和N元素的固体电解质界面(solid electrolyte interphase,SEI)(见图11(b)).由于这层SEI膜的存在,该铝负极在三氟甲磺酸铝溶液的双铝极化曲线比未处理的铝片的极化要小得多.图11(c)展示了该水系铝离子电池的充放电曲线,其首圈放电比容量高达 $380\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环40圈之后保留有 $200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量(见图11(d)).笔者^[18]

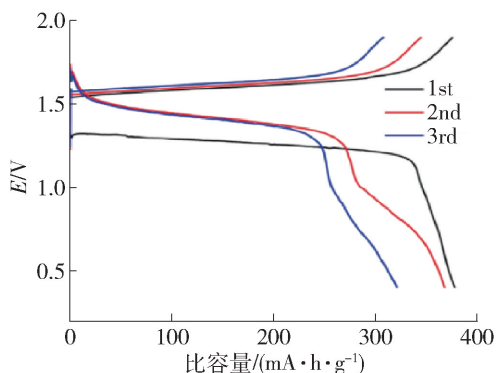
使用类似的铝负极,制备了层状 MnO_2 (Birnessite相)作为正极,在三氟甲磺酸铝水溶液中进行水系铝离子电池测试,首圈放电比容量达到 $539\text{ mA}\cdot\text{h/g}$.通过一系列的表征手段,发现了该电池的反应机理为层状氧化锰的溶解以及 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的生成.此外,Wu等^[71]使用 MnO_2 在三氟甲磺酸铝水溶液中进行电池充电,使尖晶石相的 MnO_2 原位转化成层状相的 $\text{Al}_x\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 材料,并以此物质作为电池正极.该电池的放电比容量有 $467\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,60圈后保留了 $272\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量.总的来说,该类水系铝离子电池的放电平台都较可观,在 $1.2\sim 1.5\text{ V}$ 之间,放电比容量都在 $350\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,具有优异的电化学性能.但其缺点也非常明显,该类电池的循环性能还有待改善.同时对于水系铝离子电池中的铝负极可逆沉积溶解反应效率需要进一步开展深入研究.



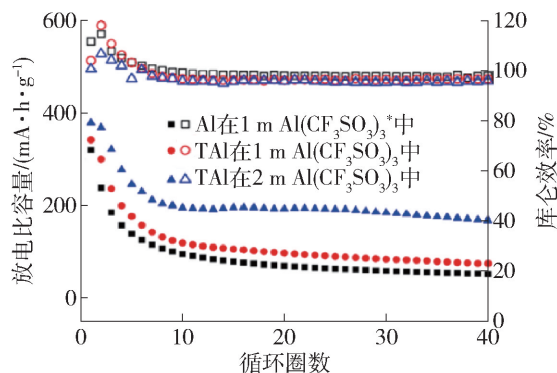
(a) 离子液体处理过的铝负极的扫描电镜图



(b) 离子液体处理过的铝负极的Al、Cl和N元素分布能谱



(c) 水系Al- MnO_2 电池在 100 mA/g 电流密度下的充放电曲线



(d) 水系Al- MnO_2 电池的循环曲线

* $1\text{ m Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 为 $10\text{ mmol Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 加到 10 mL 水中.

图11 离子液体处理的铝金属的扫描电镜及其能谱测试,以及水系Al- MnO_2 电池的电化学性能^[32]

Fig. 11 SEM image and EDX mapping of ionic liquid treated Al foil, electrochemical performance of aqueous Al- MnO_2 battery^[32]

3 铝离子电池铝负极

金属铝作为铝离子电池的负极具有安全性高、成本低、体积比容量大等突出优点. 目前大部分铝离子电池的工作都集中在正极材料的研究上, 而金属铝负极的研究却比较少. 但金属铝负极对铝离子电池性能起到了至关重要的作用, 在充放电电位平台, 循环稳定性等方面都有较大的影响. 在锂离子电池中, 锂枝晶的存在是一个关键问题, 但对于铝负极是否会产生铝枝晶目前科学界还没有明确的答案. Chen 等^[72]在使用抛光后的铝作为铝-石墨电池的负极, 在循环后可明显看到有枝晶的存在, 通过元素能谱分布测试可得到枝晶的主要元素为 Al、Cl、O

和 C. 图 12(a) 展示了 2 种铝负极的电池循环曲线, 可以看出普通铝组装的电池的比容量在 15 000 圈之后逐渐变小直到电池损坏. 然而使用未经过抛光的铝片作为负极的铝-石墨电池可循环 40 000 圈以上. 通过测试循环 10 000 圈之后的 2 种铝负极的横截面扫描电镜图片可以看出, 抛光后的铝片表面长满了铝枝晶, 而未经过抛光的铝片中间形成了三明治结构, 铝表面的氧化层抑制了铝枝晶的生长, 使得电池能够继续工作, 如图 12(b)(c) 所示.

然而 Choi 等^[33]提出了不一样的观点. 他们使用电化学抛光的方法, 在金属铝表面形成超薄的氧化膜. 图 12(d) 展示了扫描电镜和原子力显微镜的照片, 说明了铝金属片表面非常均匀. 他们还使用

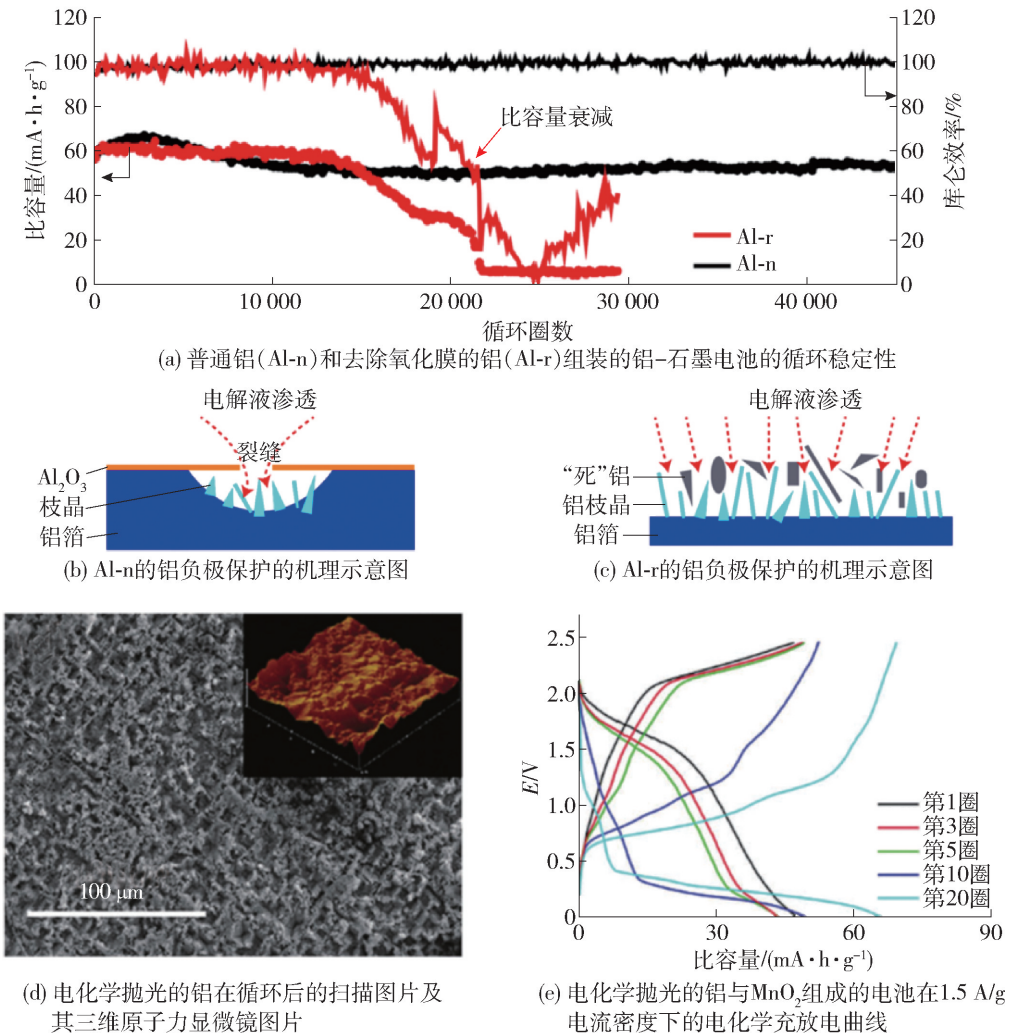


图 12 使用 Al-n 和 Al-r 负极的铝-石墨电池的电化学性能及其反应机理示意图^[72], 电化学抛光的铝的扫描图片和原子力显微镜图及其 Al-MnO₂ 电池的电化学性能^[33]

Fig. 12 Electrochemical performance and schematic diagram of reaction mechanism of Al-graphene battery using Al-n or Al-r anodes^[72], SEM images and AFM micrograph of the electro-polished Al anode, electrochemical performance of Al-MnO₂ cells using electro-polished Al anode^[33]

MnO₂作为正极,组装铝离子电池进行循环性能表征.在电池循环初期,电化学抛光的铝负极组装的电池具有较一致的容量,而未经处理的铝负极组装的电池前几圈的比容量较低,在后面的循环中才逐渐增大至与电化学抛光铝组装的电池相当的比容量(见图12(e)).这是由于未处理的铝片表面较厚的氧化膜在离子液体的腐蚀下,具有活性的金属铝的面积逐渐增大,从而使比容量变大.而电化学抛光的铝片由于具有更薄的氧化层,暴露出更多的铝,其初始比容量就比较高.此外,Zhao等^[32]在测试电池前先将铝片在离子液体中进行浸泡处理.他们发现浸泡后的铝片表面的氧化层被破坏,并形成一层SEI膜保护了铝负极使其拥有更好的循环稳定性.Muñoz-Torrero等^[73]分别使用了不锈钢、石墨作为铝离子电池的负极集流体与普通铝片进行对比.从循环伏安曲线和铝极化曲线中可以得出碳基材料作为负极集流体是最优的选择.并且他们还使用铝网负极与普通铝片负极进行对比,最终得出具有三维结构的基底最适合作为铝离子电池的负极或负极集流体.

4 结论与展望

4.1 正极材料

正极材料是铝离子电池中受关注度最高的.经过近几年的努力,碳材料的比容量虽然已有所提高,但其能量密度依然不够高.碳材料成本低廉,稳定性优异,但如果不经修饰改性,其比容量太低.鉴于其放电电压平台比较高,因此通过各种方法提高碳材料的比容量从而提高碳基铝离子电池的能量密度是具有潜力的.综合上文的例子,提高碳材料的比表面积,使用非金属元素掺杂以及降低嵌入型石墨材料的阶数都能够有效提高碳材料的比容量.而降低石墨材料的缺陷,拓宽其层间距以及使用三维结构的碳材料可以使铝离子电池的倍率性能得到很大的改善.过渡金属氧化物作为铝离子电池正极的例子比较少,它们的主要问题是循环稳定性比较差.因此寻找合适的新型氧化物正极材料是该类化合物的主要突破点.在过渡金属硫化物和硒化物正极材料中,稳定性成为制约铝离子电池发展的主要问题.目前大部分硫化物或者硒化物都与碳材料进行复合,利用碳材料较好的导电性和稳定性,保护硫化物和硒化物,避免他们溶解到电解液中.

正极材料对于铝离子电池来说至关重要,但可用于铝离子电池正极的材料种类目前还比较有限,因此寻找新型的化合物是提高铝离子电池性能的有

效方法.同时,采用高比表面积、多孔结构、三维结构的正极材料有利于暴露更多的活性位点,可提高正极材料的铝离子电池性能.复合材料,如碳材料与其他材料的复合对于材料的稳定性具有非常重要的作用.或者多种材料在微观尺寸上的结合,在微区结构上进行优化,也是很有前景的正极材料设计方法.此外,以硫作为正极材料实现铝-硫电池,由于其理论质量比容量高达1672 mA·h/g,因此该类正极也是铝电池的重要研究方向.

4.2 电解液

AlCl₃与咪唑盐类的离子液体是目前铝离子电池最常用的电解液,但由于其成本较高,具有腐蚀性,对铝离子电池的商业化有很大的限制.目前对于铝离子电池电解液的研究主要有以下几个方面,替换咪唑盐和AlCl₃的官能团或者阴离子,这可以提高电解液的动力学性质,或者拓宽电解液的电化学窗口等.此外,使用室温共晶盐溶液也是电解液研究的一个重要方向,该类电解液的主要特点是成本很低,并且依然可以实现与离子液体类似的电化学性能.无机熔盐电解液用于铝离子电池也是一个重要的研究方向,虽然工作温度较高,但其优点也非常突出.由于其组成成分都是无机盐类,因此成本低廉且稳定性优异.而水系铝离子电池电解液目前还不够完善,在稳定性方面还需要进行探索研究.寻找新型的无毒、稳定、低成本的电解液是该方向的主要研究目标.同时还要求该电解液可以实现铝的可逆沉积与溶解,并且需要对黏结剂、集流体以及各种器件都不具备腐蚀性.

4.3 铝负极

目前对于铝金属负极的报道比较少,主要集中在金属铝表面氧化膜的研究.由于氧化铝的化学惰性,因此氧化铝膜对负极的性能影响极其重要.氧化铝薄膜的存在可以缓解铝负极枝晶的生长.而适当减少氧化铝膜也可以改善铝负极的导电性,提高铝离子电池的电化学性能.因此铝负极表面的氧化膜的调控是负极研究的主要方向.此外,以下2种思路可用于改善铝负极:首先在铝金属表面涂覆保护层,如石墨烯,一方面防止铝的氧化层过厚阻碍反应的进行,另一方面是限制铝离子电池在循环过程中铝枝晶的生长;其次使用三维多孔金属铝(如泡沫铝),三维多孔通道有利于改善铝金属在铝离子电池中的反应动力学,降低反应的极化电位.

总的来说,铝离子电池由于其多电子转移反应具有较高的理论比容量,但铝离子电池研究还处于

初期阶段. 目前的大多数研究都集中在正极反应,特别是针对碳基材料及过渡金属硫化物. 虽然正极材料的比容量及循环稳定性已有所突破,但依然无法满足商业化的需求. 这要求该电池体系同时具有较高的工作电压、比容量和较好的循环性能. 为了实现这些目标,仍然需要寻找新型的电池材料或者对已有的材料进行各种改性修饰. 储能器件不仅需要具有优异的电化学性能,而且在安全性以及成本方面也需要进行考虑,常用的咪唑类离子液体并不能满足这一要求,因此开发低成本、环境友好的电解液是铝离子电池的一个重要研究方向. 直接使用金属铝作为铝离子电池负极是最佳的选择,这是由于金属铝具有较高的理论比容量、安全性和低廉的成本. 但铝负极仍然需要进一步的优化,例如表界面的修饰以及体相多孔化等. 总之,铝离子电池依然具有很大的发展空间,这需要对电池的各个部分进行优化才能够使其可以与锂离子电池竞争.

参考文献:

- [1] YU H, ZHOU H. High-energy cathode materials ($\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$) for lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(8): 1268-1280.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451: 652.
- [3] YU H, ISHIKAWA R, SO Y G, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(23): 5969-5973.
- [4] YU H, SO Y G, KUWABARA A, et al. Crystalline grain interior configuration affects lithium migration kinetics in Li-rich layered oxide [J]. *Nano Lett*, 2016, 16(5): 2907-2915.
- [5] YU H, SO Y G, REN Y, et al. Temperature-sensitive structure evolution of lithium-manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(45): 15279-15289.
- [6] ZHANG X, YU H. Crystalline domain battery materials [J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53(2): 368-379.
- [7] ELIA G A, MARQUARDT K, HOEPPNER K, et al. An overview and future perspectives of aluminum batteries [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(35): 7564-7579.
- [8] PAN H, SHAO Y, YAN P, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(5): 16039.
- [9] LIU Z, LI P, SUO G, et al. Zero-strain $\text{K}_{0.6}\text{Mn}_1\text{F}_{2.7}$ hollow nanocubes for ultrastable potassium ion storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 3033-3042.
- [10] XIA H, ZHU X, LIU J, et al. A monoclinic polymorph of sodium birnessite for ultrafast and ultrastable sodium ion storage[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 5100.
- [11] KIM D J, YOO D J, OTLEY M T, et al. Rechargeable aluminium organic batteries [J]. *Nat Energy*, 2019, 4(1): 51-59.
- [12] ZHANG Y, LIU S, JI Y, et al. Emerging nonaqueous aluminum-ion batteries: challenges, status, and perspectives[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(38): 1706310.
- [13] YANG H, LI H, LI J, et al. The rechargeable aluminum battery: opportunities and challenges [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(35): 11978-11996.
- [14] WU F, YANG H, BAI Y, et al. Paving the path toward reliable cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(16): e1806510.
- [15] WANG J, ZHANG X, CHU W, et al. A sub-100 °C aluminum ion battery based on a ternary inorganic molten salt[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(15): 2138-2141.
- [16] CHU W, ZHANG X, WANG J, et al. A low-cost deep eutectic solvent electrolyte for rechargeable aluminum-sulfur battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 418-423.
- [17] LIU S, ZHANG X, HE S, et al. An advanced high energy-efficiency rechargeable aluminum-selenium battery [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104159.
- [18] HE S, WANG J, ZHANG X, et al. A high-energy aqueous aluminum-manganese battery [J]. *Adv Funct Mater*, 2019: 1905228.
- [19] 李庆峰, 邱竹贤. 铝电池的开发与应用进展[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2001, 22(2): 130-132.
LI Q F, QIU Z X. Advances in development and application of aluminium batteries [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2001, 22(2): 130-132. (in Chinese)
- [20] HOLLECK L G. The reduction of chlorine on carbon in $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ melts [J]. *J Electrochem Soc*, 1972, 119(9): 1158-1161.
- [21] DYMEK C, WILLIAMS J, GROEGER D, et al. An aluminum acid-base concentration cell using room temperature chloroaluminate ionic liquids [J]. *J Electrochem Soc*, 1984, 131(12): 2887-2892.
- [22] JAYAPRAKASH N, DAS S K, ARCHER L A. The rechargeable aluminum-ion battery [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(47): 12610-12612.
- [23] LIN M C, GONG M, LU B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery [J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 325-328.
- [24] AGIORGOUSIS M L, SUN Y Y, ZHANG S. The role of ionic liquid electrolyte in an aluminum-graphite electrochemical cell [J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(3):

- 689-693.
- [25] KRAVCHYK K V, WANG S, PIVETEAU L, et al. Efficient aluminum chloride-natural graphite battery[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(10): 4484-4492.
- [26] YU X, WANG B, GONG D, et al. Graphene nanoribbons on highly porous 3D graphene for high-capacity and ultrastable Al-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(4): 1604118.
- [27] LI Z, NIU B, LIU J, et al. Rechargeable aluminum-ion battery based on MoS₂ microsphere cathode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(11): 9451-9459.
- [28] WANG H, BI X, BAI Y, et al. Open-structured V₂O₅ · nH₂O nanoflakes as highly reversible cathode material for monovalent and multivalent intercalation batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(14): 1602720.
- [29] CHEN J, CHUA D H C, LEE P S. The advances of metal sulfides and in situ characterization methods beyond Li ion batteries: sodium, potassium, and aluminum ion batteries[J]. *Small Methods*, 2020, 4(1): 1900648.
- [30] ANGELL M, PAN C J, RONG Y, et al. High coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl₃-urea ionic liquid analog electrolyte[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2017, 114(5): 834-839.
- [31] CHEN C Y, TSUDA T, KUWABATA S, et al. Rechargeable aluminum batteries utilizing a chloroaluminate inorganic ionic liquid electrolyte[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(33): 4164-4167.
- [32] ZHAO Q, ZACHMAN M J, AL SADAT W I, et al. Solid electrolyte interphases for high-energy aqueous aluminum electrochemical cells[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(11): eaau8131.
- [33] CHOI S, GO H, LEE G, et al. Electrochemical properties of an aluminum anode in an ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(13): 8653-8656.
- [34] LI G, HUANG B, PAN Z, et al. Advances in three-dimensional graphene-based materials: configurations, preparation and application in secondary metal (Li, Na, K, Mg, Al)-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(7): 2030-2053.
- [35] STADIE N P, WANG S, KRAVCHYK K V, et al. Zeolite-templated carbon as an ordered microporous electrode for aluminum batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1911-1919.
- [36] LI C, DONG S, TANG R, et al. Heteroatomic interface engineering in MOF-derived carbon heterostructures with built-in electric-field effects for high performance Al-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3201-3211.
- [37] SMAJIC J, ALAZMI A, BATRA N, et al. Mesoporous reduced graphene oxide as a high capacity cathode for aluminum batteries[J]. *Small*, 2018, 14(51): e1803584.
- [38] PAN C-J, YUAN C, ZHU G, et al. An operando X-ray diffraction study of chloroaluminate anion-graphite intercalation in aluminum batteries[J]. *Proc Nat Acad of Sci*, 2018, 115(22): 5670-5675.
- [39] CHEN H, GUO F, LIU Y, et al. A defect-free principle for advanced graphene cathode of aluminum-ion battery[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(12): 1605958.
- [40] WANG S, KRAVCHYK K V, KRUMEICH F, et al. Kish graphite flakes as a cathode material for an aluminum chloride-graphite battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(34): 28478-28485.
- [41] WU Y, GONG M, LIN M-C, et al. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(41): 9218-9222.
- [42] REED L D, MENKE E. The roles of V₂O₅ and stainless steel in rechargeable Al-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(6): A915-A917.
- [43] WANG H, BAI Y, CHEN S, et al. Binder-free V₂O₅ cathode for greener rechargeable aluminum battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(1): 80-84.
- [44] GU S, WANG H, WU C, et al. Confirming reversible Al³⁺ storage mechanism through intercalation of Al³⁺ into V₂O₅ nanowires in a rechargeable aluminum battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2017, 6: 9-17.
- [45] XIAO X, WANG M, TU J, et al. Metal-organic framework-derived Co₃O₄ @ MWCNTs polyhedron as cathode material for a high-performance aluminum-ion battery[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(19): 16200-16208.
- [46] KOKETSU T, MA J, MORGAN B J, et al. Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase TiO₂[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(11): 1142-1148.
- [47] ZHANG X, ZHANG G, WANG S, et al. Porous CuO microsphere architectures as high-performance cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(7): 3084-3090.
- [48] LU H, WAN Y, WANG T, et al. A high performance SnO₂/C nanocomposite cathode for aluminum-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(12): 7213-7220.
- [49] TU J, LEI H, YU Z, et al. Ordered WO_{3-x} nanorods: facile synthesis and their electrochemical properties for aluminum-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(11): 1343-1346.
- [50] WANG S, JIAO S, WANG J, et al. High-performance aluminum-ion battery with CuS@C microsphere composite

- cathode[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 469-477.
- [51] HU Y, LUO B, YE D, et al. An innovative freeze-dried reduced graphene oxide supported SnS₂ cathode active material for aluminum-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1606132.
- [52] HU Y, YE D, LUO B, et al. A binder-free and free-standing cobalt Sulfide @ Carbon nanotube cathode material for aluminum-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(2): 1703824.
- [53] LIANG K, JU L, KOUL S, et al. Self-supported tin sulfide porous films for flexible aluminum-ion batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(2): 1802543.
- [54] JIANG J, LI H, FU T, et al. One-dimensional Cu_{2-x}Se nanorods as the cathode material for high-performance aluminum-ion battery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(21): 17942-17949.
- [55] CAI T, ZHAO L, HU H, et al. Stable CoSe₂/carbon nanodice@ reduced graphene oxide composites for high-performance rechargeable aluminum-ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2341-2347.
- [56] GUAN W, WANG L, LEI H, et al. Sb₂Se₃ nanorods with N-doped reduced graphene oxide hybrids as high-capacity positive electrode materials for rechargeable aluminum batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16437-16444.
- [57] HONG H, LIU J, HUANG H, et al. Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals and their derivatives for rechargeable aluminum-ion batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(37): 14764-14771.
- [58] COHN G, MA L, ARCHER L A. A novel non-aqueous aluminum sulfur battery [J]. *J Power Sources*, 2015, 283: 416-422.
- [59] YU X, MANTHIRAM A. Electrochemical energy storage with a reversible nonaqueous room-temperature aluminum-sulfur chemistry[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(18): 1700561.
- [60] GAO T, LI X, WANG X, et al. A rechargeable Al/S battery with an ionic-liquid electrolyte[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 128(34): 10052-10055.
- [61] YANG H, YIN L, LIANG J, et al. An aluminum-sulfur battery with a fast kinetic response[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(7): 1898-1902.
- [62] GUO Y, JIN H, QI Z, et al. Carbonized-MOF as a sulfur host for aluminum-sulfur batteries with enhanced capacity and cycling life[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(7): 1807676.
- [63] ANGELL M, ZHU G, LIN M C, et al. Ionic liquid analogs of AlCl₃ with urea derivatives as electrolytes for aluminum batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(4): 1901928.
- [64] XU H, BAI T, CHEN H, et al. Low-cost AlCl₃/Et₃NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 38-45.
- [65] WANG H, GU S, BAI Y, et al. A high-voltage and non-corrosive ionic liquid electrolyte used in rechargeable aluminum battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(41): 27444-27448.
- [66] TSUDA T, KOKUBO I, KAWABATA M, et al. Electrochemical energy storage device with a lewis acidic AlBr₃-1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide room-temperature ionic liquid[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(6): A908-A914.
- [67] WANG H, GU S, BAI Y, et al. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(45): 22677-22686.
- [68] SONG Y, JIAO S, TU J, et al. A long-life rechargeable Al ion battery based on molten salts [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(3): 1282-1291.
- [69] TU J, WANG S, LI S, et al. The effects of anions behaviors on electrochemical properties of Al/graphite rechargeable aluminum-ion battery via molten AlCl₃-NaCl liquid electrolyte [J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(13): A3292-A3302.
- [70] LIU S, HU J J, YAN N F, et al. Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(12): 9743.
- [71] WU C, GU S, ZHANG Q, et al. Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 73.
- [72] CHEN H, XU H, ZHENG B, et al. Oxide film efficiently suppresses dendrite growth in aluminum-ion battery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(27): 22628-22634.
- [73] MUÑOZ-TORRERO D, LEUNG P, GARCÍA-QUISMONDO E, et al. Investigation of different anode materials for aluminium rechargeable batteries [J]. *J Power Sources*, 2018, 374: 77-83.

(责任编辑 吕小红)