

铝离子电池正极材料研究进展

程成 雷鑫 孙涛 范红玉 申薛靖 武湛君

Research progress of cathode materials for aluminum-ion batteries

CHENG Cheng, LEI Xin, SUN Tao, FAN Hongyu, SHEN Xuejing, WU Zhanjun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能

Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery

复合材料学报. 2018, 35(4): 946–956 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.001>

高性能 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的合成及其电化学性能

Investigations on synthesis and electrochemical performance of high performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material

复合材料学报. 2021, 38(6): 1882–1889 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.005>

Li-Ni共掺尖晶石型 LiMn_2O_4 单晶多面体材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of Li-Ni co-doping spinel LiMn_2O_4 single crystal polyhedron material

复合材料学报. 2021, 38(10): 3402–3411 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201215.002>

静电纺聚乙烯-乙烯醇磺酸锂/聚酰亚胺锂离子电池隔膜复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of lithium ethylene-vinyl alcohol copolymer sulfate/polyimide Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(10): 2632–2639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171218.001>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks

复合材料学报. 2021, 38(1): 45–54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>

混合氨-碱沉淀剂制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia-alkali mixed precipitant route for preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589–1595 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.003

铝离子电池正极材料研究进展

程成¹, 雷鑫¹, 孙涛^{*1}, 范红玉^{*2}, 申薛靖³, 武湛君^{*1,4}

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 无锡 214122; 2. 江南大学 理学院, 无锡 214122; 3. 清华大学 航空航天大学, 北京 100084; 4. 大连理工大学 航空航天学院, 大连 116024)



分享本文

摘要: 铝离子电池具有高理论比容量、安全性高、低成本、原料来源充足等优势, 被认为是锂离子电池的潜在替代品。但正极材料固有特性的不足极大地限制了铝离子电池的进一步发展。本文总结了正极材料在铝离子电池应用领域所发挥的重要作用, 综述了铝离子电池正极材料的作用机制和研究进展, 概述了碳基、过渡金属氧化物、硫化物、有机材料、金属有机骨架化合物等正极材料对铝离子电池电化学性能的影响。最后, 对正极材料在铝离子电池领域亟需解决的问题进行了探讨, 对未来铝离子电池正极材料的发展方向提出了展望。

关键词: 铝离子电池; 正极材料; 反应机制; 电化学性能; 新能源

中图分类号: TM911; TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)08-3839-27

Research progress of cathode materials for aluminum-ion batteries

CHENG Cheng¹, LEI Xin¹, SUN Tao^{*1}, FAN Hongyu^{*2}, SHEN Xuejing³, WU Zhanjun^{*1,4}

(1. School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. School of Aeronautics and Astronautics, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. School of Aeronautics and Astronautics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: With high theoretical specific capacity, high safety, low cost, and sufficient raw material sources, aluminum-ion batteries have been regarded as potential alternatives to lithium-ion batteries. However, the shortcomings of the inherent characteristics of the cathode material have greatly limited the further development of aluminum-ion batteries. In this paper, the important role of cathode materials in the application filed of aluminum ion battery was summarized, the mechanism of action and research progress of aluminum ion electrode materials were reviewed, and the effects of various cathode materials such as carbon-based, transition metal oxides and sulfides, organic materials and metal-organic skeletal compounds on the electrochemical performance of aluminum ion batteries were summarize. Finally, the problems that need to be solved urgently in the field of positive electrode materials for aluminum ion batteries are discussed, and the future development direction of positive electrode materials for aluminum ion batteries is proposed.

Keywords: Al ion batteries; cathode material; reaction mechanism; electrochemical performance; new energy

由于人们对化石能源的过度开采, 煤炭、石油、天然气等不可再生资源面临枯竭。与此同时, 使用化石燃料带来的环境问题也日益严峻。风能、水能、太阳能、潮汐能和生物能等能源具有绿色可再生的特点, 开发和利用这类新能源是解决当今能源短缺和环境污染问题的必要途径^[1-2]。

收稿日期: 2023-11-08; 修回日期: 2023-12-26; 录用日期: 2024-01-08; 网络首发时间: 2024-01-16 16:29:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.003>

基金项目: 青年人才托举工程 (YESS20200084); 国家自然科学基金 (12302218); 中国博士后科学基金 (2022M721851)

Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST (YESS20200084); National Natural Science Foundation of China (12302218); China Postdoctoral Science Foundation (2022M721851)

通信作者: 孙涛, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米功能材料可控制备、耐极端环境复合材料设计和制备、高性能铝离子电池和关键材料设计开发 E-mail: suntao@jiangnan.edu.cn;

范红玉, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米功能材料 E-mail: fanhy@jiangnan.edu.cn;

武湛君, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进复合材料与结构、结构健康监测、智能/纳米材料与结构、铝离子电池与储能结构

E-mail: wuzhj@jiangnan.edu.cn

引用格式: 程成, 雷鑫, 孙涛, 等. 铝离子电池正极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 3839-3865.

CHENG Cheng, LEI Xin, SUN Tao, et al. Research progress of cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 3839-3865(in Chinese).

近年来,人们在新能源的开发和应用方面取得了长足的进步,部分新能源技术已逐步在推广和投入使用。但随着相关技术的不断发展,其对能量的转化和存储技术的要求也不断提高^[3]。锂(Li)离子电池因其独特优势,是市场上使用最多的能源存储设备之一^[4]。但是,其电极材料原材料稀缺(Li、Co等)^[5]、制作成本高及潜在的安全隐患等问题限制了Li电池在新能源技术中的推广和应用。因此,寻找能够代替Li离子电池的新型能源存储体系迫在眉睫。钠(Na)^[6-8]、钾(K)^[9-12]、钙(Ca)^[13-14]、镁(Mg)^[15-16]和铝(Al)^[17]等元素在地壳中储量丰富(图1),由这些离子组成的电池有望替代锂离子电池,成为新一代可大范围使用的能源存储体系^[18-20]。其中,Al具有密度小、成本低和储量丰富等优势^[21-22]。同时,Al电池具有安全性高和理论比容量高^[1,23](~2 980 mA·h/g)等特点。因而,Al离子电池(AIBs)的开发和利用已经引起储能领域各方的特别关注。

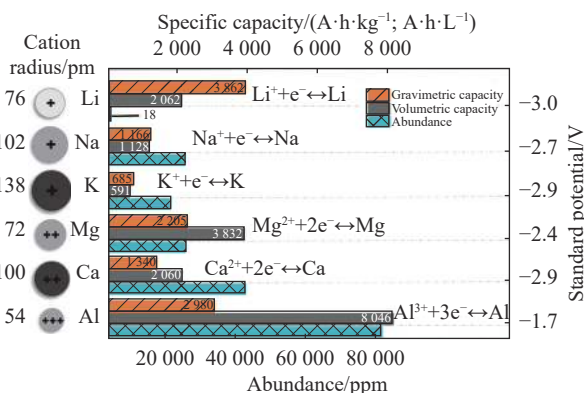


图1 电化学中常见金属元素比容量、标准反应电位(相对于标准氢电极)、地壳中元素储量和阳离子半径^[21]

Fig. 1 Specific capacities, standard reaction potentials (vs standard hydrogen electrode), abundances of elements in the Earth's crust, and cation radii for common metal elements in electrochemistry^[21]

然而,与Li离子电池相比,由于正极材料缓慢的充放电化学反应动力学行为^[24],AIBs面临充放电速率低、低比容量、能量密度低、输出电压低等问题。同时,在具有腐蚀性的离子电解液中,大多数正极存在主体结构不稳定问题,从而导致AIBs循环性能较差。上述问题是AIBs难以获得大范围实际应用主要瓶颈^[25]。因此,寻找电化学性能优异的正极材料一直是AIBs研究领域的热点之一。为此,研究人员开发了多种以碳基材料、过渡金属氧化物、硫化物、有机材料、金属有机骨架化合物等为正极的AIBs。本文将依次介绍这些正极材料,并对它们的制备过程、工作机

制和优缺点进行分析。

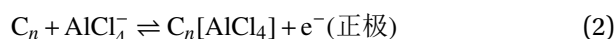
1 碳基材料

因其高导电性、大比表面积和机械结构稳定等特点,碳基正极材料(如石墨、石墨烯、碳纳米管等)表现出优异的电化学性能,被广泛用于各类电池中^[26]。以碳材料为正极的AIBs,具有电化学窗口宽、倍率性能好、循环性能好等特点。因而,碳基材料成为应用最为广泛的AIBs正极材料之一。

1.1 石墨

石墨(PG)材料具有功率密度高、循环性能好、成本低、嵌入离子能力强等优点,是最具应用前景的AIBs正极材料之一^[27]。2015年,戴宏杰教授课题组^[28]提出一种以石墨泡沫作为正极,AlCl₃/1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([EMIm]Cl)室温离子液体作为电解质,铝作为负极的可快速充电铝电池设计方法,实现了AIBs性能里程碑式的突破。

在充电和放电时负极发生铝的重镀和剥离,同时在正极发生AlCl₄⁻的嵌入和脱嵌。其电化学反应过程如下:



由于石墨基正极具有较高的比表面积,AlCl₄⁻离子可在其内部进行快速的可逆嵌入和脱嵌(图2(a))。在4 A/g的电流密度下,该电池的容量约为60 mA·h/g(图2(b)),200次循环后容量没有衰退,表现出优异的循环稳定性(图2(c))。随后,Dai的团队^[29]又报道了一种以天然石墨片为正极的铝离子电池。在660 mA/g的电流密度下,该电池的比容量为60 mA·h/g,6 000次循环后容量没有衰减。

尽管以上报道的石墨基正极可用于AlCl₄⁻的嵌入和脱嵌从而实现能量存储,但天然石墨的片层间距大小(0.372 nm)要小于AlCl₄⁻的直径(0.52 nm),这导致石墨正极的缓慢动力学^[30]。因此,传统的石墨材料容量和倍率性能有限,其容量和倍率性能有待进一步提升。此外,充放电时,阴离子的插入和脱嵌容易导致石墨晶格的不可逆膨胀,进而致使晶格粉碎,极易导致电池循环性能和可逆容量下降。

为此,Hu等^[31]通过对天然石墨(NG)进行锂化处理(C_xLi)。将锂化后的石墨放入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)中可与水发生剧烈反应,产生的大量氢气会剥离天然石墨从而得到性能优异的小石墨纳米片(SGN)。

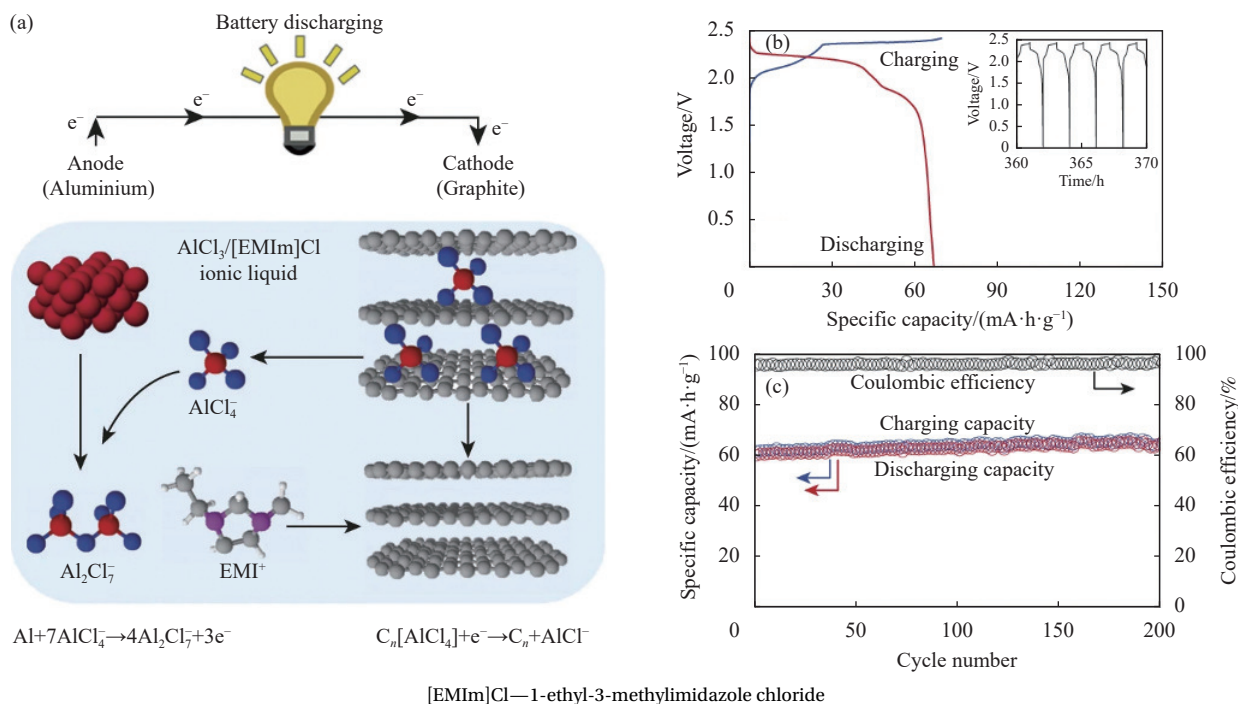


图2 (a) Al/石墨(PG)电池放电过程示意图; (b) Al/PG电池的恒流充放电曲线; (c) Al/PG电池的循环性能^[28]

Fig. 2 (a) Schematic drawing of the Al/graphite (PG) cell during discharge; (b) Charge and discharge curves of an Al/PG cell;

(c) Cycling performance of an Al/PG cell^[28]

相比于NG, 具有大边缘平面和小尺寸特点的SGN不仅为 AlCl_4^- 离子的嵌入提供了更多活性位点, 有利于电解液的渗透, 而且缩短了离子扩散距离, 改善了电极氧化还原动力学, 并提升了电化学性能, 如图3所示。另外, 其结晶度高和缺陷少的特点减少了 AlCl_4^- 离子在嵌/脱过程中引起的体积膨胀, 有利于在循环期间保持电极结构完整。因此相较于NG, SGN正极表现出优异的倍率性能和良好的循环稳定性。

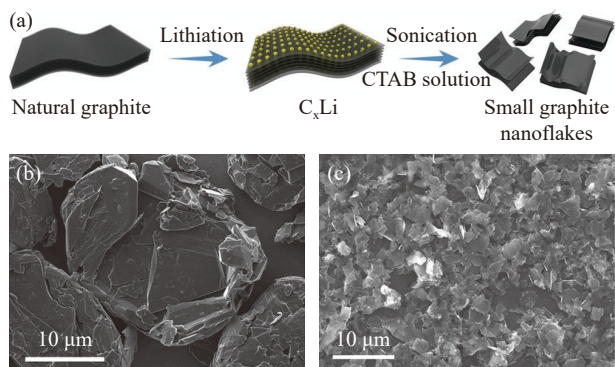


图3 (a) 小石墨纳米片(SGN)制备工艺示意图; (b) 天然石墨(NG)的SEM图像; (c) SGN的SEM图像^[31]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of the preparation process of small graphite nanosheets (SGN); (b) SEM image of natural graphite (NG); (c) SEM image of SGN^[31]

当电流密度为500 mA/g时, SGN正极的比容量达到了115 mA·h/g, 远远高于NG的72 mA·h/g(图4(a))。同时SGN正极的倍率性能也优于NG, 当电流密度从500 mA/g上升到5000 mA/g时, NG的放电容量急剧下降, 但SGN的放电容量仅下降22%(从110减少到90 mA·h/g)(图4(b))。同时, SGN还具有优异的循环稳定性, 1000次循环后, 容量保持率维持在97%(图4(c))。

为寻找一种满足高性能和低成本石墨基材料, Dong等^[32-33]提出了一种对商用膨胀石墨(EG)3000℃退火预处理和后压缩制备EG3K膜作为正极的方法。相对于商业EG, EG3K石墨片具有更规则的结构, 而且晶格完整, 缺陷较少(图5(a))。上述特点使其在用做正极时更有利于在充放电过程中保持结构完整, 从而使电池具有更好的循环稳定性。在完全充电状态下, EG3K褶皱状膜表面由于 AlCl_4^- 离子的沉积形成了厚均匀层(图5(b)、图5(c)), 并产生大量的纳米级空腔和石墨片空腔壁(图5(d))。此外, AlCl_4^- 还会沉积在EG3K正极的内部(图5(e)), 正是这种特殊的结构大大提高了 AlCl_4^- 的储存能力, 从而提高了正极容量^[34]。而EG3K较大的比表面积和分层孔结构, 还有利于 AlCl_4^- 离子的扩散和电解液的渗透, 从而提高电池

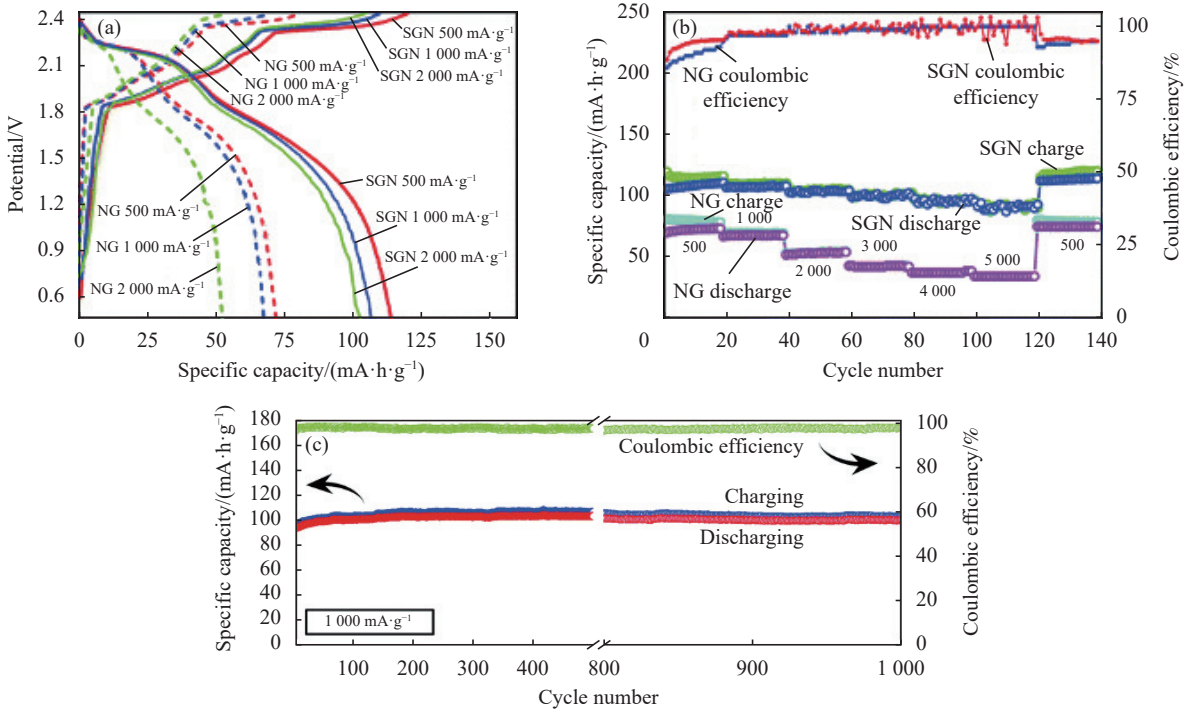


图4 NG 和 SGN 在不同电流密度下的循环充放电曲线 (a) 和速率性能 (b); (c) SGN 的循环性能^[31]
 Fig. 4 Charge and discharge curves (a) and rate performance test (b) of the cycle of NG and SGN at different current densities; (c) Cycling performance of SGN^[31]

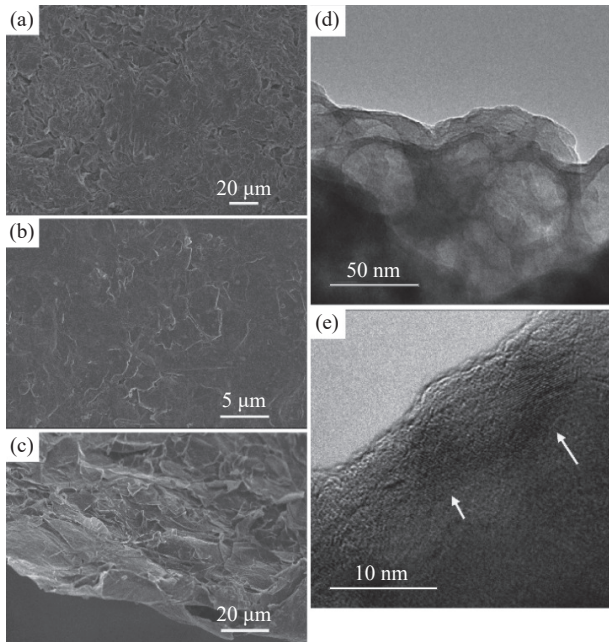


图5 (a) 原始膨胀石墨 (EG3 K) 独立膜的 SEM 图像; (b), (c) 独立 EG3 K 阴极膜在充满电状态时的表面和截面 SEM 图像; (d), (e) EG3 K 正极材料在充满电状态时的 TEM 图像^[14]

Fig. 5 (a) SEM image of the original expanded graphite (EG3 K) free-standing film; (b), (c) Surface and cross-section SEM images of the free-standing EG3 K cathode film at the fully charged state; (d), (e) TEM images of the EG3 K cathode material at the fully charged state^[14]

的倍率性能。

实验表明, 在 $AlCl_3$ -盐酸三乙基胺 (ET) 电解

液中, EG3 K 正极容量达到 $\sim 109 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (1 A/g 电流密度下), 相比于 EG 增加了 10.4%, 4 000 次循环后容量保持稳定。当电流密度增加到 5 A/g 时, EG3 K-ET 的容量提高了 25.1%, 并在 6 000 次循环中提供了 $\sim 98 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (图 6(a))。

尽管 EG3 K 正极经过高温处理后倍率性能得到提高, 但自身黏附性降低, 容易导致电极开裂, 从而使循环性能下降。因此, 通过加入黏合剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 来增强 EG3 K 正极的黏附性, 制备 EG3 K 粉末/PVDF 涂层 (EG3 K-coating) 作为正极, 以改善 EG3 K AIBs 循环性能。在 1 A/g 的电流密度下, 在 18 000 次循环中最高容量和平均容量可达 $128 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $110 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。而在 5 A/g 的大电流密度下, 提供了 $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量, 即使 27 500 次循环后容量也没有衰退, 如图 6(b)、图 6(c) 所示。

此外, 集流体作为正极的一部分, 也是铝电池的关键部件。然而由于铝离子电池的特殊工作机制, 集流体不仅需要具有机械稳健性和导电性, 而且要求在高酸性电解质和电化学过程中具有良好的电化学惰性。目前仅铝箔和钽箔等少量金属箔满足使用要求。因此, 为了加快铝离子电池的推广和使用, 亟需开发低成本的集流体来取代昂贵的金属。为解决这一问题, Zhou 等^[35] 尝试使

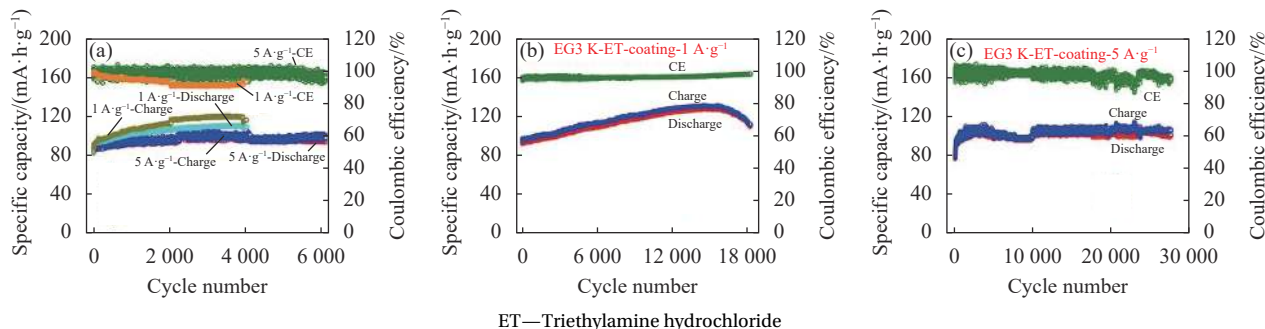
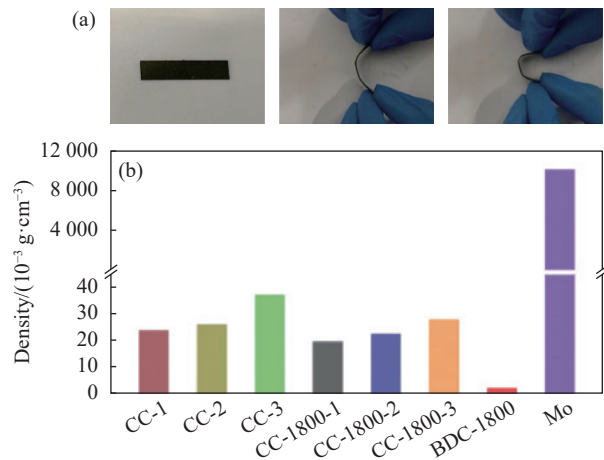


图 6 (a) 不同电流密度下具有独立正极膜的 EG3 K Al 离子电池 (AIBs) 的循环性能; (b), (c) EG3 K 涂层 AIBs 在不同电流密度下的循环性能^[15]

Fig. 6 (a) Cycling performance at different current densities of the EG3 K Al ion battery (AIBs) system with the free-standing cathode film; (b), (c) Cycling performance at different current densities of the EG3 K-coating AIBs system^[15]

用碳材料作为集流器。他们通过选择 3 种常用碳纤维 (CC) 作为对比组 (即 CC-1、CC-2 和 CC-3), 对其和三维 (3D) 互连多孔碳 (BDC) 进行 1 800℃ 退火处理 (即 CC-1800 和 BDC-1800), 随后将这 8 种材料制作为集流体。如图 7 所示, 该碳基集流器在机械弯曲时可以保持结构稳定性, 从而能够用作支撑活性材料的集流器。相较于金属材料 Mo, 轻质的碳材料作为集流器减少了正极上集流器的质量, 从而降低了电池整体的质量, 达到了增加电池整体容量的目的, 为稳定的高性能铝电池正极提供了新途径。



CC—Carbon cloth; BDC—3D interconnect porous carbon

图 7 (a) 柔性 BDC-1800 的照片; (b) 8 种原始集电器的密度^[35]

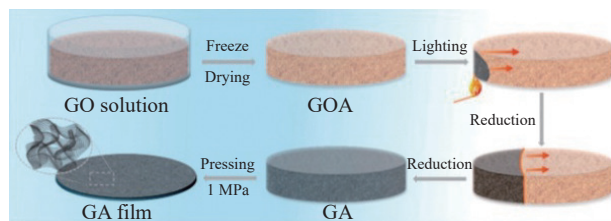
Fig. 7 (a) Photos of the flexible BDC-1800; (b) Density of the eight types of pristine current collectors^[35]

1.2 石墨烯

尽管, 石墨应用在铝离子电池正极上表现出良好的性能。然而, 由于石墨材料固有特性的影响, AlCl_4^- 离子在其内部的扩散速率通常较小^[36]。此外, 制备石墨电极所使用的黏合剂通常会与电解质发生副反应^[37]。上述问题对以石墨为正极的

铝离子电池的倍率性能和循环性带来不利影响。石墨烯具有超薄、界面附着性好, 可以在无黏合剂的条件下组装的特点, 因此以石墨烯为正极的铝电池往往要比石墨具有更加优越的电化学性能。

目前, 研究人员已发展了多种高质量石墨烯的制备方法, 如高温还原^[38]和化学气相沉积^[39]等, 但这些方法制备条件苛刻、能耗较高, 在一定程度上限制了它们的广泛应用。为此, Huang 等^[40]对氧化石墨烯 (GO) 进行冷冻干燥得到氧化石墨烯气凝胶 (GOA), 再通过自蔓延燃烧法成功制备了石墨烯气凝胶 (GA)。这种方法具有简单、快速、无污染等优势, 其制备工艺如图 8 所示。



GO—Graphene oxide; GOA—Graphene oxide aerogel

图 8 石墨烯气凝胶 (GA) 薄膜正极的制造工艺示意图^[40]

Fig. 8 Illustration of the fabrication process of graphene aerogel (GA) film cathode^[40]

所制备的 GA 内部含有大量由超薄石墨烯片构建的互通纳米/微米级孔道结构 (图 9), 可作为离子/电传导通路, 显著提高离子扩散和电子的传递速率, 从而提高电池的倍率性能。此外, GA 膜具有良好的结构稳定性和导电性, 可直接用做铝离子电池正极, 避免使用黏合剂和导电剂所带来的副反应和电极质量增加等问题, 实现了电池体积容量和能量密度的提升。

以该 GA 膜为正极组装的 AIBs 在电流密度为 1 A/g 时, 其初始放电比容量达到了 245 mA·h/g (图 10(a))。当电流密度逐步上升到 10 A/g, 60 次

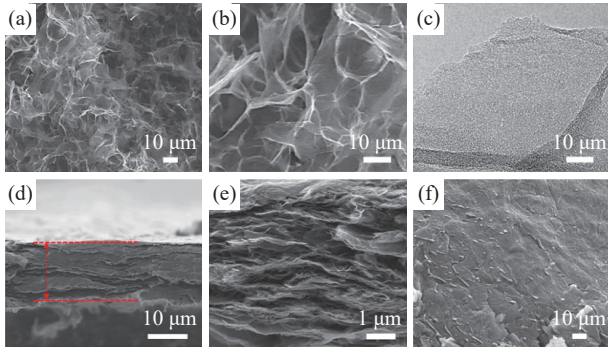


图9 GA薄膜的形貌和结构表征: (a)低倍率SEM图像; (b)高倍率SEM图像; (c)TEM图像; ((d), (e))低倍率和高倍率GA薄膜截面SEM图像; (f)GA薄膜俯视图SEM图像^[40]

Fig. 9 Morphological and structural characterizations of GA films:

(a) Low-magnification SEM image; (b) High-magnification SEM image; (c) TEM image; ((d), (e)) Low and high magnification cross-section SEM images of GA films; (f) Top-view SEM image of GA films^[40]

循环后容量为 100 mA·h/g 左右 (图 10(b)), 而库仑效率几乎保持在 100%。在 15 A/g 大电流密度下, 该电池仍可提供 70 mA·h/g, 在 5 000 次循环后没有明显的容量衰减, 库仑效率为 98% (图 10(c))。

还原氧化石墨烯的方法具有可在低成本下大量制备石墨烯的优势, 但该方法制备的石墨烯缺

陷较多。电化学辅助的石墨阴极剥离法可显著降低石墨烯的氧化, 从而得到结晶度高和缺陷少的石墨烯。Huang 等^[27] 提出一种低成本的、基于电化学阴极剥离制备性能良好的少层石墨烯纳米片 (FLG) 的方法。其制备过程如图 11(a) 所示, 首先搭建了以 KOH 为电解质、石墨为阴极、Pt 箔为阳极的 Pt-石墨电池。其次将 K^+ 离子插入石墨层, 以增加石墨片层间距, 进行电解处理, 利用石墨层间水电离产生的气体 (H_2 、 O_2), 实现石墨片层的剥离得到超薄 FLG 纳米片。最后, 对 FLG 纳米片进行过滤、机械压缩得到 FLG 正极。

该方法制得的 FLG 纳米片主要由 3~5 层石墨烯构成, 具有均匀、平整, 超薄 (1.6 nm) 的特点 (图 11(b)~11(e))。同时, 三层 FLG 纳米片压缩所得 FLG 薄膜紧凑致密, 表现出均匀的形貌和密集堆叠的层状结构, 这将有利于电解液的浸润和 $AlCl_4^-$ 离子的嵌入。而 FLG 纳米片的堆叠形成了相互连接的多孔结构, 可显著提高离子扩散和电子的传递速率, 从而提高了电极的氧化还原动力学和电化学性能。此外, 在充放电时, FLG 的柔性结构为电池的体积膨胀提供了足够的扩展空间,

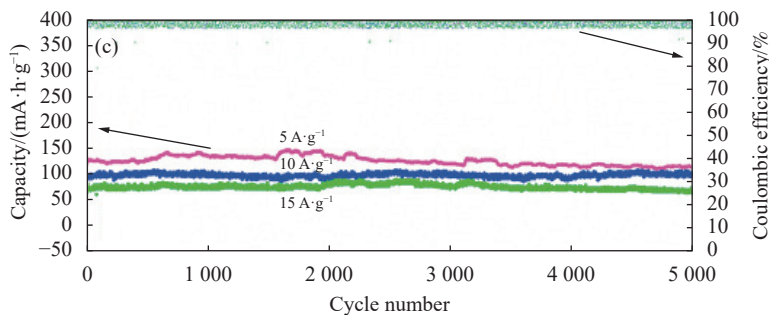
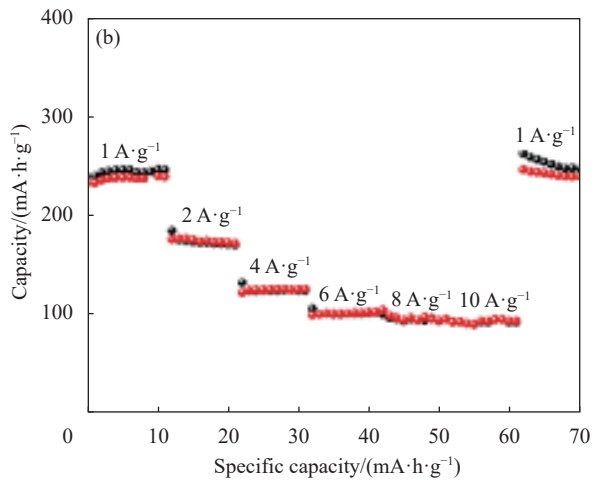
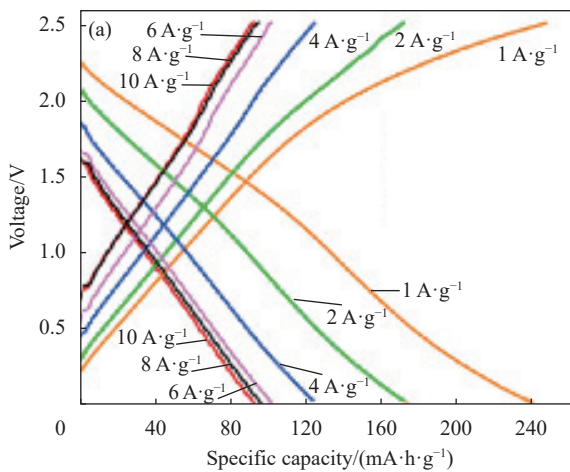


图 10 Al/GA 的电化学性能: (a) 充放电曲线; (b) 速率性能; (c) 不同电流密度下的长循环稳定性^[40]

Fig. 10 Electrochemical characterization of Al/GA: (a) Charge-discharge curves; (b) Rate capability; (c) Long-term cycling stability at different current densities^[40]

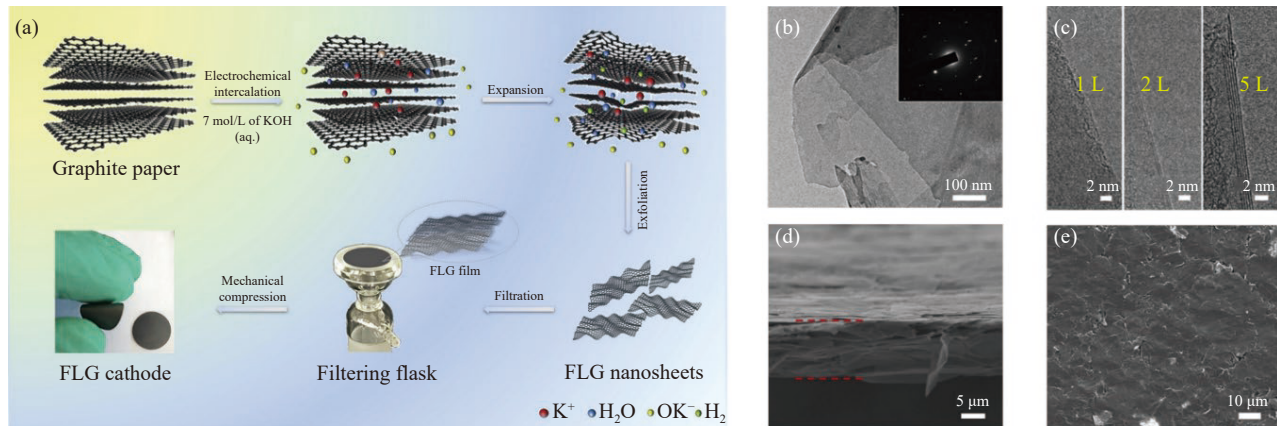


图 11 (a) 少层石墨烯纳米片 (FLG) 正极制备过程示意图; (b) FLG 的平坦表面和高结晶度 (插入衍射点) 的 TEM 图像; (c) 单层 (左)、双层 (中) 和五层 (右) FLG 纳米片的 HRTEM 图像; FLG 薄膜的横切面 (d) 及俯视图 (e) 的 SEM 图像^[27]

Fig. 11 (a) Scheme describing low-layer graphene nanosheets (FLG) cathode formation; (b) TEM image showing the flat surface, and high crystallinity (inset diffraction spots) of FLG; (c) HRTEM images of single-layer (left), double-layer (middle), and five-layer (right) FLG nanosheets; Cross-section (d) and top-view (e) SEM images of FLG film^[27]

保证了电极的完整性, 提高了循环稳定性。

在 1 A/g 的电流密度时, 以 FLG 薄膜为正极的 AIB 容量为 173 mA·h/g。即使在 10 A/g 的大电

流密度下, 该电池的容量仍可达 101 mA·h/g, 与还原氧化石墨烯正极 (SLG) 相比, FLG 在 5 000 次循环后容量损失较少 (图 12), 表现出优秀的倍率

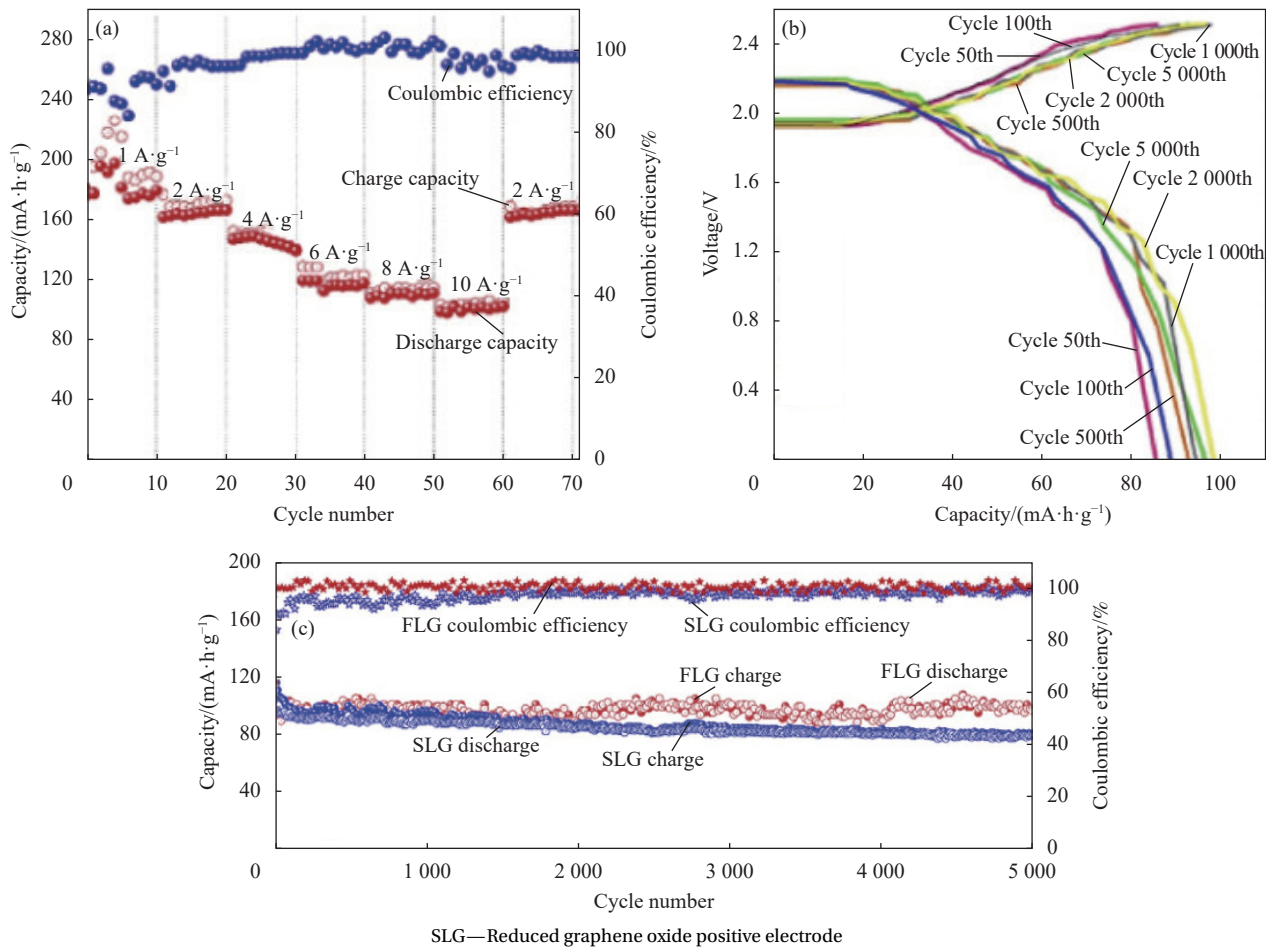


图 12 FLG AIBs 的电化学性能: (a) 倍率性能; (b) 不同循环下的充放电曲线; (c) 10 A/g 电流密度下的循环性能^[27]

Fig. 12 Electrochemical characterization of FLG-AIBs: (a) Rate capability; (b) Charge-discharge curves at different cycle; (c) Cycling stability tested at 10 A/g^[27]

性能和循环性能。

1.3 碳纳米管

某种程度上说,碳纳米管(CNTs)可以视为由单层石墨烯或多层石墨烯围绕其中心卷曲而成的无缝空心纳米管。其具有优异的导电性、低能耗和易于制造等优点^[41],然而,由于CNT缺乏活性嵌入位点,同时无缺陷的表面阻碍了 AlCl_4^- 离子渗透到CNT内部^[42]。因此,CNT仅仅被用作导电剂使用,而未被用作铝电池正极的活性材料。为了提高CNT在铝电池正极上的应用,一些学者提出创建适当的缺陷或路径以增加阴离子插层位点的思路^[43-44]。

Zhang等^[45]提出了一种自上向下的化学/机械剥离方法,在氧化剂和硫酸的协同作用下,多壁碳纳米管晶格膨胀引起极端应力,从而打开了纳米管纵向部分,最终得到由石墨烯纳米带、CNT组成的柔性多壁碳纳米管(UCNTs)薄膜正极。

相比于多壁碳纳米管(MWCNTs),UCNTs的管状结构被部分打开, AlCl_4^- 离子可以穿透缝隙,在整个碳纳米管中积累和扩散(图13(a)、图13(b));新生的石墨烯纳米带为 AlCl_4^- 离子的插层嵌入提供了更多的活性位点;UCNT增大的层间间距(0.402 nm)为 AlCl_4^- 离子的储存提供了更多的空间。与此同时,UCNT松散结构和纵向开口(图13(c)~13(f))及未被破坏的纳米管继承了碳纳米管良好的导电性,有利于电解质的接触、电子转移和离子的快速运输。此外,在循环过程中石墨烯纳米带能够很好附着在CNT上,保证了其结构的完整性,提高了循环性能。

在500 mA/g的电流密度下,以未改性MWCNT作为正极制得的AIB的容量为16 mA·h/g。而UCNT正极制得的AIB在2 A/g的电流密度下,容量可达100 mA·h/g。在5 A/g的电流密度下,容量为75 mA·h/g,在5 600次循环后容量没有衰减,库仑效率为98%,表现出了出色的循环性能(图14)。

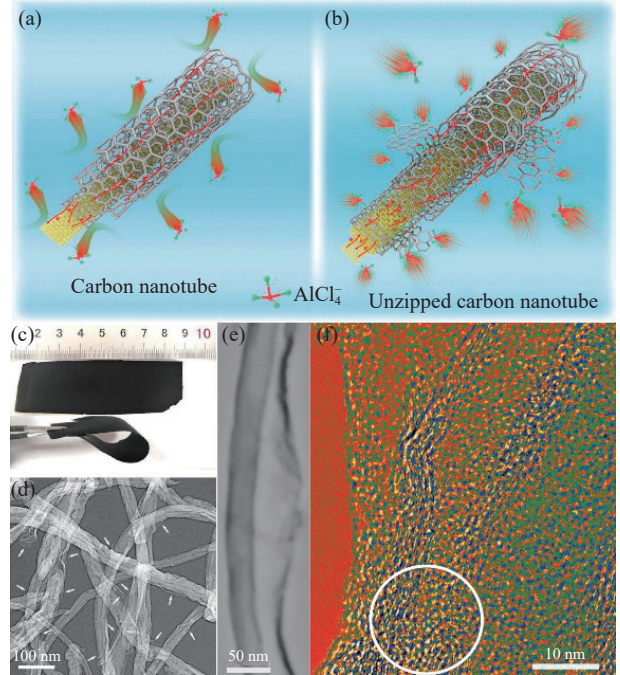


图13 (a)多壁碳纳米管(MWCNTs)不能储存 AlCl_4^- 示意图;(b)柔性多壁碳纳米管(UCNTs)储存 AlCl_4^- 示意图;(c) UCNTs制备的可弯曲柔性电极;((d),(e))优化后UCNTs的SEM图像和TEM图像;(f)优化后UCNTs外缘的HRTEM图像^[45]

Fig. 13 (a) Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) which cannot store AlCl_4^- ; (b) Unzipped multiwalled carbon nanotubes (UCNTs) to store AlCl_4^- ; (c) Digital photograph of a bendable flexible electrode prepared using the optimized UCNTs; ((d), (e)) SEM image and TEM image of the optimized UCNTs; (f) HRTEM image for the external edge of the optimized UCNTs^[45]

Liu等^[46]以羧甲基壳聚糖为碳源、六水三氯化铁作为催化剂,通过高温裂解的方法,得到夹杂铁芯的碳片,最后经高温处理得到圆柱形的碳纳米卷。

通过这种方法得到的卷曲的片状结构(图15(b)),在进一步高温催化制备得到中空结构的碳纳米卷(图15(c)、图15(d)),从而使碳片拥有与石墨烯片相似的晶格间距,更有利于 AlCl_4^- 的嵌入。同时,碳纳米卷特殊结构为电极和电解质之间提供了更多的接触界面,有利于正极材料和电解质之间的

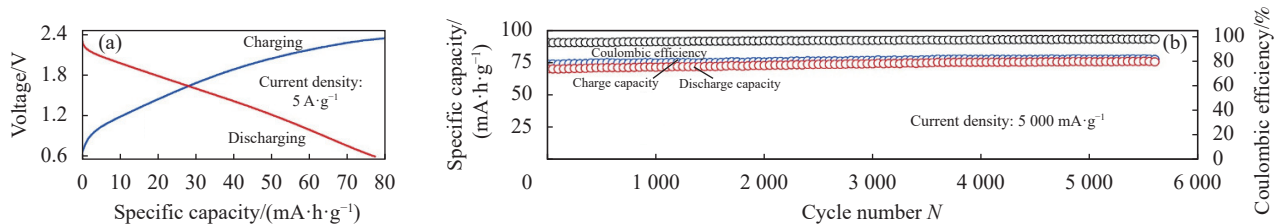


图14 (a) UCNTs电极的充放电曲线;(b) UCNT-Al电池的循环性能^[45]

Fig. 14 (a) Charge-discharge curves of UCNTs electrode; (b) Cycle performance of UCNT-Al pouch cell^[45]

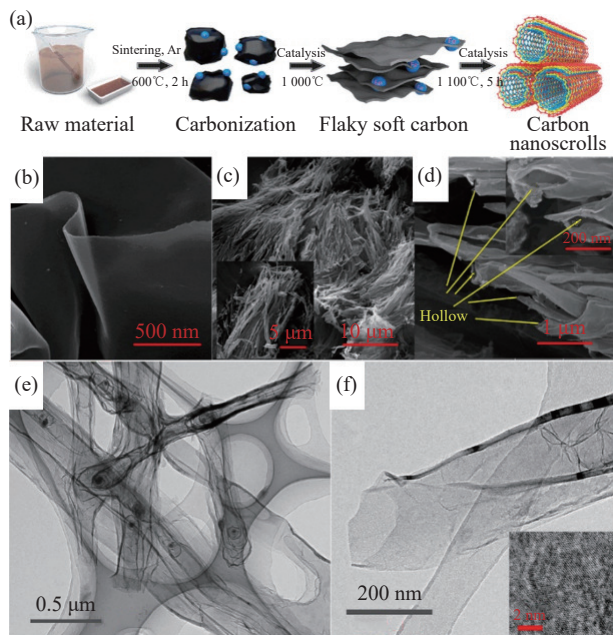


图 15 (a) 碳纳米卷的合成步骤示意图; (b) 高温裂解温度达到 $1\ 000^{\circ}\text{C}$ 时中间产物的 SEM 图像; ((c), (d)) 碳纳米卷的 SEM 图像; (e) 样品的 TEM 图像; (f) 高倍率 TEM (插图中 IFFT 图像显示了单个石墨层)^[46]

Fig. 15 (a) Schematic illustration of the fabrication steps for the synthesis of carbon nanoscrolls; (b) SEM image of the intermediate state product when the annealing temperature reaches $1\ 000^{\circ}\text{C}$; ((c), (d)) SEM images of the as-prepared carbon nanoscrolls; (e) Typical TEM image of the sample; (f) High-resolution TEM (The IFFT image in the illustration exhibits a single graphene layer)^[46]

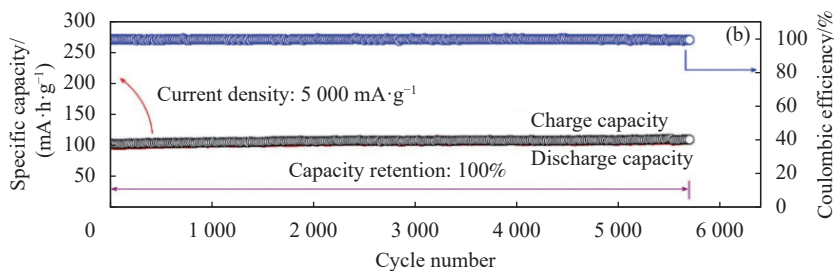
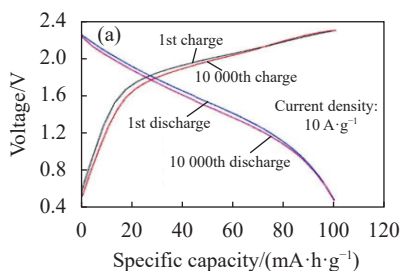


图 16 合成碳纳米卷的循环性能: (a) 充放电曲线; (b) 长期循环性能^[46]

Fig. 16 Cycle performance of as-synthesized carbon nanoscrolls: (a) Charge-discharge curves; (b) Long-term cycle performance of carbon nanoscrolls^[46]

2 过渡金属氧化物、硫化物

过渡金属氧化物和硫化物含量丰富且廉价、制备简单、结构类型多样。同时,相比于碳基材料,过渡金属氧化物和硫化物作为正极时具有更高的比容量,首次放电容量可高达 $200\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上。

2.1 过渡金属氧化物

与金属硫/硒化物相比,由于具有在离子液体中稳定性高、制备简单且无毒等特点,过渡金属氧化物是作为 AIB 正极材料的理想选择之一。但由于过渡金属氧化物具有很强的金属极性键,在

电子传递,满足了循环过程中离子的快速交换。此外,正是由于这种卷曲结构,当 AlCl_4^- 离子嵌/脱时可以有效地容纳碳纳米卷的体积膨胀,从而保证了在循环过程中电极结构的完整性,提高了电池的循环性能。

在 $10\ \text{A}/\text{g}$ 的电流密度下,碳纳米卷正极初始放电和充电容量为 100.49 和 $101.11\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,初始库仑效率约为 99.3% 。在 $50\ \text{A}/\text{g}$ 的超高电流密度下,可逆放电容量为 $101.24\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, $55\ 000$ 次循环后容量没有衰退,容量保持率接近 100% ,库仑效率稳定在 100% (图 16)。

尽管,用于 AIB 的石墨或石墨烯基正极材料具有较高的放电电压、循环和倍率性能。然而,这类电池存在以下问题: (1) 容量低; (2) 在高截止电压 ($>2.4\ \text{V}$) 下有副反应; (3) 有自放电现象; (4) 低电流密度下库仑效率差^[47]。其中,通过将截止电压调整到 $2.4\ \text{V}$ 以下来缓解副反应,但低电流密度下有限的放电容量还需要进一步改进。此外, AIB 的碳基材料也存在严重的自放电现象。与充满电时的容量相比,静置一段时间后其放电容量会迅速下降,这阻碍了碳基材料在 AIB 上的实际应用。

反复的充放电过程中,正极材料会发生体积膨胀而诱发晶格大幅畸变,最终使电极结构崩塌、电化学循环性能下降。因此,在铝离子电池的电极材料中,可利用的过渡金属氧化物种类十分有限。

为了提高过渡金属氧化物在 AIB 正极材料上的应用, Soundharrajan 等^[48]通过在具有层状结构的钒基电极中引入 Li^+ ,制备得到 LiV_3O_8 (LVO) 正极。由于电极中金属 Li^+ 离子的存在,生成的强共价键增加了平面间距离,从而降低了 LVO 正极中的外来阳离子和进入层状间隙时产生的静电斥力,

同时，宽度为 200~800 nm 的纳米片状结构 LVO (图 17)，有利于 Al^{3+} 的嵌入/脱嵌，减少了 Al^{3+} 离子

在嵌/脱过程中引起的体积膨胀，保证了电极的完整性，提高了循环性能。

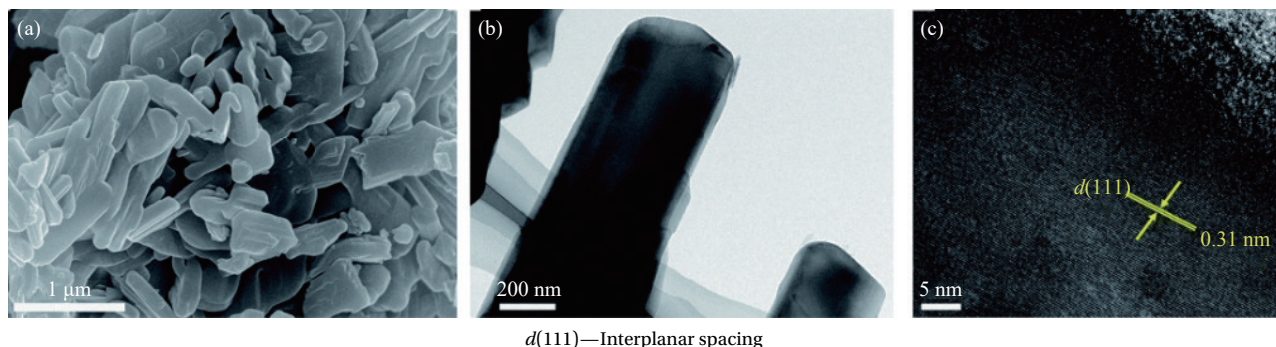


图 17 (a) LiV_3O_8 (LVO) 的 SEM 图像; LVO 的低倍率 TEM 图像 (b) 和高倍率 TEM 图像 (c)^[48]

Fig. 17 (a) SEM image of LiV_3O_8 (LVO); Low-magnification (b) and high-magnification (c) TEM images of LVO^[48]

对该电极材料的倍率性能和循环性能测试结果如图 18 所示，在 0.29 C 的电流密度下，LVO 正极初始放电容量为 289 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。500 次循环后正

极可逆容量为 147 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，在整个循环过程中该电极保持了接近 100% 的库仑效率，表现出良好的循环稳定性能。

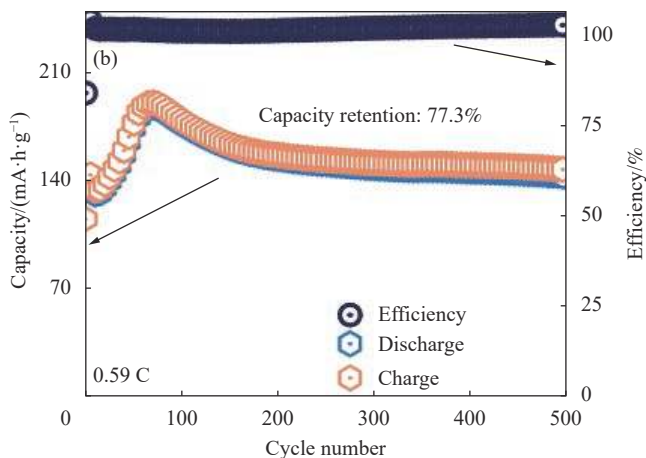
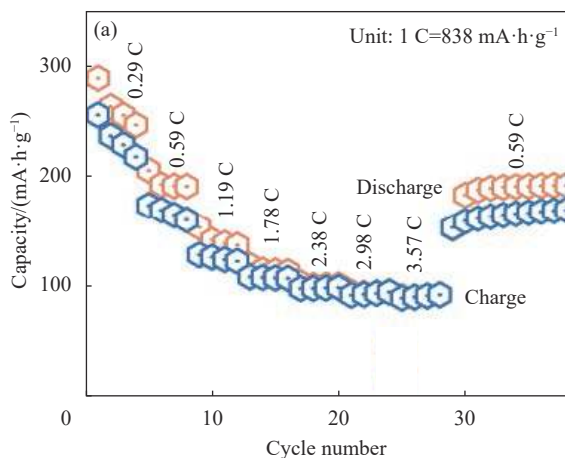


图 18 (a) 不同电流密度下的倍率性能; (b) 0.59 C 电流密度下的循环性能^[48]

Fig. 18 (a) Rate performances at different current densities; (b) Cycle life curves at 0.59 C^[48]

2.2 过渡金属硫化物

与过渡金属氧化物相比，硫/硒离子半径大，与 Al^{3+} 离子的静电相互作用小，这更有利于 Al^{3+} 的嵌入/脱嵌^[49]。同时，过渡金属硫化物作为电极应用于 AIB 时具有高理论容量和高能量密度等优势。因此，过渡金属硫化物在 AIB 正极材料表现出更大的应用潜力。

Li 等^[50] 通过溶剂热法 (MSs) 制备 Co_3S_4 微球作为正极。如图 19 所示， Co_3S_4 微球表面呈现高密度的多孔结构，通过不规则和弯曲的纳米片结构相互连接，暴露出丰富的活性位点，这非常有利于离子扩散、电子传递和电解液的渗透。

在 50 mA/g 的电流密度下， Co_3S_4 正极首次放电容量为 287.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。150 次循环后的充电/放电容量约为 90 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，保持了接近 100% 的库仑效率。而在 250 mA/g 的高电流密度下， Co_3S_4 正极的容量仍然可以达到 80 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ (图 20)。

尽管过渡金属硫化物用作正极时，首次电池容量要远超前于碳基正极。但由于在电池循环过程中多硫化物的溶解和扩散会导致正极上活性物质的严重损失^[51]。因此，容量在最初的几个循环后开始迅速下降，循环性能较差。与此同时，由于缓慢的固体扩散过程，其倍率性能较差，很难将充/放电电流密度提高到碳基正极的水平。

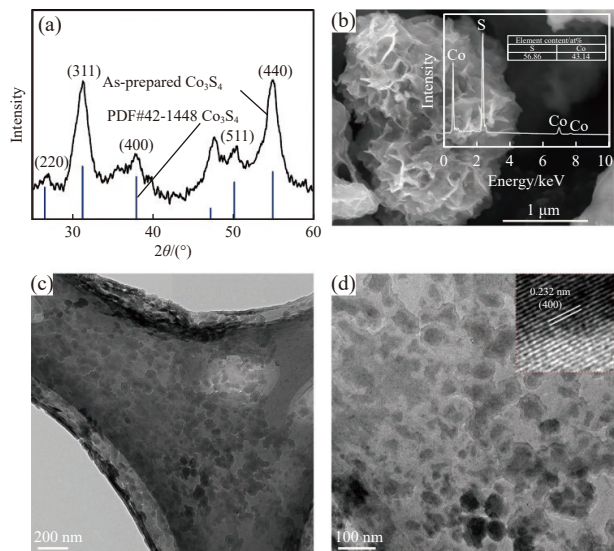


图 19 Co_3S_4 微球的 XRD 图谱 (a)、SEM 图像 (b) 及其 TEM 图像 ((c), (d)) (Fig.19(b) 中的插图是 Co_3S_4 微球的 EDS 光谱; Fig.19(d) 中的插图是 Co_3S_4 微球的 HRTEM 图像^[50])

Fig. 19 XRD pattern (a), SEM image (b) and TEM images ((c), (d)) of the Co_3S_4 microspheres (Inset in Fig.19(b) is an EDS spectrum of the Co_3S_4 microspheres; Inset in Fig.19(d) is an HRTEM image of the Co_3S_4 microspheres^[50])

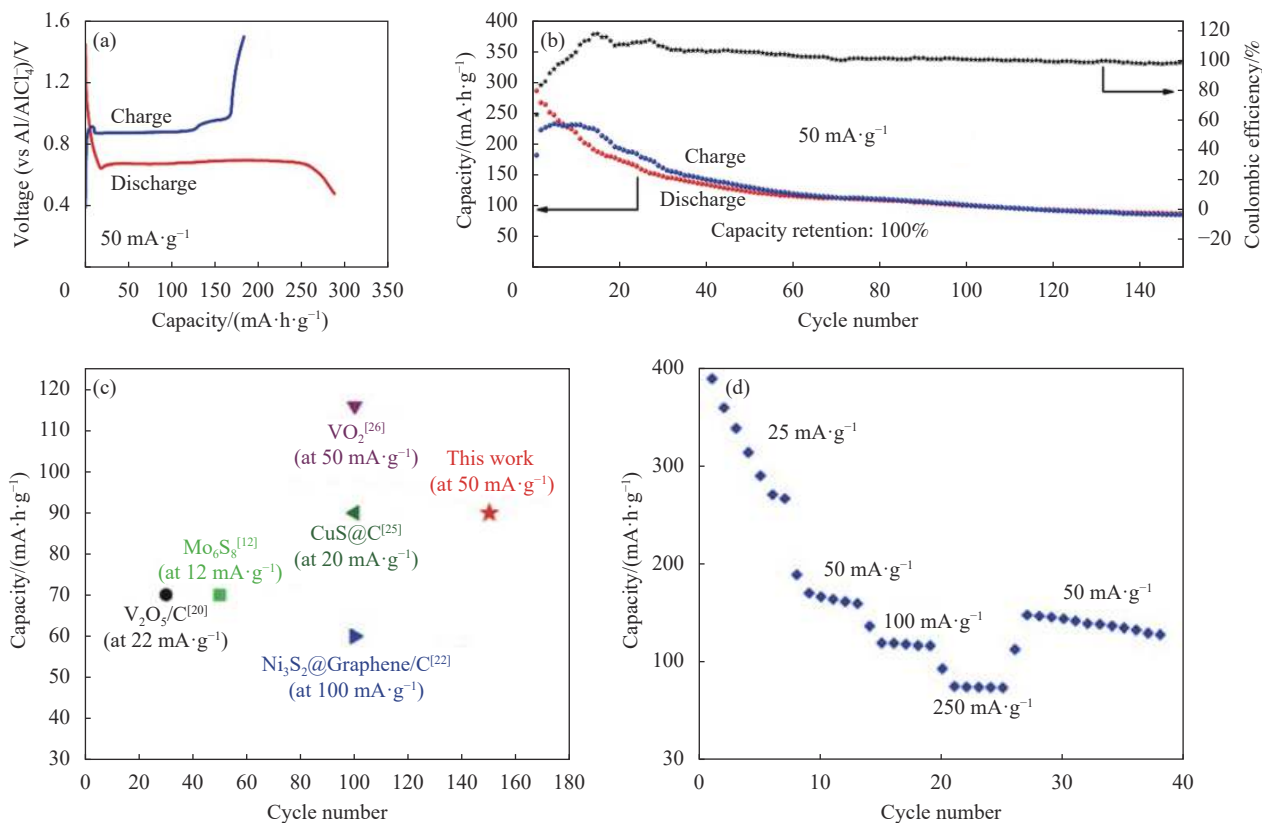
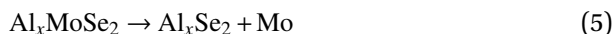
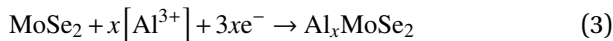


图 20 Co_3S_4 正极的初始充放电曲线 (a) 和循环性能 (b); (c) Co_3S_4 正极用于 AIBs 与其他代表性金属氧化物/硫化物的循环性能的比较; (d) 不同电流密度下的 Co_3S_4 正极倍率性能^[50]

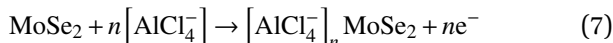
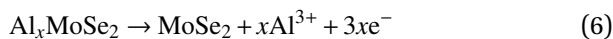
Fig. 20 Initial discharge/charge curves (a) and cycling performance (b) of Co_3S_4 cathode; (c) Comparison of the cycling performance of Co_3S_4 cathodes with other representative metal oxides/sulfides for AIBs; (d) Rate performance of Co_3S_4 cathode at different current densities^[50]

为了改善这种问题, Ai 等^[52]设计了一种二硒化钼 (MoSe_2) 的 3D 螺旋纳米棒阵列 (HNRA) 结构。如图 21 所示, 以镀有柔性聚酰亚胺 (PI) 膜的金属钛板作为集流体, 通过对钛板的倾斜旋转并对其掠射角溅射沉积 (GLAD) Mo 从而得到螺旋状 Mo 纳米棒阵列, 随后进行低温等离子辅助 (ICP) 硒化处理, 从而制得 3D MoSe_2 HNRA 的稳定结构。

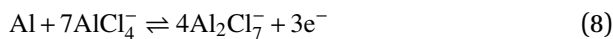
其正极放电反应:



正极充电反应:



负极充放电反应:



3D 螺旋纳米棒阵列结构提高了比表面积, 增

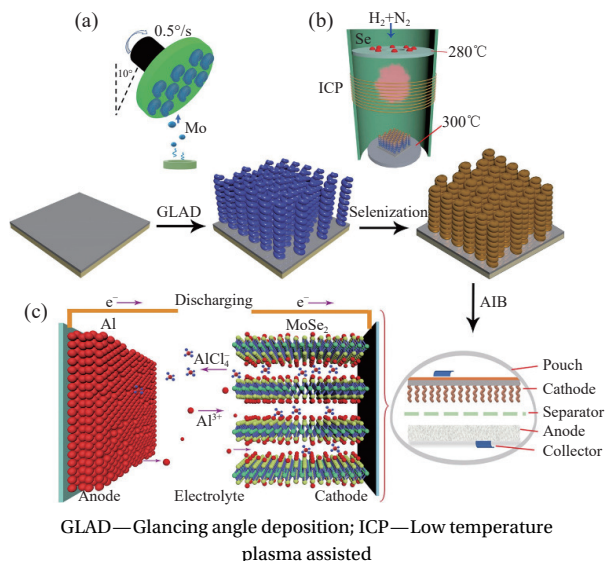


图 21 MoSe₂螺旋纳米棒阵列 (HNRA) 应用于 AIBs 的示意图: (a) 通过掠角沉积系统生长 Mo HNRA; (b) 等离子体辅助硒化过程; (c) 基于 MoSe₂ HNRA 的 AIBs 的工作机制^[52]

Fig. 21 Schematic illustration of the MoSe₂ helical nanorod arrays (HNRA) toward AIBs: (a) Growth of Mo HNRA by the glancing angle depositing system; (b) Plasma-assisted selenization process; (c) Working mechanism of the MoSe₂ HNRA-based AIBs^[52]

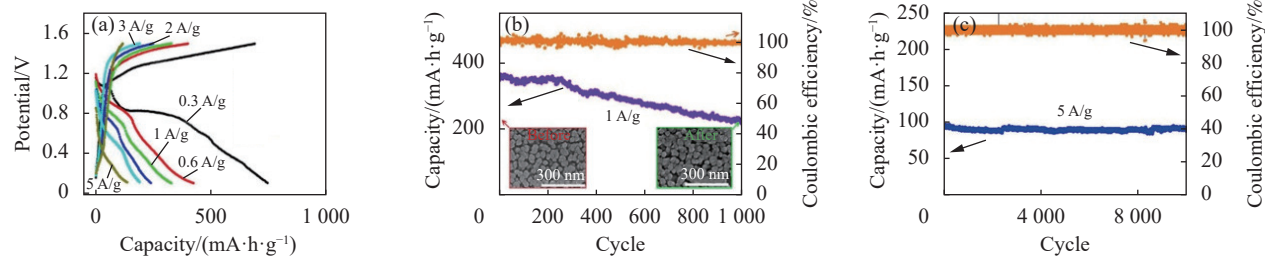


图 22 MoSe₂ HNRA 正极的电化学性能: (a) 充放电曲线; (b), (c) 不同电流密度的循环性能^[52]

Fig. 22 Electrochemical performance of MoSe₂ HNRA: (a) Comparison of charge/discharge curves; ((b), (c) Cycling performance at different current densities^[52]

3 有机电极材料

尽管以过渡金属制备的正极表现出良好的电化学性能, 但存在资源不可再生, 电池回收难、成本高、环境不友好等问题。相比于无机正极材料, 有机电极材料主要由 C、H、O 和 N 元素组成, 具有来源丰富、合成制备简单、绿色可再生、低成本、结构多样性等优点, 因而近年来受到了广泛的关注。

根据充放电过程中氧化还原活性基团的电荷状态变化, 有机正极材料大致可分为 n 型、p 型和双极型。如图 23 所示^[53-56], 在放电过程中, n 型有机化合物 (如羰基化合物、亚胺化合物、有机硫化物) 通常先经历一个还原过程转化为阴离

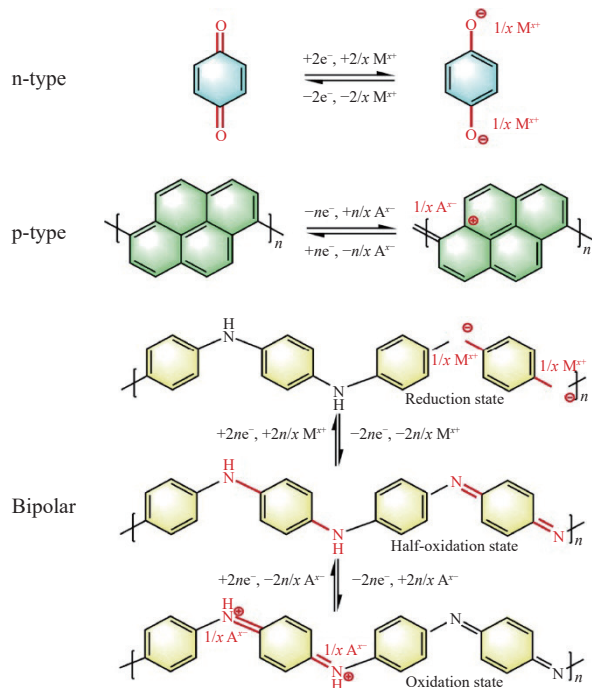
加了离子吸附能力, 缩短了离子的扩散通道, 从而改善了电极氧化还原动力学行为, 提升了电化学性能。而硒化处理后, 正极在充放电期间的体积膨胀得到了有效抑制, 电池的循环性能有了明显改善。此外, 集流体上镀有的聚酰亚胺薄膜在 Mo 沉积后被完全覆盖, 避免接触电解液, 同时正极无需使用黏合剂, 从而减少了副反应的产生。

在 0.3 A/g 的电流密度下, MoSe₂ HNRA 正极初始比容量为 753 mA·h/g。由于 MoSe₂ HNRA 结构的稳定性, 在 1 A/g 的大电流密度下, 1 000 次循环后比容量仍可达 330 mA·h/g, 表现出优越的电化学性能 (图 22)。

尽管过渡金属氧化物、硫化物应用于 AIBs 表现出巨大潜力, 但大多数过渡金属氧化物、硫化物容易溶解在腐蚀性电解质中, 从而导致 AIB 的循环性能变差。这就要求正极材料应在离子液体或准固态电解质中保证结构稳定。正极的复合材料化是保证过渡金属氧化物、硫化物正极的结构稳定, 提高 AIB 循环性能的有效途径之一。

子。随后, 这些阴离子将与阳离子共同作用从而使电解液保持电荷中性。与 n 型不同, p 型有机电极材料首先会经历氧化过程, 它们会失去电子并变成阳离子。形成的阳离子与阴离子共同作用保持电解液呈电荷中性。双极型有机活性电学材料同时具有 n 型和 p 型材料的特点。导电聚合物是典型的双极型有机电极材料。它们不仅可以在放电过程中从半氧化态还原到还原态, 还可以在充电过程中从半氧化态氧化到氧化态。

一般来说, 铝/有机电池的电化学性能取决于其储能机制。通常, 与 p 型和双极型有机正极相比, n 型有机正极可以提供更高的比容量和更低的工作电压^[57]。然而, n 型有机化合物在充电和

图 23 铝离子电池中 n 型、p 型和双极型有机正极的反应化学^[55-56]Fig. 23 Reaction chemistries of n-types, p-type and bipolar organic positive electrodes in Al-ion batteries^[55-56]

放电过程中会发生可重复的键断裂和恢复, 导致分子结构退化和容量持续衰减。相反, p 型有机正极在充电和放电过程中几乎没有发生键重排^[58], 通常表现出更好的反应动力学和结构稳定性。此外, 得益于阴离子氧化还原化学, p 型电极通常可以提供比 n 型电极更高的工作电压。然而, p 型有机正极通常表现出较低的比容量, 由于它们大部分分子结构都是氧化还原非活性^[55]。与此同时, p 型和 n 型正极材料都存在较差的电子电导率, 限制了它们的倍率性能。与 p 型和 n 型化合物不同, 双极型导电聚合物由于它们的分子结构中存在长程离域 π 键, 有利于电子转移。因此, 其具有较高的电导率, 表现出优异的倍率性能。然而, 由于可用的活性位点较少, 通常提供有限的比容量。

目前, 可用作 AIBs 电极的有机材料主要有羰基化合物 (C=O)、亚胺化合物 (C=N) 和氰基 (C≡N) 等^[59-60]。

3.1 羰基化合物

羰基化合物是报道最多的可用于 AIBs 正极有机材料。图 24 显示了具有代表性的羰基化合物醌、酰亚胺和酮的分子结构。作为一种具有代表性的 n 型有机材料, 羰基化合物在初始放电过程中发

生烯醇化反应, 表现出负电荷特性, 然后与电解质中的阳离子配位。在随后的充电过程中, 配位阳离子被释放, 羰基被可逆地回收。例如, 在离子液体电解质中, 各种醌(蒽醌(AQ)^[59]、菲醌(PQ)^[61]、聚(蒽基硫醚)(PAQS)等^[62])应用于 AIBs 正极。相比于石墨正极, 这种能和阳离子氯铝酸盐产生配位反应的多羰基官能团, 有助于羰基化合物正极提供更高比容量和优秀的倍率性能。

然而, 醌在离子电解液中会发生严重溶解, 特别是在放电状态下, 导致其活性质量的损失, 从而影响醌正极的循环性能和库伦效率。为提高醌正极的稳定性, Kim 等^[63]合成了具有氧化还原活性的 PQ 大环, 并研究了铝络合离子与共轭羰基材料之间相应的反应机制。如图 25(b) 所示, 放电时大环还原为半醌态 (PQ- $\Delta^{3\cdot-}$, 紫色), 然后与由六氯化二铝的不对称裂解产生的阳离子氯铝酸盐 (AlCl_2^+ , 黄色) 相互作用, 从而形成四配位配合物 (PQ- $\Delta^{3\cdot-}$) $\cdot 3\text{AlCl}_2$ 。相比于石墨正极, 这种使用阳离子电荷作为载体的氧化还原方式使 PQ- Δ 正极在电解液中配位较少量的 Cl^- 离子便可形成 Al 络合离子, 因此可以节省电解液的用量, 使其能源密度=54 W·h/kg (电压=1.4 V) 要大于使用阴离子电荷载体的石墨正极 (能量密度=40 W·h/kg, 电压=1.8 V)。此外, 这种基于 PQ 合成的三角形大环化合物 (PQ- Δ , 图 25(a)), 其三角形分子结构缓冲了 Al 离子插入过程中的产生变化, 限制了相邻 PQ 基团的旋转, 并抑制了其在电解液中的溶解。在 0.2 A/g 的电流密度下, 5 000 次循环后提供了 82 mA·h/g 容量。2 A/g (20 C) 的电流密度下提供了超过 70 mA·h/g 的比容量, 并在 5 000 次循环后容量保持在 53 mA·h/g, 相当于每个循环仅有 0.0082% 的容量衰减 (图 25(e))。随后, 他们通过与石墨薄片混合, 制备了具有更高比容量、电导率和面积负载的三角形大环共混化合物 (PQ- Δ -HY) 正极。

虽然羰基化合物正极比石墨正极具有更高比容量和能量密度。然而, 小羰基分子的放电产物往往在离子电解质中的溶解度较高, 从而不可避免地导致其循环稳定性差。因此, 为了限制这些聚合物在电解质中的溶解度, 这些小分子往往需要进一步聚合成相应的高分子量聚合物。例如, 花-3, 4, 9, 10-四羧酸二酐 (PTCDA) 小分子有机化合物易溶于电解液, 同时其各向异性导电特性及 π - π 堆叠是其晶体之间电子转移的唯一途径, 还导

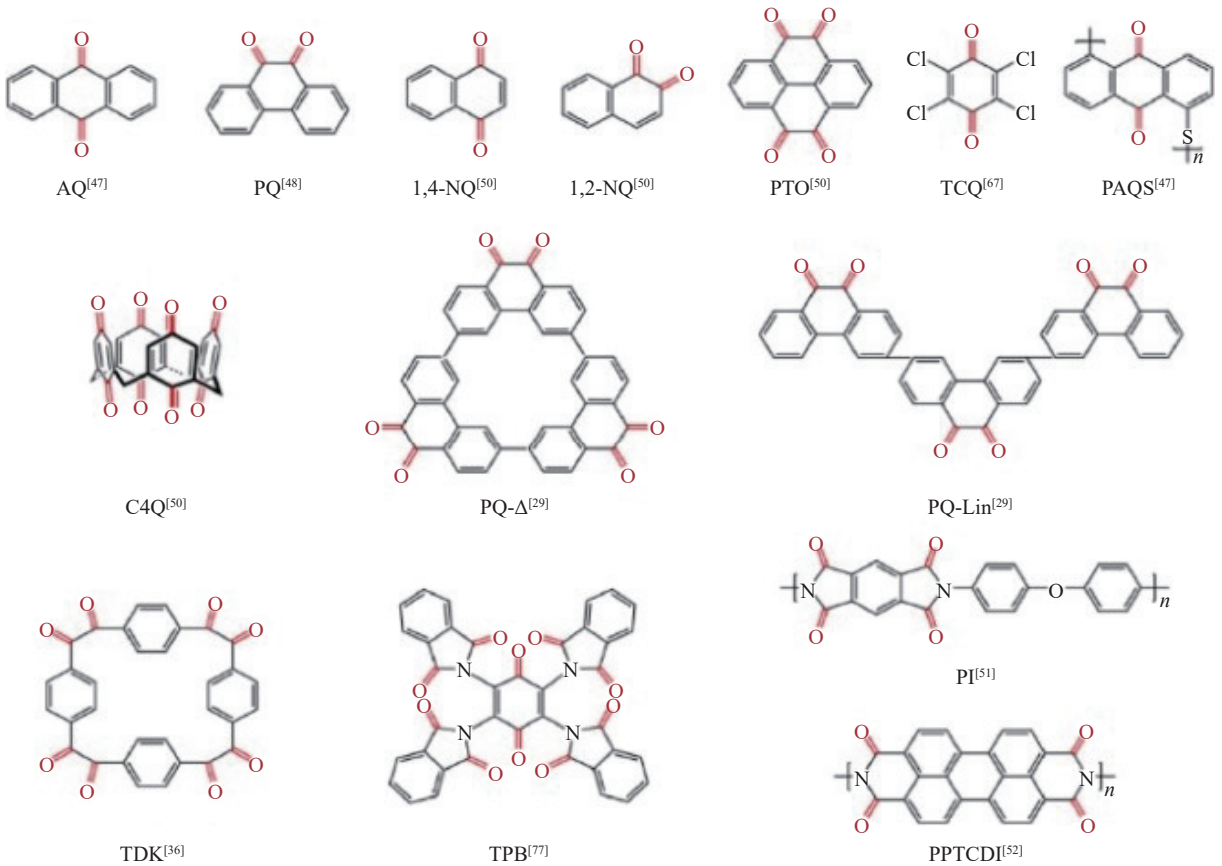


图 24 羰基化合物的分子结构

Fig. 24 Molecular structures of carbonyl compounds

致其电导率低。因此，为了降低在电解液中的溶解度并提高活性材料的导电性，Liu 等^[64]提出了对 PTCDA 进行 500℃ 热处理来促进其分子单元的部分低聚。在热处理过程中，酰基酸酐基团上的酯键被裂解以形成氧阴离子。由于要保持整个分子的电中性，氧阴离子会同羰基上的碳原子进行配位反应。酰基酸酐基团上的活性位点羰基没有损失，因此不会导致活性位点的损失。随着结晶度的增加，PTCDA 的 π - π 共轭体系膨胀，有利于电子和离子的传输，从而使层内导电性和电子导电性显著提高。此外，PTCDA 中小分子单元的部分低聚，降低其在离子电解液中的溶解度，提高其循环稳定性。如图 26(d) 所示，在 1 000 mA/g 的电流密度下，循环 200 次后容量保持率为 91% (111 mA·h/g)。

尽管，通过小羰基分子聚合的限制，羰基正极化合物及其放电产物的溶解可以得到有效抑制，从而提高其循环稳定性^[54]。然而，引入共价互连碳骨架会增加分子量，从而导致其正极容量降低和倍率性能变差。因此，在设计羰基化合物正极

时，必须进一步考虑循环性能和倍率能力的平衡。

3.2 亚胺化合物

亚胺化合物中的 C=N 基团作为氧化还原活性位点，在充电和放电过程中可以实现与阳离子的可逆配位和解离。此外，与羰基化合物相比，具有孤对电子的氮原子可以提高与 Al 离子的配位，从而表现出较高的氧化还原活性、电导率及更快的反应动力学^[55]。

为寻找适合于铝离子电池的亚胺化合物正极，Han 等^[65]选择了具有双 C=N 活性位点的 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉 (H₂TPP) 和 5, 10, 15, 20-四(4-羧基苯基)卟啉 (H₂TCPP) 作为铝离子电池的正极。如图 27(c)、图 27(d) 所示，当 H₂TPP 与阳离子氯铝酸盐配位时，通过密度泛函理论 (DFT) 计算评估了吉布斯自由能 (ΔG) 和分子静电势 (MESP) 的演变，揭示了具有孤电子对的氮原子与 H₂TPP 中的 AlCl₂⁺ 之间的配位反应。具有孤对电子的氮原子，可以为亚胺化合物正极在氧化还原反应中提供足够的活性位点。此外，卟啉基化合物中的离域 π 键不仅可以稳定卟啉材料的结构，提高其结构稳

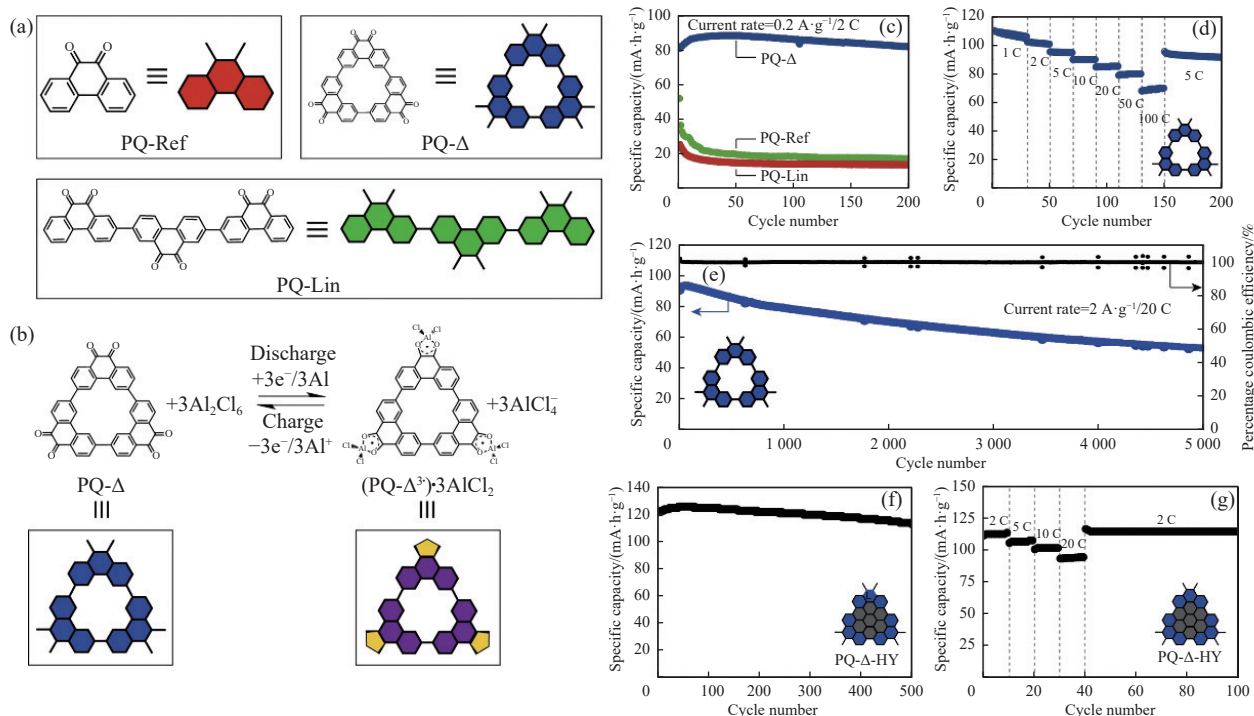


图 25 (a) 菲醌 (PQ) 单体 (PQ-Ref)、线性 PQ 三聚体 (PQ-Lin) 和 PQ 三角形 (PQ-Δ) 的结构式; (b) PQ-Δ 的电化学氧化还原反应及其示意图; (c) PQ-Δ 及 PQ 衍生物的循环性能; (d) PQ-Δ 倍率性能; (e) 2 A/g 的电流密度下 PQ-Δ 的循环性能; (f) 0.2 A/g 电流密度下三角形大环共混化合物 (PQ-Δ-HY) 的循环性能; (g) PQ-Δ-HY 的倍率性能^[63]

Fig. 25 (a) Structural formulae of phenanthroquinone (PQ) monomer (PQ-Ref), linear PQ trimer (PQ-Lin) and PQ triangle (PQ-Δ); (b) Electrochemical redox chemistry of PQ-Δ and its schematic representation; (c) Cycling performances of PQ-Δ and PQ derivatives; (d) Rate capability measurement of PQ-Δ; (e) Extended cycling test of PQ-Δ at 2 A/g; (f) Cycling performance of PQ-Δ-HY at the current rate of 0.2 A/g; (g) Rate capability measurement of PQ-Δ-HY^[63]

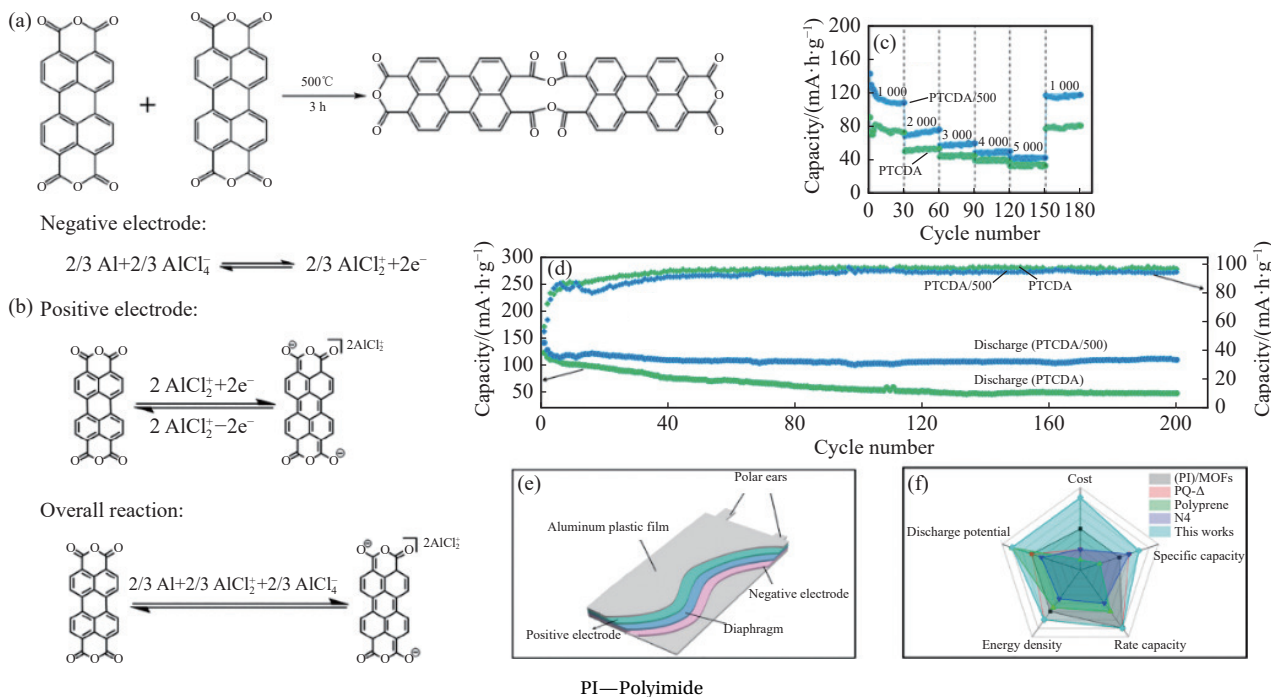


图 26 (a) 茱-3, 4, 9, 10-四羧酸二酐 (PTCDA) 的聚合反应机制; PTCDA 正极在充放电过程中的电化学氧化还原反应 (b)、倍率性能和循环稳定性 ((c), (d)); (e) 软包电池原理图; (f) AIBs 中不同有机正极材料的比较^[64]

Fig. 26 (a) Polymerization reaction mechanism of perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA); Electrochemical redox reaction (b), rate capability and cycling stability ((c), (d)) of PTCDA in the process of charge and discharge; (e) Schematic diagram of soft pack battery; (f) Comparison of different organic positive electrode materials in AIBs^[64]

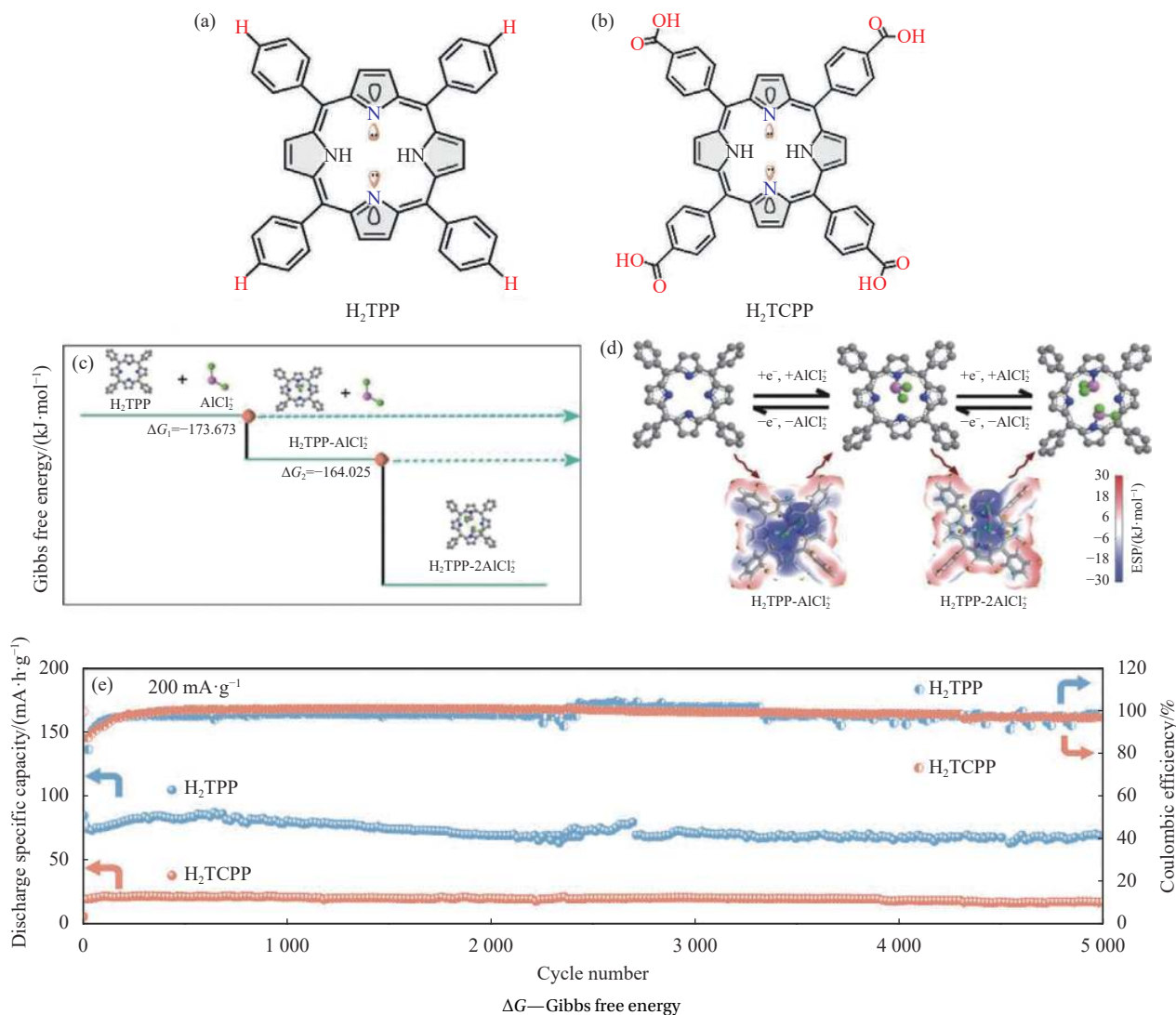


图 27 ((a), (b)) 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉 (H_2TPP) 和 5, 10, 15, 20-四 (4-羧基苯基) 卟啉 (H_2TCPP) 的分子结构; (c) $H_2TPP-xAlCl_2$ 模型修正的密度泛函理论 (DFT) 计算得出的反应过程的吉布斯自由能; (d) 采用分子静电电位法 (MESP) 对 H_2TPP 电极进行两步氧化还原; (e) H_2TPP 和 H_2TCPP 循环性能^[65]

Fig. 27 ((a), (b)) Molecular structure of 5, 10, 15, 20-tetraphenyl porphyrin (H_2TPP) and 5, 10, 15, 20-tetraphenyl (4-carboxyphenyl) porphyrin (H_2TCPP); (c) Gibbs free energy of the reaction process from density functional theory (DFT) calculations for $H_2TPP-xAlCl_2$ model positive; (d) Two-step redox process of H_2TPP electrode obtained by molecular electrostatic potential (MESP) method; (e) Cycling stability of H_2TPP and H_2TCPP ^[65]

定性, 同时促进了电子的转移。即使 H_2TCPP 也具有大的 π -共轭体系, 但由于其羧基官能团的电子吸收作用, H_2TCPP 的碱性减弱, 并且与 $AlCl_2^+$ 的配位反应将被抑制, 因此表现出不佳的电化学性能。

在 100 mA/g 电流密度下, H_2TPP 正极的可逆比容量 ~101 mA·h/g, 而 H_2TCPP 比容量仅 ~24 mA·h/g。在 200 mA/g 电流密度下, H_2TPP 初始放电容量为 84.8 mA·h/g, 能够运行超过 5 000 次循环且容量几乎没有衰退, 库仑效率接近 98% (0.5~2.2 V)。

然而, 亚胺化合物正极应用于铝离子电池时,

它们通常具有较低的平均放电电压 (~0.6 V)^[60, 66-67], 这可能会降低其能量密度, 限制了它们的实际应用。因此, 有必要通过分子结构操作来提高亚胺化合物的操作电压, 以提高能量密度。例如, 通过引入吸电子基团可以有效地提高亚胺化合物的电压, 亚胺化合物将成为很有前景的 AIBs 正极材料。

3.3 氰基化合物

氰基 ($C\equiv N$) 是一种具有强极性的官能团, 在氧化还原过程中可以作为与带正电载流子可逆配位和解离的活性中心^[62, 68]。此外, 与 $C=O$ 基团和 $C=N$ 基团相比, 固有缺电子的 $C\equiv N$ 基团具有更高的亲电活性, 使氰基化合物能够输出高工作电压。

为了解氰基化合物的分子构型与电化学性能之间的关系, Guo 等^[60]对 3 种不同的氰基化合物, 四氰基乙烯 (TCNE)、四氰基二甲基乙烷 (TCNQ) 和四 (4-氰基苯基) 甲烷 (TCPM), 作为铝离子电池的正极材料进行了比较和分析。通过 MESP 映射证明了所有 3 种氰基分子的高极性(图 28(b)), 这种高极性会促进氰基化合物与离子结合。此外, 通过 DFT 得到 TCNQ 具有最小的 HOMO-LUMO 能隙(图 28(c))。即表明在这 3 种氰基化合物中, 分子中有最多的离域 π -电子的 TCNQ 具有最高的电子电导率和最小的极化电位分离, 有利于提高电子的转移和氧化还原反应。

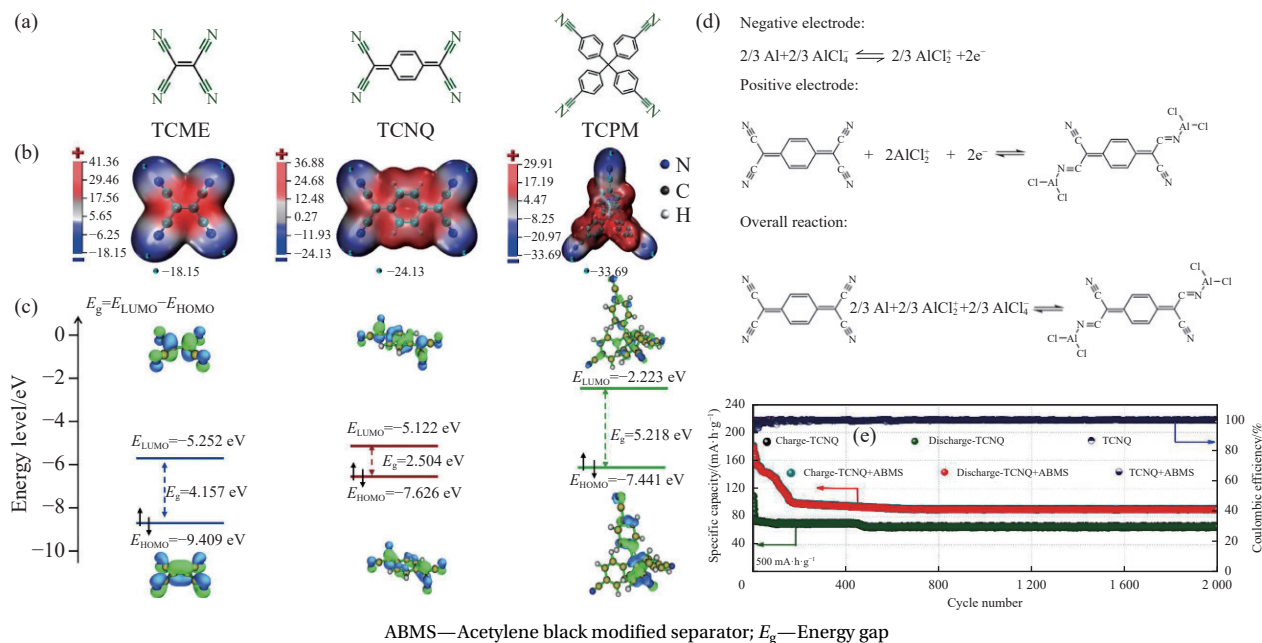
电流密度为 500 mA/g 时, 电池的初始可逆容量为 115 mA·h/g, 经过 2 000 个循环提供了 75 mA·h/g 的容量, 容量保持率为 65%。然而 Al-TCNQ 电池容量要远低于理论值 (262 mA·h/g), 这是由于氰基化合物正极在离子液体电解质中存在严重的溶解性问题, 活性材料不断减少, 导致库仑效率和循环稳定性较差。由于 TCNQ 及其衍生物具有共轭苯环, 易于被乙炔黑中的共轭碳吸收。为此, 通过加入乙炔黑对隔膜进行改性, 改性隔膜可以

有效吸附正极物质的可溶性化合物, 避免其通过隔膜从正极区转移到负极区, 从而抑制其穿梭效应, 提高电池循环稳定性。

在 500 mA/g 电流密度下, 带有改进隔膜的 Al-TCNQ 电池可以提供 180 mA·h/g 的可逆容量, 2 000 次循环后容量为 115 mA·h/g。

尽管使用乙炔黑改性隔膜可以抑制 TCNQ 溶解引起的穿梭效应, 但这并不能彻底解决溶解问题。如果可以通过分子结构设计或官能团电子能级调节等策略来缓解固有溶解特性, 那么氰基化合物将更有希望用于铝离子电池正极。如修饰得到具有更多芳环的有机化合物(高度 π -共轭)或在分子结构中引入金属阳离子可以有效抑制氰基化合物在电解质中的溶解。此外, 具有较强电子吸收能力的氰基分子还可与供电子分子耦合, 形成有机电荷转移复合物, 缓解氰基化合物的溶解。

离子/电子传输在电极材料中的传输决定了反应动力学, 从而决定了电池的倍率性能。由于其固有的低电子电导率, 大多数有机活性材料在应用在 AIBs 正极往往需要提高其导电性。一种方法是通过设计合成方法构建精细的正极材料纳米结



ABMS—Acetylene black modified separator; E_g —Energy gap

图 28 (a) 四氰基乙烯 (TCNE)、四氰基醌二甲基乙烷 (TCNQ) 和四 (4-氰基苯基) 甲烷 (TCPM) 的化学结构; (b), (c) 利用密度泛函理论 (DFT) 计算的 TCNE、TCNQ 和 TCPM 的分子静电势 (MESP) 图、最低未占据分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO); (d) 基于双电子反应的电化学氧化还原反应; (e) 带乙炔黑改性隔膜和未带的 Al-TCNQ 电池中的循环性能^[60]

Fig. 28 (a) Chemical structures of tetracyanoethylene (TCNE), tetracyanoquinodimethane (TCNQ), and tetrakis(4-cyanophenyl)methane (TCPM); (b), (c) Molecular electrostatic potential (MESP) map, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) of TCNE, TCNQ, and TCPM calculated using density functional theory (DFT); (d) Electrochemical redox reactions based on two-electron reaction; (e) Cycling performance of TCNQ in the Al batteries with and without acetylene black modified separator^[60]

构, 增加活性面积并缩短扩散距离。例如, Chen 等^[69] 制备了具有超快离子/电子传输的石墨烯膜正极, 表现出优秀的倍率能力和循环性能。另一种有效的策略是将低导电性活性正极组分(例如, 过渡金属氧化物、硫化物、有机材料、硫族元素等)与导电材料(炭黑、石墨烯^[24]、碳纳米管^[70]等)混合, 其倍率性能和循环稳定性大大提高。因此, 大多数有机活性材料在电极制备过程中需要相对高比例的导电剂, 而活性材料相对减少, 不利于组装后 AIBs 能量密度的提升。

4 金属有机骨架化合物

金属有机框架(MOF)是由有机配体和金属离子组成的一种独特的配位聚合物。它们具有组成可设计性、结构多样性、高比表面积和高孔隙率的优点, 所获得的 MOF 衍生物已被广泛应用于电池和电容器等电化学系统^[71-72]。许多研究者利用 MOF 的多面体骨架结构进行碳化来提高材料的导电性, 通过硒化(或碲化)获得的电极材料在铝电池中表现出优异的电化学性能。例如, Qin 等^[73] 通过水热法制得 MOF 前驱体, 随后对其进行碲化-碳化制备得到 CuTe@C 复合材料(图 29)。CuTe@C 在结构上仍保持前驱体的多孔结构和微观八面体形态, 这有利于提高离子扩散和电子传输。同时, 比表面积的提高有利于电解液的渗透。而碲化-碳化处理使 CuTe@C 电极具有更高的容量和导电性。此外, 碳基体紧密包裹 CuTe 活性材料, 避免与电解液直接接触, 减少了活性材料因溶解和电化学反应的损失, 提高 CuTe@C 正极的循环性能。

对 CuTe@C 电极材料进行电化学实验研究发现, 在 200 mA/g 的电流密度下, CuTe@C 正极容量可达 526.8 mA·h/g。在 200 次循环之后, 放电比

容量为 77.1 mA·h/g, 而库仑效率几乎为 100% (图 30(a))。在 600 mA/g 电流密度下, 放电比容量为 80.3 mA·h/g (图 30(b))。与其他文献中记录的电极材料相比, CuTe@C 正极材料具有巨大的潜力和竞争力(图 30(c))。

Qin 等^[74] 通过水热法合成了球形 Ni-MOF, 随后进行碲化得到 NiTe₂ 材料。当 NiTe₂ 直接用作 AIB 的正极材料时, 其初始放电比容量为 504 mA·h/g, 但循环稳定性差, 在 200 次循环后, 容量仅为 33 mA·h/g。为了提高 NiTe₂ 正极的循环性能, 其又在 NiTe₂ 的制备中引入 Cu²⁺。Cu²⁺ 不仅可以在制备 MOFs 衍生物材料时与有机配体结合形成 Ni-Cu-MOF 前驱体, 同时高温下可以有效保持前驱体结构稳定性。因此, 保证了 NiTe₂@Cu 结构的完整性, 提高了循环性能。此外, Cu²⁺ 的引入可以在电化学过程中提供更多的活性位点, 从而提高电池的倍率性能。

如图 31 所示, 在 200 mA/g 的电流密度下, NiTe₂@Cu 的初始放电比容量为 660.8 mA·h/g, 200

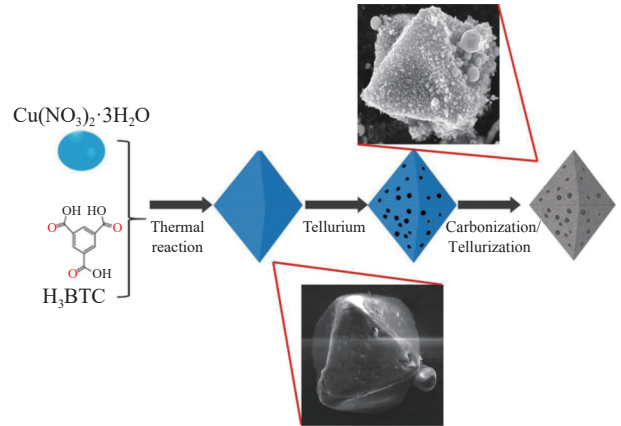
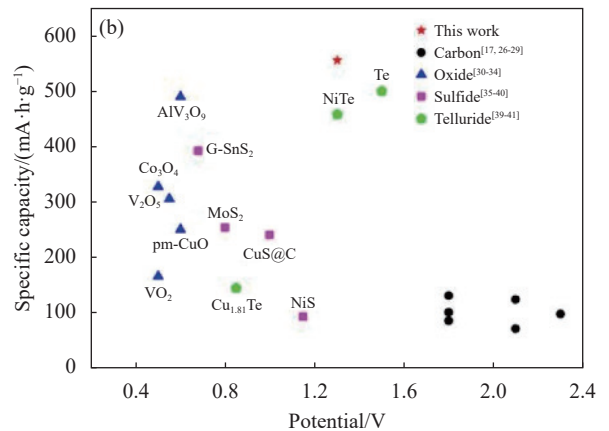
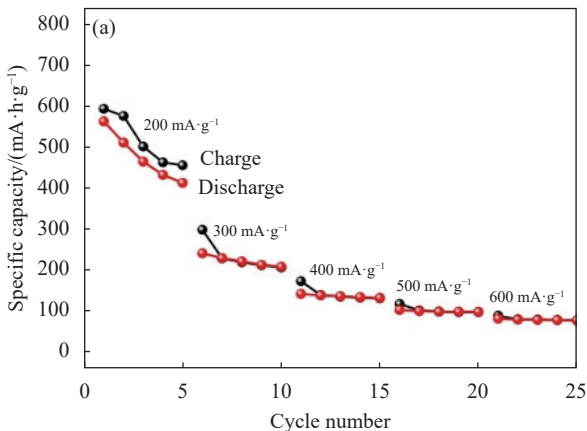


图 29 CuTe@C 复合材料的制备^[73]

Fig. 29 Preparation process of CuTe@C composite material^[73]



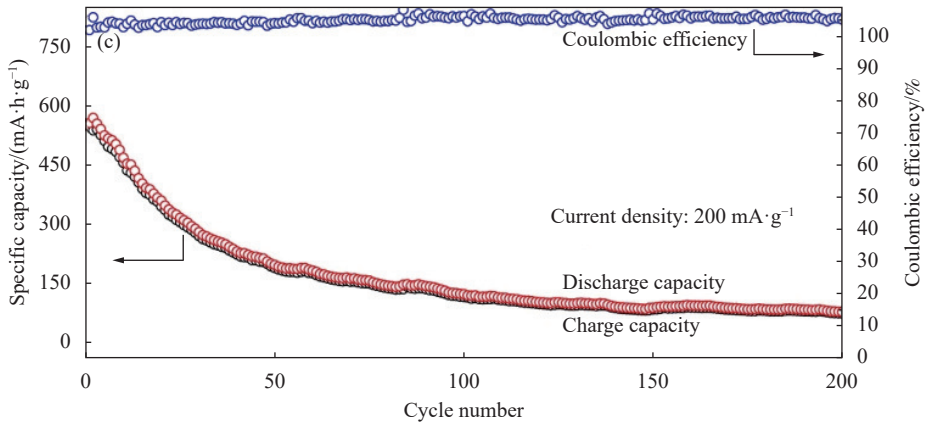


图 30 CuTe@C 的电化学性能: (a) 不同电流密度下的倍率性能; (b) CuTe@C 正极与其他文献中的正极的比较; (c) 循环性能^[73]

Fig. 30 Electrochemical performances of CuTe@C: (a) Rate performance at different current densities; (b) Comparison of CuTe@C electrode with other reported materials; (c) Cycling performance^[73]

次循环后, 放电比容量为 214 mA·h/g, 库仑效率在循环期间基本保持在 100%。即使在高达 600 mA/g 的电流密度下, 放电容量仍可达 352 mA·h/g, NiTe₂@Cu 正极表现出良好的倍率性能和优越的循环稳定性。

5 其他

5.1 2D 过渡金属碳化物/氮化物 MXene

近年来, 衍生自 MAX 相前驱体的 2D 过渡金属碳化物/氮化物 MXene, 由于其具备层状结构、高金属导电性和独特的表面化学性质^[75]等特点,

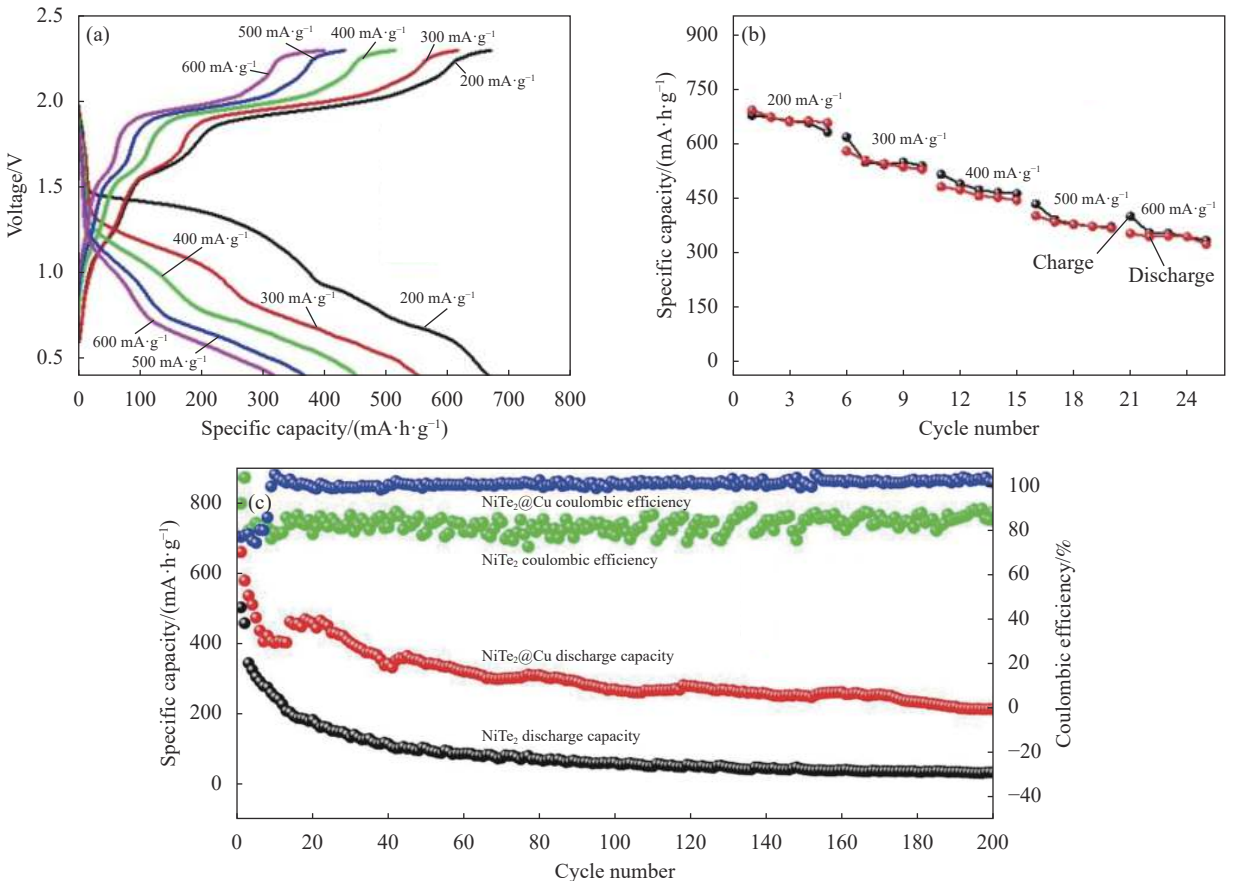


图 31 NiTe₂@Cu 正极的电化学性能: (a) 充放电曲线; (b) 倍率性能; (c) 200 mA/g 电流密度下的 NiTe₂@Cu 与 NiTe₂ 的循环性能的比较^[74]

Fig. 31 Electrochemical properties of NiTe₂@Cu: (a) Comparison of charge/discharge curves; (b) Rate performance; (c) Comparison of the cycle performance of NiTe₂@Cu and NiTe₂ at 200 mA/g^[74]

用作铝电池的正极材料时，表现出卓越的储能潜力。

Li 等^[76]通过 HF 溶液的选择性刻蚀得到了 Ti_3C_2 MXene，随后使用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 增大其层间间距，最后对其进行硒化处理制得二维层状结构 $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se，其表面形貌

如图 32 所示。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se 具有较大层间结构和较高的导电性，这非常有利于 Al^{3+} 的嵌/脱行为，提高离子扩散和电子传输能力，同时能够有效抑制活性材料 Se 因穿梭效应引起的溶解和电化学反应的损失。

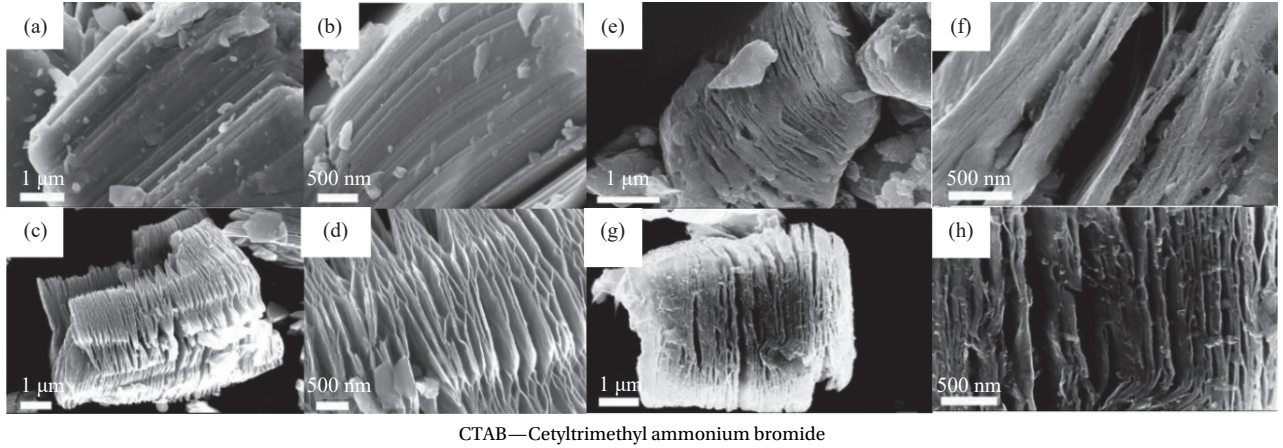


图 32 SEM 图像: ((a), (b)) Ti_3AlC_2 ; ((c), (d)) Ti_3C_2 ; ((e), (f)) $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB; ((g), (h)) 不同放大倍率下的 $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se^[76]

Fig. 32 SEM images: ((a), (b)) Ti_3AlC_2 ; ((c), (d)) Ti_3C_2 ; ((e), (f)) $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB; ((g), (h)) $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se at different magnifications^[76]

对其电化学性能实验测试结果如图 33 所示，在 100 mA/g 的电流密度下时， $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se 的初始充电和放电容量分别为 633.4 mA·h/g 和 583.7 mA·h/g，库仑效率为 92.15%。在 500 mA/g

的大电流密度下，其放电比容量为 117.7 mA·h/g。在 200 mA/g 的电流密度下，400 次循环后 $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se 放电容量仍可达 132.6 mA·h/g，表现出良好的电化学性能。

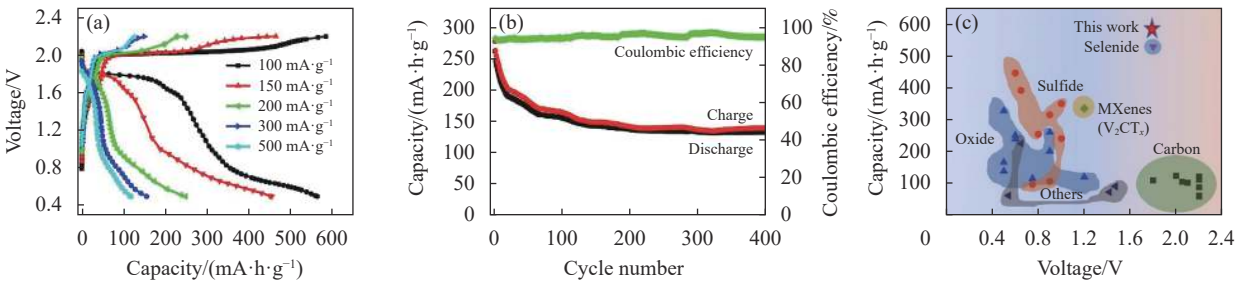


图 33 (a) 不同电流密度下 $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se 的充放电曲线; (b) 循环性能; (c) 本文与其他文献中铝电池正极材料在容量和电压中的比较^[76]

Fig. 33 (a) Charge-discharge curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2@$ CTAB-Se at different current densities; (b) Cycles performance; (c) Comparison of capacity and voltage of aluminum batteries cathode materials in this work and literature^[76]

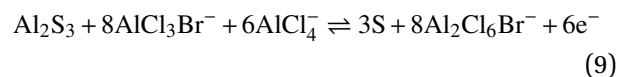
5.2 硫单质

相比于金属硫化物，由于没有金属元素的掺入，硫族元素(如硫(S)、硒(Se))理论比容量得到提高，被视为最具开发前景的正极材料之一。同时，由于铝硫电池适中的电压(1.25 V)、高功率密度、能量密度(1 340 W·h/kg)为商用钴酸锂石墨电池的 3 倍以上^[77]等优势，S 正极材料应用于储能材料具有突出潜力。

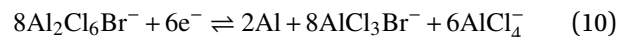
Yang 等^[78]选用 S 作为正极、Al 作为负极组装

Al-S 电池。以下为充电/放电过程中的反应机制描述：

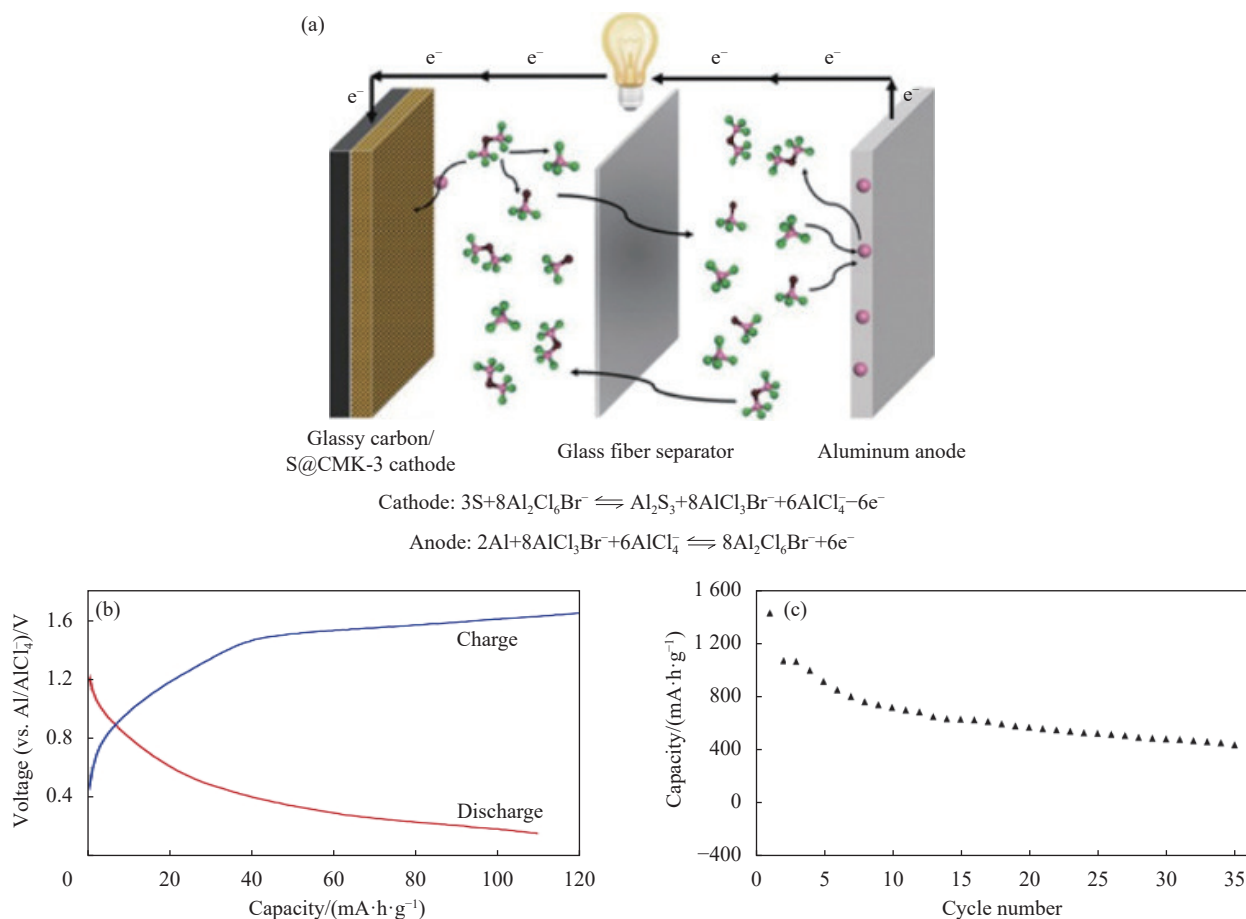
正极反应：



负极反应：



该电池的电化学性能测试如图 34 所示，Al-S 电池的首次放电容量高达 1 390 mA·h/g。然而，

图 34 (a) 铝硫电池放电过程示意图; Al-S 电池的充放电曲线 (b) 和循环稳定性 (c)^[1,78]Fig. 34 (a) Illustration of discharge process for Al-S batteries; Charge/discharge curves (b) and cycling stability (c) of an Al-S battery^[1,78]

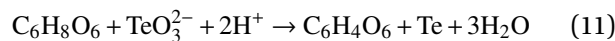
由于没有金属元素的引入, Al-S 电池的穿梭效应无法得到有效抑制。因此, 循环性能不稳定, 35 次循环后其容量就下降约 69%, 仅为 ~410 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

5.3 碲

尽管硫和硒具有较高的理论比容量, 但硫 (10^{-22} S/m) 和硒 (10^{-10} S/m) 的电导率低、电化学反应过程中的比容量易迅速衰减, 同时电极还易发生体积膨胀, 使硫、硒单质难以实现在电极材料中的进一步发展^[79]。碲 (Te) 具有远超出硫和硒的导电性 ($2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$) 和更高的理论比容量 ($1\,260 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)^[80], 这些突出的优势使人们开始探索 Te 作为电池正极应用前景。

但研究发现 Te 也同样存在由于穿梭效应导致正极上活性材料减少、可溶性碲化物在负极表面析出, 从而致使负极腐蚀、电池容量衰退、短路等问题。因此为了提高 Te 在电极材料上的应用, 往往需要减少和抑制正极上 Te 的化学和电化学反应溶解。

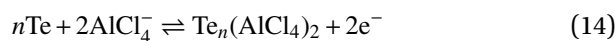
为了抑制 Te 穿梭效应, Li 等^[81] 在 120°C 下通过维生素 C (VC) 将 Na_2TeO_3 中的 Te^{4+} 还原并且在表面活性剂的作用下逐渐变成纳米纤维 Te。随后 VC 在 Te 上经高温聚合后碳化, 从而形成碳包覆的 Te 纳米纤维 (Te@CW) (图 35(a)), 涉及化学反应如下:



最后, 在高温作用下 Te@CW 内部的 Te 熔化并扩散到外部碳层, 制备得到碳包裹 Te 的中空碳纳米管 (Te@CT), 其表征的 SEM 和 TEM 图像如图 35(b)~35(g) 所示。

正极和负极在充电和放电过程中的电化学反应方程如下^[79]:

正极反应:



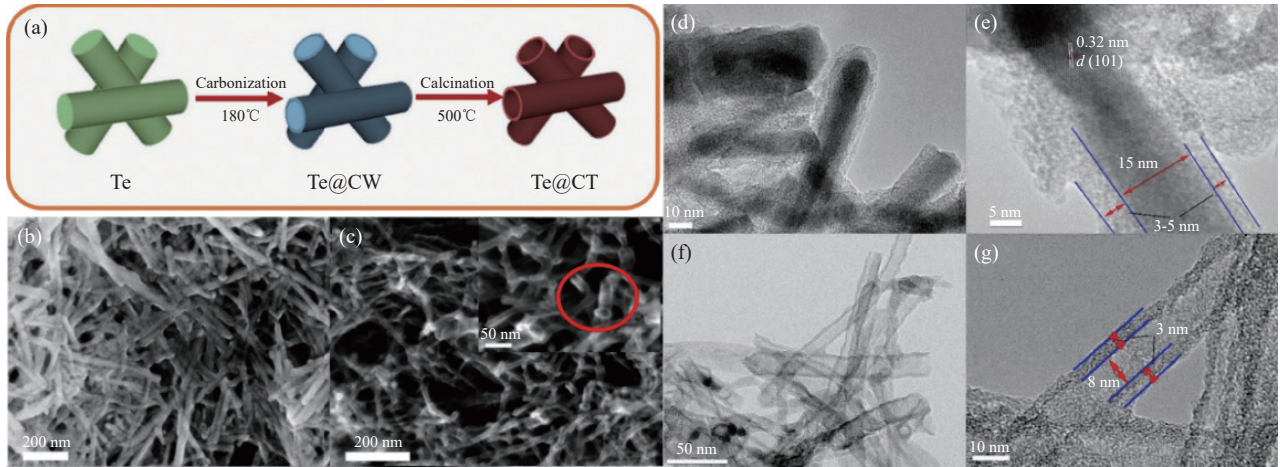
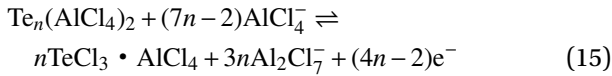


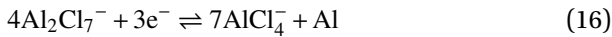
图 35 (a) 中空纳米管碳包覆碲 (Te@CT) 的制备示意图; 一维碳包覆纳米纤维 (Te@CW) 的 SEM 图像 ((b), (c)) 和 TEM 图像 ((d)-(g))^[81]

Fig. 35 (a) Preparation schematic diagram of hollow nanotube carbon-coated tellurium (Te@CT);

SEM images ((b), (c)) and TEM images ((d)-(g)) of one-dimensional carbon-coated Te nanofibers (Te@CW)^[81]



负极反应:



碳涂层的存在提高了电极的导电性, 加快了氧化还原反应动力学过程, 并且外部碳对 Te 的包裹避免了 Te 和铝氯酸盐碲化合物的溶解。同时, 中空结构在循环期间依旧保持完整性, 降低了电极因体积膨胀引起的塌陷, 提高了电池的循环稳定性。

在 200 mA/g 的电流密度下, Te@CT 正极的初始放电比容量为 1 131.9 mA·h/g(1.45 V)。在 500 mA/g 电流密度下, 经过 1 000 次循环后放电比容量为 254.2 mA·h/g (图 36), 表现出优越的电化学性能。

在氧化还原反应过程中, 容易接近的活性位点对电极材料的实际比容量起着至关重要的作用,

尤其是在相对高的电流密度下。目前, 具有相对较大扩散通道、丰富的可接近活性位点的电极材料, 如石墨烯膜、MXene。为了增加电极材料的可接近活性位点, 合理的纳米结构设计被认为是一种有效的策略, 它可以大大增加表面积, 有效缩短扩散距离。因此, 丰富、易接触的活性位点是 AIBs 中快速充电正极材料的先决条件。Zhang 等^[79]制备了具有丰富的活性位点的 Te 纳米线结构作为正极, 在 0.5 A/g 电流密度下 Te 纳米线正极提供 ~1 026 mA·h/g 的超高放电容量, 但是纳米 Te 也存在着化学和电化学溶解, 其循环性能不佳。为此, Zhang 等^[82]设计了一种 MOFs 衍生的氮掺杂多孔碳 (N-PC) 结构作为 Te 纳米线的载体, 并通过用聚合物聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 进行修饰, 在静电作用下还原氧化石墨烯 (rGO) 会包裹

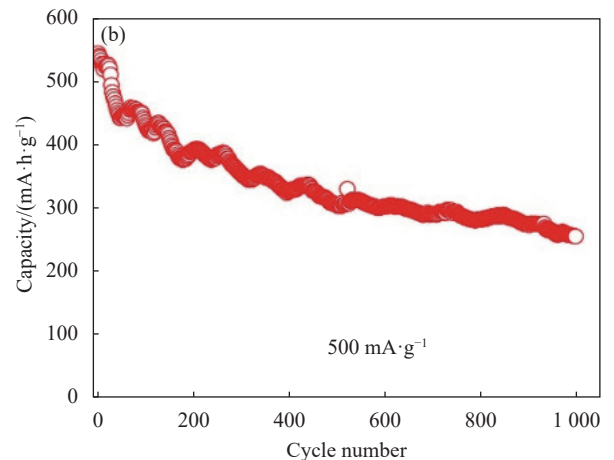
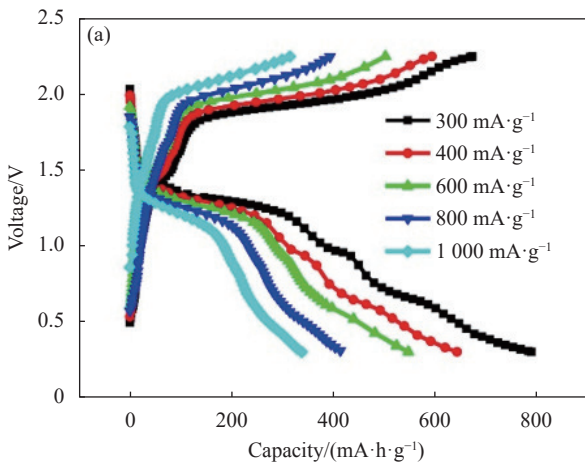
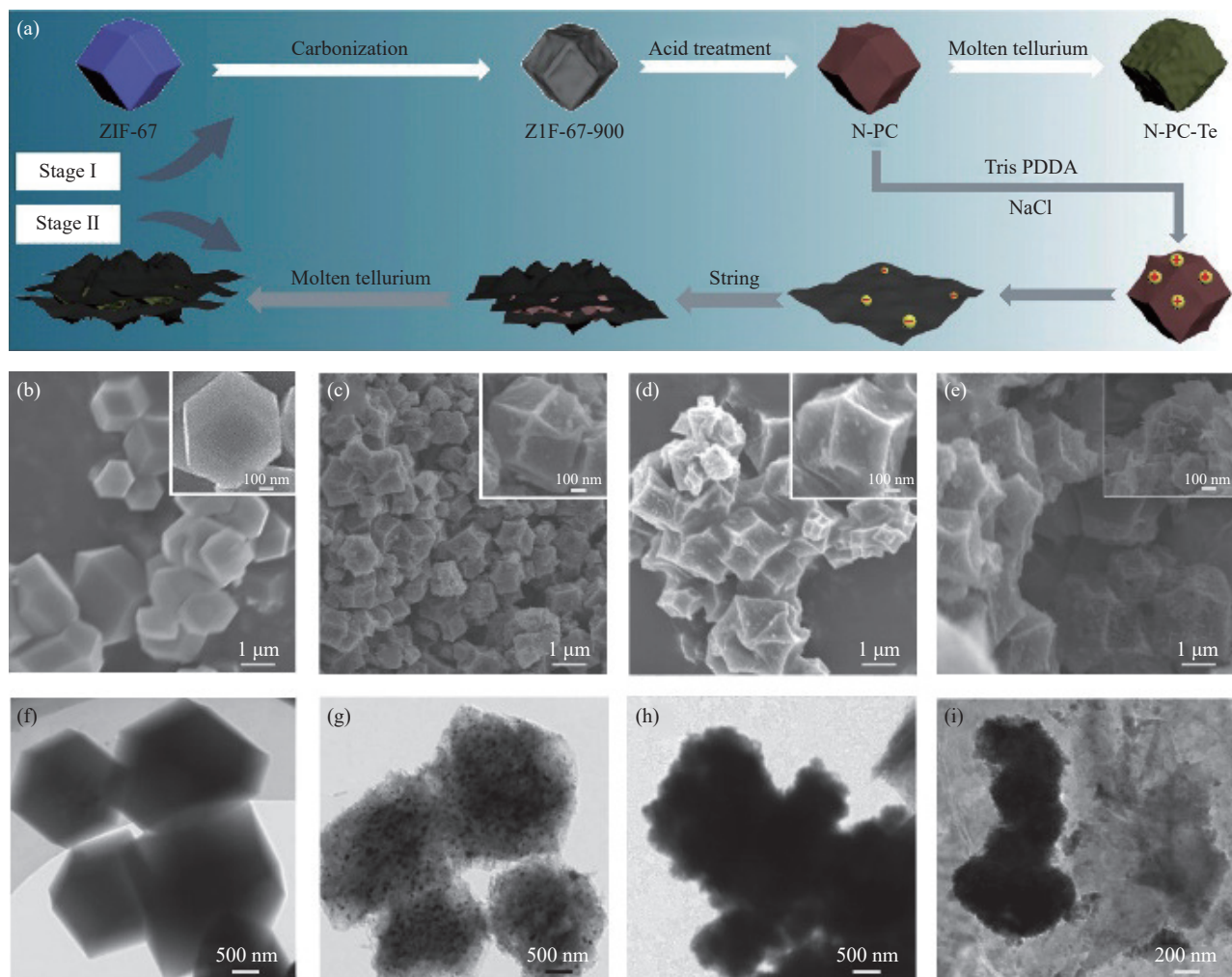


图 36 Te@CT 的电化学性能: (a) 倍率性能曲线; (b) 循环性能^[81]

Fig. 36 Electrochemical performance of Te@CT: (a) Rate performance; (b) Cycle performance^[81]

载体,从而有效保护活性物质纳米 Te。N-PC 中的 C-Co-N 可以通过化学相互作用固定可溶性 Te 化合物,同时紧密包裹的 rGO 纳米片可以作为阻挡层,从而抑制纳米 Te 穿梭效应,阻止可溶性 Te 化合物的产生(图 37)。此外, N-PC-Te 的结构

在高电流密度下很容易被破坏,导致 Te 的质量损失、化学和电化学溶解。而 rGO 能有效保护 N-PC 的结构,同时抑制 N-PC 在循环过程中的体积膨胀,因此使用 rGO 包裹 N-PC-Te 能够有效地提高正极循环稳定性能。



N-PC—N-doped porous carbon; rGO—Reduced graphene oxide inset is the corresponding single dodecahedron; PDDA—Polydiallyl dimethyl ammonium chloride

图 37 (a) N-PC-Te 和 N-PC-rGO-Te 复合电极的合成过程示意图; ZIF-67、N-PC-27、N-PC-Te 和 N-PC-rGO-Te 的 SEM 图像 (插图是相应的单个十二面体)(b)-(e) 及相应的透射电镜图像 ((f)-(i))^[82]

Fig. 37 (a) Schematic illustration of the synthetic procedure of the N-PC-Te and N-PC-rGO-Te composite electrodes; SEM images ((b)-(e)) and corresponding TEM images ((f)-(i)) of ZIF-67, N-PC-27, N-PC-Te and N-PC-rGO-Te^[82]

在电流密度为 500 mA/g 时, N-PC-rGO-Te 正极初始比容量高达 935.5 mA·h/g, 循环 150 次后放电比容量仍可达 467 mA·h/g。即使在 2 000 mA/g 的大电流密度时, 可逆比容量可达 239 mA·h/g (图 38), 表现出良好的电化学性能。

6 总结

本文综述了铝离子电池 (AIBs) 正极材料的研

究进展,特别是针对于长期困扰铝离子电池的低容量和循环性能差等问题,详细讨论了不同正极材料包括碳基材料、过渡金属氧化物和硫化物、有机材料、MOF、MXene、硫、碲等正极材料的作用机制,对其在提高比容量、循环寿命和快速倍率等电化学性能上的重要作用进行了讨论。但是,目前铝离子电池正极材料还存在诸多问题,如大电流下电流容量低、循环性能差、充放电时

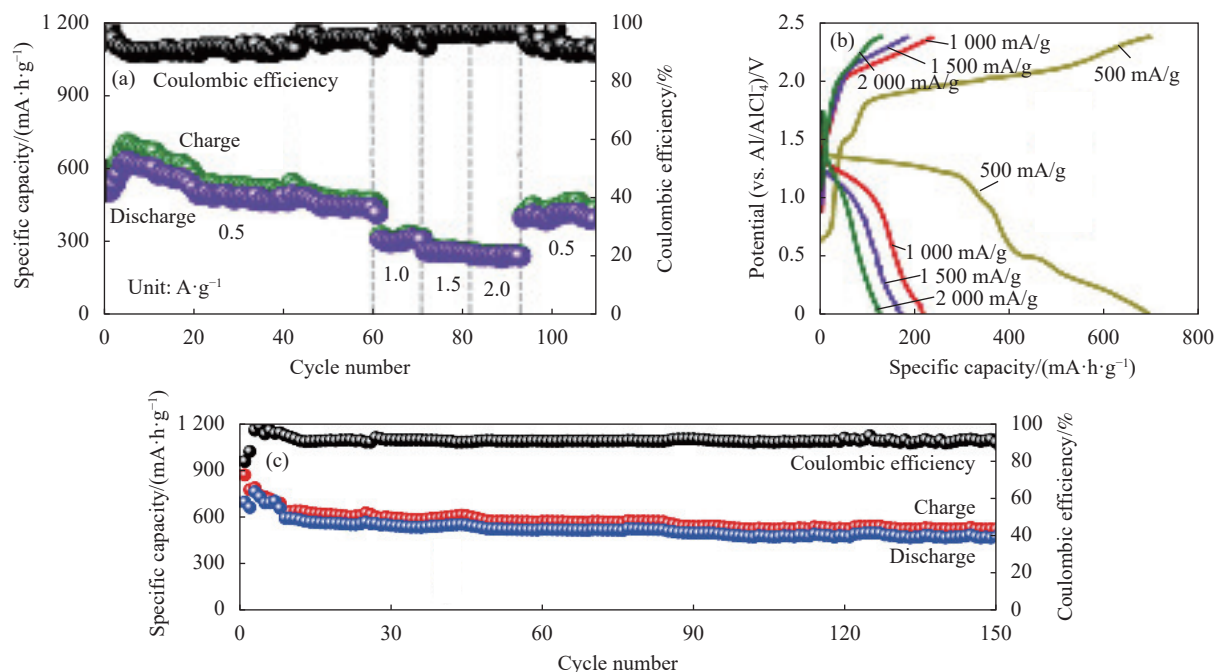


图 38 N-PC-rGO-Te 正极的电化学性能: ((a), (b)) 不同电流密度下的速率性能及相应的充放电曲线; (c) 500 mA/g 电流密度下循环性能^[82]

Fig. 38 Electrochemical performances of N-PC-rGO-Te positive electrode: ((a), (b)) Rate performance and corresponding charge/discharge curves at various current densities; (c) Cycling performance at a current density of 500 mA/g^[82]

副反应的产生等, 同时相关理论研究较少。基于以上分析, 我们总结了铝电池正极未来可能的研究方向和挑战, 以期为该领域提供一些有价值的参考:

(1) 构建复合材料作为正极主体。材料的组成对电化学过程有很大影响, 单一材料难以胜任电极材料对性能的更高要求, 如丰富易接触的活性位点、结构稳定性好、快速离子/电子传输、可持续性和低成本等, 而构建复合材料电极则可利用多组分的协同作用, 使其优点充分发挥。因此, 通过对电极材料进行合理设计, 制备多组成、多结构的复合电极对构建性能优异的 AIB 至关重要;

(2) 传统正极由活性材料、导电添加剂、黏合剂和集流体组成。因此, 电极中活性材料的质量和体积占比较小。为了提高电池的能量密度和比容量, 需要发展先进正极材料或对其进行有效设计, 减少甚至避免黏合剂和导电剂使用, 以提高电极材料活性材料比例, 同时避免副反应的发生;

(3) 可持续性和低成本。考虑到铝的低成本和丰富性, AIB 商业化的一个主要关注点是正极材料。在未来的大规模储能中, 需要高丰度、可持续的正极材料资源。这意味着对环境的污染可以忽略不计, 同时正极材料应该来自地壳中丰富的元素。此外, 通过降低原材料成本和简化制备过

程, 从而得到低成本和高产率的 AIB 正极材料合成策略;

(4) 许多反应机制和电化学理论尚不明晰。主体材料与活性材料之间的相互作用和电催化机制尚不明确。因此, 相关的电化学机制仍需深入研究以为后续电池的设计和构筑提供理论指导;

(5) 引入更多表征技术。目前, 正极的研究侧重于正极主体的设计与合成, 而忽视和缺乏对其充放电过程的理论研究。应引入更多的原位表征技术和多物理场模拟, 揭示正极上活性材料在充放电反应过程中的物理和化学结构的变化, 指导正极的设计和合成。例如, 最近, 同步辐射和同位素标记已初步用于研究 AIB。正如我们所知, 在充放电过程中很难区分中间体, 由于它们的稳定性很低。因此, 为了确保有意义的实验结果, 能源应用的发展迫切需要先进的表征。

参考文献:

- [1] LI C, HOU C C, CHEN L, et al. Rechargeable Al-ion batteries[J]. *EnergyChem*, 2021, 3(2): 100049.
- [2] LI H, LI L, LIN R B, et al. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges[J]. *EnergyChem*, 2019, 1(1): 100006.
- [3] HUANG Y, LI J. Key challenges for grid-scale lithium-ion battery energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*,

- 2022, 12(48): 2202197.
- [4] 李仲明, 李斌, 冯东, 等. 锂离子电池正极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 513-527.
- LI Zhongming, LI Bin, FENG Dong, et al. Research progress of cathode materials for lithium-ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 513-527 (in Chinese).
- [5] ZHANG J, LIU T, CHENG X, et al. Development status and future prospect of non-aqueous potassium ion batteries for large scale energy storage[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 340-361.
- [6] PIRAYESH P, JIN E, WANG Y, et al. Na metal anodes for liquid and solid-state Na batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(2): 442-496.
- [7] WANG H, MATIOS E, LUO J, et al. Combining theories and experiments to understand the sodium nucleation behavior towards safe sodium metal batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(12): 3783-3805.
- [8] ZHENG X, GU Z, FU J, et al. Knocking down the kinetic barriers towards fast-charging and low-temperature sodium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(9): 4936-4947.
- [9] 陈亚鑫, 蔡雅菱, 曹振江, 等. 软@硬复合炭结构设计及其协同电化学储钾 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 192-200.
- CHEN Yaxin, CAI Yaling, CAO Zhenjiang, et al. Hard@soft composite carbon anodes towards synergistic potassium storage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 192-200 (in Chinese).
- [10] LIU Q, DENG W, SUN C F. A potassium-tellurium battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 10-16.
- [11] DING J, ZHANG H, FAN W, et al. Potassium-sulfur batteries: Review of emerging potassium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(23): 2070174.
- [12] HUANG X L, GUO Z, DOU S X, et al. Rechargeable potassium-selenium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(29): 2102326.
- [13] PARK J, XU Z L, YOON G, et al. Calcium-ion batteries: Stable and high-power calcium-ion batteries enabled by calcium intercalation into graphite[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 2070029.
- [14] YAO Z, HEGDE V I, ASPURU-GUZZIK A, et al. Discovery of calcium-metal alloy anodes for reversible Ca-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802994.
- [15] 涂天成, 李龙燕, 代启航. 水系镁离子电池研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3756-3770.
- TU Tiancheng, LI Longyan, DAI Qihang. Research progress of aqueous magnesium ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3756-3770 (in Chinese).
- [16] LI C, SHYAMSUNDER A, KEY B, et al. Stabilizing magnesium plating by a low-cost inorganic surface membrane for high-voltage and high-power Mg batteries[J]. *Joule*, 2023, 7(12): 2798-2813.
- [17] NG K L, AMRITHRAJ B, AZIMI G. Nonaqueous rechargeable aluminum batteries[J]. *Joule*, 2022, 6(1): 134-170.
- [18] RAMESH A, TRIPATHI A, BALAYA P. A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(2): 913-923.
- [19] WANG G, WANG Z, SHI H, et al. Progress and perspective on rechargeable magnesium-ion batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(1): 214-246.
- [20] ELIA G A, KRAVCHYK K V, KOVALENKO M V, et al. An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 228870.
- [21] WU F, YANG H, BAI Y, et al. Paving the path toward reliable cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): 1806510.
- [22] SHEN X, SUN T, WU Z, et al. Ultrafast charging and ultralong cycle life in solid-state Al-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(15): 8178-8185.
- [23] SHEN X, SUN T, YANG L, et al. Ultra-fast charging in aluminum-ion batteries: Electric double layers on active anode[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 820.
- [24] 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 & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2317-2341.
- [25] HUANG Z, SONG W L, LIU Y, et al. Stable quasi-solid-state aluminum batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8): 2104557.
- [26] ZHOU L, YANG H, HAN T, et al. Carbon-based modification materials for lithium-ion battery cathodes: Advances and perspectives[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 101446.
- [27] HUANG H, ZHOU F, LU P, et al. Design and construction of few-layer graphene cathode for ultrafast and high-capacity aluminum-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 396-404.
- [28] LIN M C, GONG M, LU B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 324-328.
- [29] WANG D Y, WEI C Y, LIN M C, et al. Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14283.
- [30] LI Z, NIU B, LIU Y, et al. Prelithiation treatment of graphite as cathode material for rechargeable aluminum

- batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 68-75.
- [31] HU H, CAI T, BAI P, et al. Small graphite nanoflakes as an advanced cathode material for aluminum ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(10): 1593-1596.
- [32] DONG X, XU H, CHEN H, et al. Commercial expanded graphite as high-performance cathode for low-cost aluminum-ion battery[J]. *Carbon*, 2019, 148: 134-140.
- [33] DONG X, CHEN H, LAI H, et al. A graphitized expanded graphite cathode for aluminum-ion battery with excellent rate capability[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 38-44.
- [34] WANG J, TU J, LEI H, et al. The effect of graphitization degree of carbonaceous material on the electrochemical performance for aluminum-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(67): 38990-38997.
- [35] ZHOU Z, LI N, WANG P, et al. All-carbon positive electrodes for stable aluminium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 42: 17-26.
- [36] KONG Y, TANG C, HUANG X, et al. Thermal reductive perforation of graphene cathode for high-performance aluminum-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(17): 2010569.
- [37] RAJEEVAN S, JOHN S, GEORGE S C. The effect of poly(vinylidene fluoride) binder on the electrochemical performance of graphitic electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 39: 102654.
- [38] KUMAR C N S, KONRAD M, CHAKRAVADHANULA V S K, et al. Nanocrystalline graphene at high temperatures: Insight into nanoscale processes[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(7): 2485-2494.
- [39] SONG Y, ZOU W, LU Q, et al. Graphene transfer: Paving the road for applications of chemical vapor deposition graphene[J]. *Small*, 2021, 17(48): 2007600.
- [40] HUANG H, ZHOU F, SHI X, et al. Graphene aerogel derived compact films for ultrafast and high-capacity aluminum ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 664-669.
- [41] SONI S K, THOMAS B, KAR V R. A comprehensive review on CNTs and CNT-reinforced composites: Syntheses, characteristics and applications[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101546.
- [42] ZHU S, YANG X, YAO Y, et al. One-dimensional heterostructures of polyoxometalate-encapsulated carbon nanotubes for enhanced capacitive energy storage[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(6): 101446.
- [43] QI S, SUN J, MA J, et al. Covalent bonding of sulfur nanoparticles to unzipped multiwalled carbon nanotubes for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(2): 024001.
- [44] LIU S, CAO Z, MENG Y, et al. Aerophilic Co-embedded N-doped carbon nanotube arrays as highly efficient cathodes for aluminum-air batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 26853-26860.
- [45] ZHANG E, WANG J, WANG B, et al. Unzipped carbon nanotubes for aluminum battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 72-78.
- [46] LIU Z, WANG J, DING H, et al. Carbon nanoscrolls for aluminum battery[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8456-8466.
- [47] LI C, ZHANG X, HE W. Design and modification of cathode materials for high energy density aluminum-ion batteries: A review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(16): 14353-14370.
- [48] SOUNDHARRAJAN V, NITHIANANTH S, LEE J, et al. LiV_3O_8 as an intercalation-type cathode for aqueous aluminum-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(35): 18162-18169.
- [49] WANG S, JIAO S, WANG J, et al. High-performance aluminum-ion battery with $\text{CuS}@\text{C}$ microsphere composite cathode[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 469-477.
- [50] LI H, YANG H, SUN Z, et al. A highly reversible Co_3S_4 microsphere cathode material for aluminum-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 100-108.
- [51] YIN X, REN Y, WU L, et al. Construction of polysulfides defense system for greatly improving the long cycle life of metal sulfide anodes for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 210-217.
- [52] AI Y, WU S C, WANG K, et al. Three-dimensional molybdenum diselenide helical nanorod arrays for high-performance aluminum-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8539-8550.
- [53] SHADIKE Z, TAN S, WANG Q C, et al. Review on organo-sulfur materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(2): 471-500.
- [54] LEE S, KWON G, KU K, et al. Recent progress in organic electrodes for Li and Na rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(42): 1704682.
- [55] TIE Z, NIU Z. Design strategies for high-performance aqueous Zn/organic batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(48): 21293-21303.
- [56] YANG Z, WANG F, MENG P, et al. Recent advances in developing organic positive electrode materials for rechargeable aluminum-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 63-79.
- [57] LU Y, CHEN J. Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(3): 127-142.
- [58] FRIEBE C, SCHUBERT U S. High-power-density organic radical batteries[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017,

- 375(1): 19.
- [59] BITENC J, LINDAHL N, VIZINTIN A, et al. Concept and electrochemical mechanism of an Al metal anode-organic cathode battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 379-383.
- [60] GUO F, HUANG Z, WANG M, et al. Active cyano groups to coordinate $AlCl_2^+$ cation for rechargeable aluminum batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 250-257.
- [61] YOO D J, CHOI J W. Elucidating the extraordinary rate and cycling performance of phenanthrenequinone in aluminum-complex-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(6): 2384-2392.
- [62] CASEY A, DIMITROV S D, SHAKYA-TULADHAR P, et al. Effect of systematically tuning conjugated donor polymer lowest unoccupied molecular orbital levels via cyano substitution on organic photovoltaic device performance[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(14): 5110-5120.
- [63] KIM D J, YOO D J, OTLEY M T, et al. Rechargeable aluminum organic batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(1): 51-59.
- [64] LIU Y, LUO W, LU S, et al. Novel carbonyl cathode for green and sustainable aluminum organic batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(48): 53702-53710.
- [65] HAN X, LI S, SONG W L, et al. Stable high-capacity organic aluminum-porphyrin batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 2101446.
- [66] MAO M, LUO C, POLLARD T P, et al. A pyrazine-based polymer for fast-charge batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(49): 17820-17826.
- [67] CHEN J, ZHU Q, JIANG L, et al. Rechargeable aqueous aluminum organic batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(11): 5794-5799.
- [68] LI H, FANG M, HOU Y, et al. Different effect of the additional electron-withdrawing cyano group in different conjugation bridge: The adjusted molecular energy levels and largely improved photovoltaic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12134-12140.
- [69] CHEN H, XU H, WANG S, et al. Ultrafast all-climate aluminum-graphene battery with quarter-million cycle life[J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): ea07233.
- [70] 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]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1703824.
- [71] ZHANG K, KIRLIKOVALI K O, LE Q V, et al. Extended metal-organic frameworks on diverse supports as electrode nanomaterials for electrochemical energy storage[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(5): 3964-3990.
- [72] WANG J, KIRLIKOVALI K O, KIM S Y, et al. Metal organic framework-based nanostructure materials: Applications for non-lithium ion battery electrodes[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(16): 2925-2947.
- [73] QIN T, QIN L, LI J. Metal-organic framework-derived CuTe@porous carbon composites as novel cathodes for aluminum ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(6): 2853-2863.
- [74] QIN L, QIN T, ZHONG J, et al. Electrochemical performance and Cu^{2+} modification of nickel metal organic framework derived tellurides for application in aluminum ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928: 117014.
- [75] HUANG P, ZHANG S, YING H, et al. Fabrication of Fe nano-complex pillared few-layered $Ti_3C_2T_x$ MXene with enhanced rate performance for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2021, 14(4): 1218-1227.
- [76] LI Z, WANG X, ZHANG W, et al. Two-dimensional Ti_3C_2 @CTAB-Se (MXene) composite cathode material for high-performance rechargeable aluminum batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125679.
- [77] KLIMPEL M, KOVALENKO M V, KRAVCHYK K V. Advances and challenges of aluminum-sulfur batteries[J]. *Communications Chemistry*, 2022, 5(1): 77.
- [78] YANG H, YIN L, LIANG J, et al. An aluminum-sulfur battery with a fast kinetic response[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(7): 1898-1902.
- [79] ZHANG X, JIAO S, TU J, et al. Rechargeable ultrahigh-capacity tellurium-aluminum batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1918-1927.
- [80] ZHANG X, TU J, WANG M, et al. A strategy for massively suppressing the shuttle effect in rechargeable Al-Te batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(20): 4000-4009.
- [81] LI Z, LYU W, WU G, et al. Hollow nanotubes carbon@tellurium for high-performance Al-Te batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 401: 139498.
- [82] ZHANG X, WANG M, TU J, et al. Hierarchical N-doped porous carbon hosts for stabilizing tellurium in promoting Al-Te batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 3783-3785.