

Research Progress and Prospects of Cathode Materials for Aluminum Ion Batteries

Bin Tan, Ruilan Dong, HaoPeng, YueZeng, Zisheng Chao*

School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan
Email: *2010906237@qq.com

Received: Mar. 10th, 2020; accepted: Mar. 24th, 2020; published: Mar. 31st, 2020

Abstract

Rechargeable aluminum ion batteries (RIABs) are new type of electrochemical energy storage device with high-energy-density carrier, low cost and low flammability. However, the progress of rechargeable aluminum batteries is restricted by cathode materials owing to low capacity and insufficient cycling stability, which impedes the further application of rechargeable aluminum batteries. Therefore, reliable cathode materials are the key challenge of the development of RIABs. Herein, this article focuses on the research progress and related optimization methods of cathode materials for aluminum batteries in recent years. Finally, an outlook is presented to navigate the possible future work.

Keywords

Aluminium Batteries, Cathode Materials, Metal Sulfide

铝离子电池正极材料的研究进展与展望

谭斌, 冻瑞岚, 彭浩, 曾悦, 晁自胜*

长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: *2010906237@qq.com

收稿日期: 2020年3月10日; 录用日期: 2020年3月24日; 发布日期: 2020年3月31日

摘要

铝离子电池是一种以金属铝为负极, 铝基离子液体为电解质的新型电化学储能器件, 具有负极容量高, 安全性好及成本低等优点。而目前铝离子电池的发展主要受限于其正极性能, 如容量低, 循环性差等,

*通讯作者。

这限制了其进一步发展和未来的实际应用。因此寻找合适的铝离子电池正极材料，特别是性能相对突出的正极材料，是目前铝电池研究方向的重中之重。本文综述了近年来铝离子电池正极材料的研究进展和相关优化方法。最后，对未来铝离子电池正极材料的发展提出展望。

关键词

铝离子电池，正极材料，金属硫化物

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

21 世纪人类面临着能源和环境两大挑战，因此开发新一代高效清洁的可再生新能源是实现人类社会高效和可持续发展的必然要求。由于锂电池的锂资源稀缺，以及高成本和安全性等问题，因此科学家转向其它二次电池的研究。铝离子电池具有理论能量密度高(8046 mAh/cm^3)，储量广泛，成本低廉，安全可靠的特点，引起了广泛关注和研究。由于铝离子电池正极材料的比容量远低于金属铝负极材料，因此，铝离子电池的电化学性能主要受制于正极材料，正极材料的充放电性能决定铝电池的质量能量密度和体积能量密度。当前铝离子电池的正极材料主要有碳类、金属氧化物、金属硫化物及其他正极材料。目前，可以用于铝离子电池的正极材料尚存在着一些问题，如可逆性差、库伦效率低、容量低、衰减严重及循环寿命有限等。上述问题的存在导致了迄今尚未出现实用化的高能量密度铝离子电池。因此，研发性能优异的新型铝离子电池正极材料具有重要的现实意义[1] [2] [3]。本文首先综述了不同材料作为铝离子电池正极材料的电化学性能，然后提出金属硫化物及其复合材料作为一种很有前途的正极材料，并详细介绍了它的制备方法。

2. 铝离子电池研究现状

早在 1972 年，首次报道了以碳正极用作气体扩散电极和反应界面，熔融盐作为电解液的 Al/Cl_2 电池 [4]。2011 年 N. Jayaprakash 等人首次以五氧化二钒为正极材料证实室温铝二次电池的可行性[5]。目前为止，由于缺乏实用和高比容量的正极材料，三价的铝离子电池发展受到了阻碍，存在很多固有问题，例如没有稳定的放电平台，很小的放电电压($<0.55 \text{ V}$)，可逆性差，库伦效率低下，不稳定且底下的放电容量，几个循环后急速衰减，循环寿命有限。而且由于电化学过程中半径较大的离子脱嵌，导致正极材料出现结构破坏和体积膨胀的问题[6]。因此寻找合适的铝离子电池正极材料，特别是性能相对突出的正极材料，是目前铝离子电池研究方向的重中之重。目前研究热点材料为过渡金属氧化物、硫化物和碳材料等。

2.1. 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物(TMO)可以用作可充电电池的正极材料，因为它们在充放电循环期间能够提供足够的空间用于嵌入/脱出。归功于这些材料具有高比表面积和短的固态扩散路径的性质，2010 年，Jayaprakash 等人报导了将 Al^{3+} 可逆插入到 V_2O_5 纳米线正极中，并将这种电池系统称为可充电铝离子电池(RAIB)。如图 1 所示，电池的工作电压较低，放电平台在 0.55V 以下，循环寿命较短(仅 20 个循环)。但是 Al^{3+} 离子液体/ V_2O_5 模型描绘了一种新型的可充电电池系统，更有 442 mAh/g 的高预期容量(以 V_2O_5 质量为标准进行

计算), 这大大地激发了研究者对铝离子电池的研究热情[7]。后来, Reed 和 Menke 对上述结果提出了质疑, 指出容量是由不锈钢集电器的腐蚀反应产生的, 而 V_2O_5 在这类系统中不具备电化学活性。后续研究者用非活性泡沫镍/铜代替铁作为集流体后, 相继显示了 V_2O_5 在铝离子电池体系中的电化学活性, 这无疑给后来者提供了很多借鉴[8]。

钒系氧化物的种类繁多, Jiao 等人以草酸和五氧化二钒为原料, 通过低温水热反应, 制备了二氧化钒纳米棒, 将其用作铝离子电池正极材料时, 放电电压平台为 0.55 V 左右, 在 50 mA/g 的电流密度下, 首次放电比容量为 165 mAh/g, 相当于有效嵌入了 0.17 个 Al^{3+} , 容量衰减比较严重, 循环 100 圈后, 比容量仅为 116 mAh/g。为了活性物质和集流体的一体化设计, Amine 等人在水热反应的过程中, 引入泡沫镍作为基底, 使得活性物质五氧化二钒负载在三维网状结构的泡沫镍骨架上, 切片之后便可以用作正极。接着, 他们还比较了使用了 PVDF 和 PTFE 粘结剂的 V_2O_5 正极材料的电化学性能, 发现无粘结剂的正极材料的电池容量要高得多。直接将活性物质长在集流体上, 还能够增强两者之间的电接触, 降低界面电阻, 为 Al^{3+} 离子提供了快速的扩散路径[9]。由于过渡金属的价态变化多, 稳定性能好, 可以作为多价铝离子电池的实用正极材料。其中 V_2O_5 和 VO_2 具有较高的容量, 但是循环寿命短, 库伦效率低, 开路电压低。与单价锂不同, 铝离子电池引起的强库伦效应使得离子在正极材料的晶体结构中嵌入和脱出过程, 变得非常具有挑战性。因此过渡金属氧化物, 可能并不是理想的铝离子电池正极材料[10] [11]。

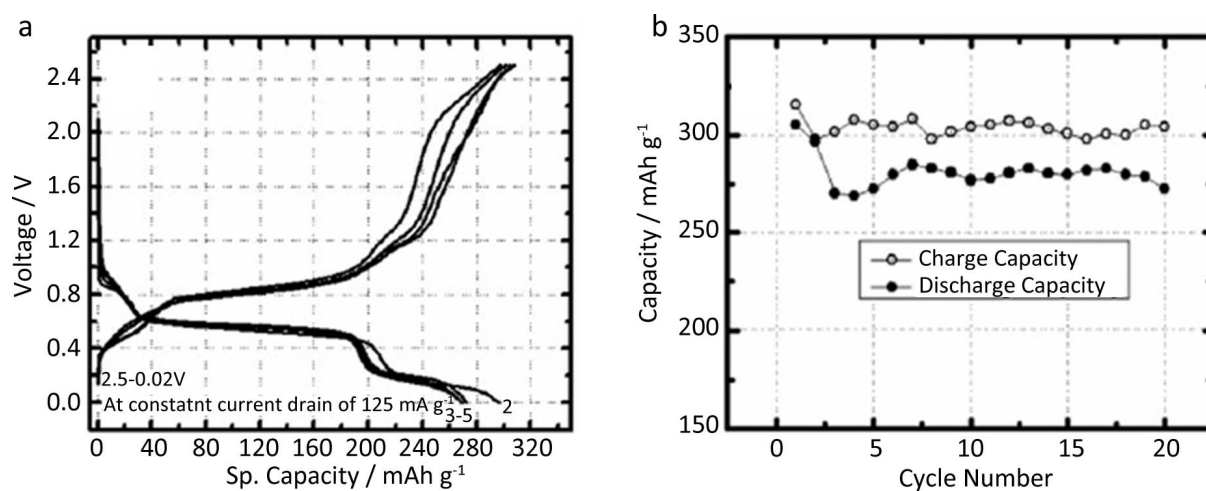


Figure 1. (a) voltage vs. sp. capacity and (b) cycle lifeplot of Al-ion battery containing aluminium anode, V_2O_5 nano-wire cathode in ionic liquid

图 1. (a) Al/ V_2O_5 电池的恒电流充放电曲线, 和(b)相关的长循环曲线

2.2. 碳材料

碳材料同时具备优异的导电能力以及良好的机械性能, 并且拥有较为成熟的技术对其进行改性处理, 从而能够在保持导电能力和机械性能的情况下, 得到大量的孔洞, 进而获得高比表面积, 这些良好的特性使得碳材料可以作为铝离子电池可行的正极材料。

碳正极材料在铝离子电池中, 具有循环稳定性好, 充放电倍率高, 放电电压高等特性。天然石墨表现出良好的容量, 但是循环寿命低, 平均电压低。商用碳毡, 虽然能够达到较高的工作电压但是会发生结构分解、体积膨胀和自放电的现象。虽然在碱性熔融盐的环境下, 表现出良好的电化学性能, 但是, 过高的温度抑制了其实用性[6]。浙江大学高超教授团队以富有特色的石墨烯气凝胶作为铝电池正极材料, 构建了高性能铝-石墨烯电池。所得石墨烯正极材料比容量达到 100 mAh/g, 中值输出电压 1.95 V, 循

环 25,000 次后仍可保持 97% 的容量。同时,其倍率性能优异,在没有降低比容量的条件下,可承受 50 A/g 的充电电流密度,即 7.2 s 内充满电。该电池可以在零下 -40°C 到 120°C 的环境中工作,既耐高温,又抗严寒。由于铝离子电池具备以上几点优良性能,以其用作电池负极材料时,目前没有其它电池体系可以与之媲美[12]。总体而言,碳材料作为铝电池正极,表现出极好的循环稳定性和倍率性能以及相对较高的功率密度。但是缺点是偏低的能量密度,大约只有 60~120 mAh/g。

2.3. 硫化物

基于硫化物的正极材料具备很高的理论容量和良好的导电性,也是铝离子电池正极材料的研究方向之一。2016 年, Wang 等以纳米级硫化铜(CuS)微球为正极材料,室温离子液体为电解质, $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ 为电解质,构筑了具有微球电极的铝离子电池。平均放电电压达 1.0 V,在 20 mA/g 下的可逆比容量约为 90 mAh/g,100 次循环后具有接近 100% 库仑效率的良好循环性。这种显著的电化学性能归因于正极材料的纳米结构促进了电子和离子转移,特别是有利于对于大尺寸的氯铝酸盐离子嵌入和脱出。因此,可以尝试通过增强过渡金属硫化物的导电性,既能增强铝离子电池的放电比容量,又能提高其循环性能[13]。

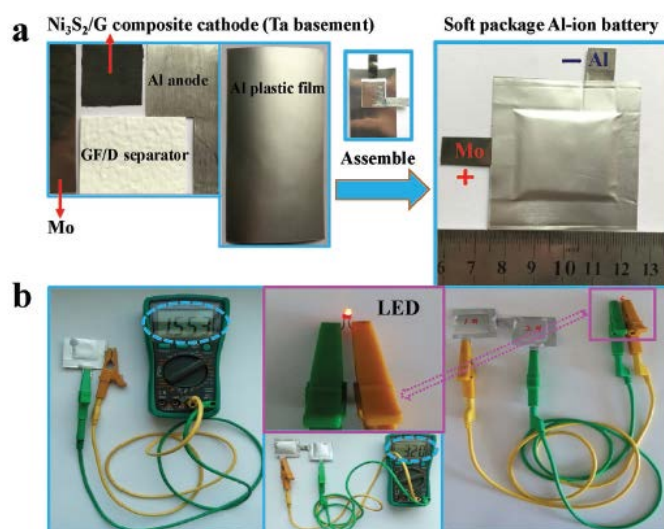


Figure 2. (a) The assembly schematic diagram of soft package aluminum ion battery. (b) The voltage measurements of the aluminum-ion batteries and the batteries can turn on a red LED lamp

图 2. (a) 软包装铝离子电池的组装示意图, (b) 铝离子电池和电池的电压测量可以打开红色 LED 灯

接着,该课题组以 Ni_3S_2 和石墨烯复合材料为正极材料、高纯铝箔为负极、 $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ (1-乙基-3-甲基咪唑氯化物)离子液体为电解质,构建了软包铝离子电池,如图 2 所示。在 0.1~2.0 V 电压范围内对电池进行了恒流充放电测量。当电流密度为 100 mA/g 时,达到 350 mAh/g 的初始放电比容量,100 次循环后,放电容量保持在 60 mAh/g 以上,库仑效率为 99%。电流密度为 200 mA/g 时,初始充电和放电容量分别为 300 和 235 mAh/g。该电池具有较高放电电压平台(1.0 V vs $\text{Al}/\text{AlCl}_4^-$) [14]。

综上,相比于其他材料,金属硫化物作为铝电池正极材料,不仅在放电比容量上有较大提升,而且在循环过程中结构也几乎得以稳定保持,有利于其性能稳定和长循环性能的提升。有效地避免了层状过渡金属硫化物在充放电过程中体积变化带来的对电极结构的破坏。这种特殊结构的复合材料在铝电池中有非常好的应用前景[15] [16]。

3. 硫化物的制备

目前来说, 硫化物的制备主要有水热法, 化学气相沉积法, 液相剥离法。

水热法: 水热法是利用在高温高压的水溶液或者水与有机物的混合物为溶剂, 使那些原本在常温大气条件下不溶或难溶的物质溶解, 溶剂处于临界或超临界状态, 反应活性提高, 加快反应的进行速度, 使化学反应得以进行生成产物。它最早是在 19 世纪初, 科学研究者首先提出水热合成理论, 既而被应用于功能材料的合成研究。采用水热法合成纳米材料, 合成的纳米材料具有纯度高, 分散性好, 晶形好可控制, 材料晶体具有晶面, 内部缺陷少等优点。此外, 该方法所需实验设备简单, 步骤简单、所需条件相对温和、污染小、绿色环保, 实验成本低廉, 一般不需要高温热处理就能得到结晶产物, 易实现批量工业化生产[17]。但无法控制其制成薄膜的厚度以及其产物较少。

金属有机化学气相沉积(MOCVD): 目前初步用于制备金属硫化物。这种方法不仅可以大量制备均匀的金属硫化物的薄膜, 同时还可以精确控制金属硫化物前驱体的量从而调控薄膜的组分和形貌[17]。化学气相沉积法在制备二维金属硫化物材料有着尺寸、层数可控, 材料结晶质量高等方面的优势, 是合成二维金属硫化物材料及电子器件应用领域的最佳合成方法。目前, 化学气相沉积法已经被广泛地应用在制备金属硫化物材料中, 但是这种方法的生长机理还不明确, 实验参数如温度, 反应时间、衬底种类及反应物对金属硫化物的制备的影响有待进一步研究[18]。

液相剥离法: 2012 年, Coleman W 等人将 N-甲基-2-吡咯烷酮加到硫化物粉末中, 经过超声、离心、干燥后制备硫化物薄层。液相剥离法就是将金属硫化物加入与其表面能相近的溶液(聚乙烯吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、异丙醇、二甲基亚砷等)中, 通过超声将单层硫化物从体相中剥离下来的方法。如 Coleman 等人将 MoS_2 粉末置于添加表面活性剂的水溶液中, 经超声、静置、离心、干燥后制备出单层 MoS_2 。液相剥离法操作简单, 不受环境影响适合大量制备样品, 但剥离效率低且制备的样品纯度比较低[19]。

4. 展望

构建以纳米薄片为结构单元的三维多级微纳复合结构正极材料。材料的微观结构对电化学性能影响很大, 如纳米薄片电极材料具有高的比表面积, 可增大与电解液的接触界面[20]; 缩短离子脱嵌的深度和行程, 减小大电流充放电时电极极化程度。通过在纳米炭材料(石墨烯、碳纳米管、碳纤维等)表面原位合成纳米过渡金属硫化物, 利用纳米炭材料的良好导电性能对金属硫化物膨胀和重新团聚的延缓作用, 可大幅改善过渡金属硫化物的铝离子电池正极循环性能, 是未来金属硫化物正极材料的发展方向。

参考文献

- [1] Wu, F., Yang, H., Bai, Y. and Wu, C. (2019) Paving the Path toward Reliable Cathode Materials for Aluminum-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **31**, e1806510. <https://doi.org/10.1002/adma.201806510>
- [2] Yang, H., Li, H., Li, J., Sun, Z., He, K., Cheng, H.M. and Li, F. (2019) The Rechargeable Aluminum Battery: Opportunities and Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 11978-11996. <https://doi.org/10.1002/anie.201814031>
- [3] Elia, G.A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., Peters, W., Drillet, J.F., Passerini, S. and Hahn, R. (2016) An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced Materials*, **28**, 7564-7579. <https://doi.org/10.1002/adma.201601357>
- [4] Holleck, G.L. (1972) The Reduction of Chlorine on Carbon in $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ Melts. *Journal of the Electrochemical Society*, **119**, 1158.
- [5] Jayaprakash, N., Das, S.K. and Archer, L.A. (2011) The Rechargeable Aluminum-Ion Battery. *Chemical Communications*, **47**, 12610-12612. <https://doi.org/10.1039/c1cc15779e>
- [6] 彭鹏. 铝离子电池正极碳材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

- [7] Jayaprakash, N., Das, S.K. and Archer, L.A. (2011) The Rechargeable Aluminum-Ion Battery. *Chemical Communications*, **47**, 12610-12612. <https://doi.org/10.1039/c1cc15779e>
- [8] Reed, L.D., Menke, E. (2013) The Roles of V_2O_5 and Stainless Steel in Rechargeable Al-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **160**, A915-A917. <https://doi.org/10.1149/2.114306jes>
- [9] Huali, W., Ying, B., Shi, C., Xiangyi, L., Chuan, W., Feng, W., Jun, L. and Khalil, A. (2015) Binder-Free V_2O_5 Cathode for Greener Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 80-84. <https://doi.org/10.1021/am508001h>
- [10] 吴汉杰. 铝离子电池正极材料的电化学特性研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(6): 190-193.
- [11] 吴汉杰. 铝离子电池离子液体电解液的电化学特性研究[J]. 电源技术, 2018, 42(11): 1651-1653.
- [12] Chen, H., Xu, H., Wang, S., Huang, T., Xi, J., Cai, S., Guo, F., Xu, Z., Gao, W. and Gao, C. (2017) Ultrafast All-Climate Aluminum-Graphene Battery with Quarter-Million Cycle Life. *Science Advances*, **3**, eaao7233. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao7233>
- [13] Wang, S., Jiao, S., Wang, J., Chen, H.S., Tian, D., Lei, H. and Fang, D.N. (2017) High-Performance Aluminum-Ion Battery with $CuS@C$ Microsphere Composite Cathode. *ACS Nano*, **11**, 469-477. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b06446>
- [14] Wang, S., Yu, Z., Tu, J., Wang, J., Tian, D., Liu, Y. and Jiao, S. (2016) A Novel Aluminum-Ion Battery: $Al/AlCl_3-[EMIm]Cl/Ni_3S_2@Graphene$. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1600137. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600137>
- [15] 曹仕秀, 刘天模. 二硫化钨(WS_2)纳米材料的水热合成与光吸收性能研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [16] 陈皓. 高性能铝-石墨烯电池材料研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [17] 郭鹏, 闫文盛. 化学气相沉积制备二维过渡金属硫属化合物及其合金和异质结[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [18] 张弘, 李镇江. 新型铝锂离子电池正极材料 MoS_2 的制备及其电化学性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(4): 47-52.
- [19] 巩哲, 何大伟. 化学气相沉积法制备大面积、高结晶质量二硫化钨的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [20] 刘玉平, 李彦光. 二次化学电池家族的新成员-铝离子电池[J]. 科学通报, 2015, 60(18): 1723-1724.