第 48 卷第 7 期
2020 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 7
July，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.07.20200040

综 合 评 述

非水系铝离子电池硫族及其化合物正极材料研究进展

王怀志，张 昊，胡正强，赵忠晨，李洪森

(青岛大学物理科学学院，海洋观测与宽带通信技术协同创新中心，山东 青岛 266071)

摘 要：硫族及其化合物由于具有较低的电负性、较高的比容量，成为非常有发展潜力的铝离子电池正极材料。从硫族及其化合物正极材料的电化学储能机制方面出发，介绍了其与电化学性能之间的关系，阐明了硫族及其化合物正极材料存在的主要问题，归纳了研究工作者们的主要改性优化思路，最后对硫族及其化合物正极材料未来发展方向进行了展望。

关键词：硫族及其化合物；新型储能器件；非水体系；铝离子电池
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1045–10
网络出版时间：2020–04–13

Development on Chalcogens and Their Compounds Cathode Materials for Non-Aqueous Aluminum Ion Batteries

WANG Huaizhi, *ZHANG Hao*, *HU Zhengqiang*, *ZHAO Zhongchen*, *LI Hongsen*
(College of Physics, Center for Marine Observation and Communications, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: Chalcogens and their compounds cathode materials become promising electrode materials for non-aqueous aluminum ion batteries (AIBs) due to their low electronegativity and high specific capacities. A relationship between electrochemical reaction mechanism and electrochemical performance of chalcogens and their compounds was represented. The main problems were discussed and the modification and optimization were summarized. In addition, the future development of chalcogens and their compounds cathode materials was also prospected.

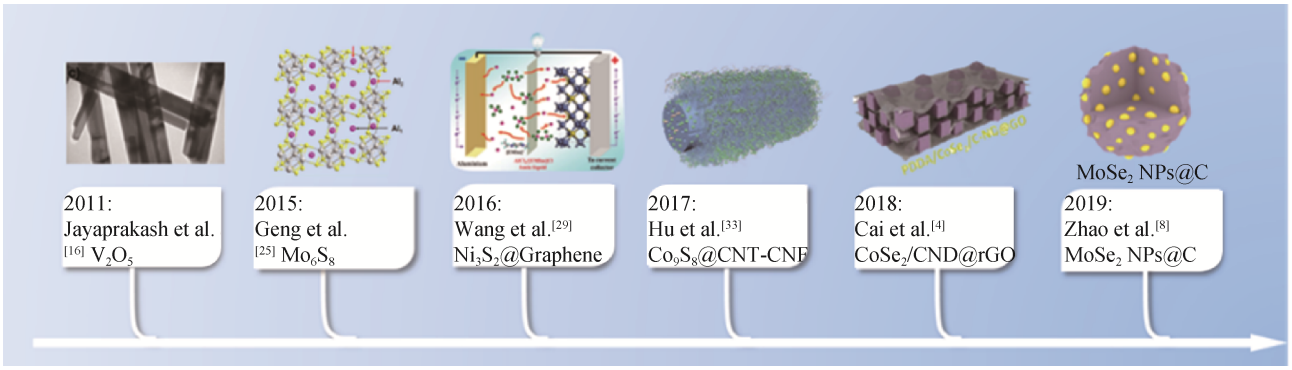
Keywords: chalcogens and their compounds; new type energy storage device; non-aqueous systems; aluminum-ion batteries

非水系铝离子电池作为一种新型能量存储器件，凭借丰富的金属铝资源以及金属铝在参与电化学反应的过程中高效率的 3 电子转移等诸多优势，使得铝离子电池逐渐成为能源领域的研究热点[1–3]。与传统的锂离子电池储能机理不同，多种类型离子，如铝离子(Al^{3+})、聚阴离子($AlCl_4^-$)和聚阳离子($AlCl_2^+$)等，均可作为铝离子电池在充放电过程中的电荷载体。然而，由于铝的标准电极电位(–1.676 V *vs*.标准氢电极)远高于其他碱金属，导致同样结构类型的电极材料在铝离子电池中的能量密度较低[4]，因此在实际应用的过程中铝离子电池受到了很大的限制。自铝离子电池诞生以来，不同种类的材料已经被应用于非水系铝离子电池，如碳基材料[5]、导电聚合物[6]、氯化物[7]、普鲁士蓝类配合物[8]等，然而其电化学性能需进一步提升，因此探索新的材料至关重要。硫族及其化合物正极材料由于具有种类繁多、资源丰富等优势被广泛应用于其他碱金属离子电池，如锂离子电池、钠离子电池等，并展现出了较好的电化学性能[9]。因此，硫族及其化合物材料包括过渡金属硫族化合物[10–11]和硫族单质[12–13]等，在近年来被开发研究应用于铝离子存储，并构建了一系列非水系铝离子电池。不仅如此，针对不同的硫族及其化合物正极材料，国内外科研工作者还对

收稿日期：2020–01–19。　修订日期：2020–02–14。
基金项目：国家自然科学基金(51804173)；山东省自然科学基金(ZR2018BB030)；青岛市科技攻关项目(18-2-2-22-jch)。
第一作者：王怀志(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：李洪森(1988—)，男，博士，教授。

Recevied date: 2020–01–19.　**Revised date:** 2020–02–14.
First author: WANG Huaizhi (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 2019025163@qdu.edu.cn
Correspondent author: LI Hongsen (1988–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hsli@qdu.edu.cn

其进行了结构设计和优化改性，使得铝离子电池展现出极大的潜在应用前景。从存储机制出发，综述了不同反应机制的硫族及其化合物正极材料在非水系铝离子电池中的发展现状，归纳了其发展史，如图 1 所示。同时展望了其未来的发展前景和面临的挑战，并提出了可能的解决方案。



CNT is carbon nanotube; CNF is carbon nanofiber; CND is carbon nanodice; rGO is reduced graphene oxide; NPs is nanoparticles.

图 1 非水系铝离子电池硫族及其化合物正极材料发展时间线

Fig. 1 Timeline of the development of chalcogens and their compounds cathode materials for non-aqueous aluminum ion batteries

1 基于嵌入脱出机制的硫族及其化合物正极材料

1.1 聚阴离子($AlCl_4^-$)的嵌入脱出

目前，金属硫族化合物已被证实在铝离子电池体系可作为聚阴离子($AlCl_4^-$)嵌脱的电极材料，其充放电过程中的嵌脱反应如式(1)~式(2)所示：

$$M + nAlCl_4^- - ne^- \leftrightarrow M[AlCl_4]_n \quad (1)$$

$$4Al_2Cl_7^- + 3e^- \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^- \quad (2)$$

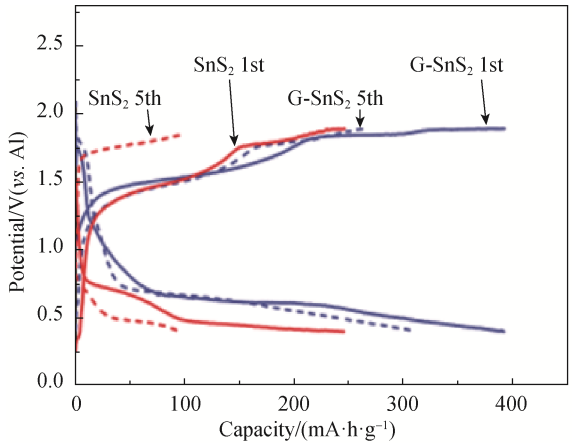
其中：M 指的是正极材料；n 指的是脱嵌阴离子($AlCl_4^-$)数。

迄今为止，基于该机制的金属硫族化合物正极材料的报道相对较少，主要是由于 $AlCl_4^-$离子半径较大，在大部分金属硫族化合物晶格间嵌入时存在较大的阻力，导致嵌入的数量减少，且从晶格中脱出较为困难。其次是聚阴离子携带的电荷量较少，电荷转移效率低且放电比容量受限。

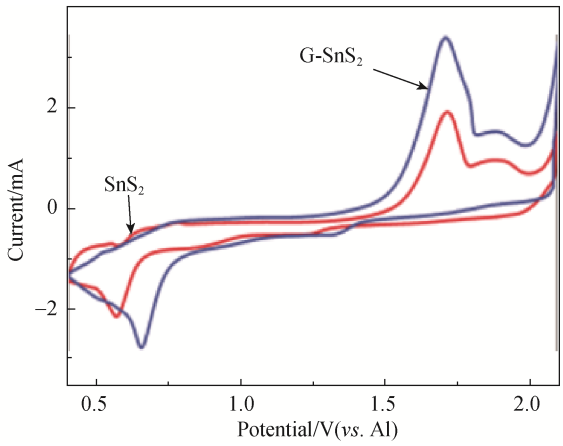
针对以上问题，研究人员全面探索材料嵌脱动力学与铝离子电池性能间的关系，着力设计能够承受较大尺寸 $AlCl_4^-$可逆嵌脱的高性能电极材料。过渡金属二硫化物具有与石墨类似的层状结构，每 1 层由三明治结构的 3 原子分子层组成，层与层之间以弱的 Van der Waals 力相连，其较大的层间距尤其适用于体积较大的离子脱嵌。Hu 等[14]首次报道了一种石墨烯支撑的 SnS_2 (G–SnS_2)层状材料。该材料层间距为 0.589 nm，大于 $AlCl_4^-$离子半径 0.528 nm，通过非原位 X 射线衍射(XRD)以及透射电子显微镜(TEM)等技术证实 $AlCl_4^-$离子易于在 SnS_2 中实现可逆嵌脱。此外，将 SnS_2 分布在还原氧化石墨烯(rGO)上可以提高材料表面积，同时为实现 $AlCl_4^-$嵌入脱出提供丰富活性位点。电化学测试表明，所组装的 G-SnS_2//Al 电池倍率性能优异，在 0.1 A/g 下具有 392 mA·h/g 的高比容量，而且在 1.0 A/g 下比容量仍可达到 112 mA·h/g。由于 SnS_2 较大的层间距，G-SnS_2 和 SnS_2 电极具有较为明显的氧化还原平台(图 2a)，分别为 1.65 和 0.65 V，与图 2b 所示的循环伏安曲线(CV)氧化还原峰相吻合。与石墨烯的复合赋予材料较高的结构稳定性，在 200 mA/g 的电流密度下循环 100 次后，电池的比容量仍维持在 70 mA·h/g，Coulomb 效率在 90%以上(图 2c)。

除此之外，具有特殊结构的一维材料也备受青睐。Jiang 等[11]首次将一维 $Cu_{2-x}Se$ 纳米棒应用于铝离子电池，$Cu_{2-x}Se$ 具有面心立方结构，Se 占据中心位置，而 Cu 分布在四周且具有较高的迁移率。独特的晶体结构使 $Cu_{2-x}Se$ 具有很高的电导率，同时由于晶胞体积较大可以更适合 $AlCl_4^-$的嵌入脱出。此外一维的结构增加了电极材料与电解液的接触面积、缓冲在充放电过程中的体积变化，使得 $Cu_{2-x}Se$ 材料展现出较高的放电比容量以及出色的循环稳定性。在 50 mA/g 的电流密度下，初始充电/放电比容量分别为 277 和 260 mA·h/g，Coulomb 效率为 93.9%。即使在 200 mA/g 的电流密度下，$Cu_{2-x}Se$ 电极在 100 次可逆循环后，仍具有超过 100 mA·h/g 的放电比容量。此外，研究人员还对 $Cu_{2-x}Se$//Al 电池的电化学行为进行了深入的研究。通过 X 射线光电子能谱(XPS)，可以确定在充放电过程中发生聚阴

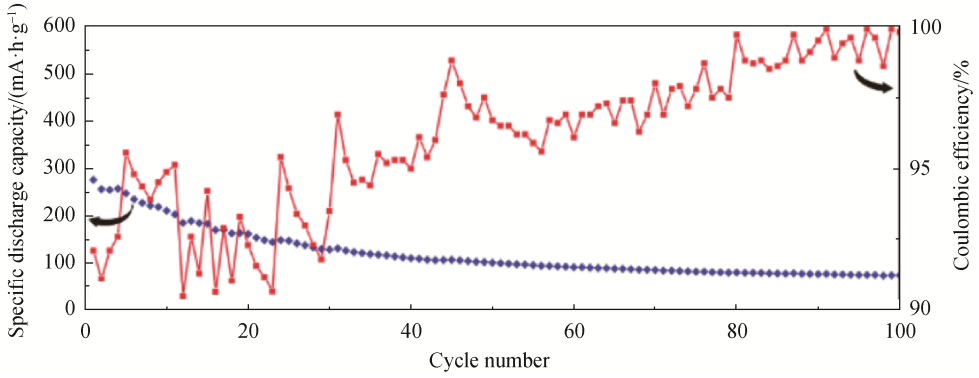
离子$AlCl_4^-$的嵌入脱出；通过对经过 200 次循环后的 $Cu_{2-x}Se$ 进行 XRD 测试，可以得出在电化学反应中，$AlCl_4^-$主要嵌入通道是立方相结构 $Cu_{2-x}Se$ 的(200)晶面。Tu 等[15]通过一步水热法合成了一种有序的一维 WO_{3-x} 纳米棒，探索不同氧空位率 WO_{3-x} 纳米棒的形成机理，同时对该材料在铝离子电池中的反应机制进行了深入研究，用一系列非原位测试证实 $AlCl_4^-$离子在 WO_{3-x} 纳米棒层间能够进行可逆嵌脱。由于 WO_3 具有多重氧化态，故而在还原性气体中进行简单热处理易于形成 WO_3 纳米棒表面的氧空位。电化学测试表明，随着还原时间的增加，WO_{3-x} 纳米棒表面的氧空位增多，放电比容量也相应提高。同时 WO_{3-x} 纳米棒表面高度集中的氧空位导致了更高的放电平台和能量密度。WO_{3-x} 作为铝离子电池正极材料还需要进一步的研究，主要是由于其放电平台不明显，且随着反应的进行逐渐衰弱，存在放电比容量较低以及循环稳定性较差的劣势，该材料在 0.1 A/g 的电流密度下，首次比容量最高为 118.9 mA·h/g，循环 100 次后衰减至 64.7 mA·h/g。该工作探索了氧空位对 WO_{3-x} 材料的影响，对之后过渡金属氧化物类正极材料的研究提供了理论基础。



(a) Charge/discharge curves of aluminum-ion cells at 100 mA·g^{-1}



(b) CV curves of the G-SnS_2 and SnS_2 electrodes at a scan rate of 0.5 mV·s^{-1}



(c) Specific discharge capacity and Coulombic efficiency *versus* cycle number with G-SnS_2 electrode for AIBs at a specific current of 200 mA·g^{-1}

图 2　G-SnS_2 和 SnS_2 电极组装的铝离子电池的电化学性能[14]

Fig. 2　Electrochemical performance of aluminum ion batteries (AIBs) assembled with the reduced graphene oxide (G)-SnS_2 and SnS_2 electrodes[14]

目前来看，以 $AlCl_4^-$作为嵌入脱嵌离子的材料并不适合设计并发展高能量密度的铝离子电池。原因如下：1) 单价电化学反应使铝离子电池自身多电子转移的优势无法体现，导致目前大多数报道的该类型电极材料能量密度普遍偏低；2) $AlCl_4^-$尺寸较大，在嵌入脱出过程中会使电极材料产生严重的体积变化，致使电池能量密度的不可逆衰减。因此为解决此类问题，在设计具有较大层间距和稳定结构的过渡金属硫、硒化合物类正极材料方面需要投入更多精力。

1.2　铝离子(Al^{3+})的嵌入脱出

除了 $AlCl_4^-$之外，Al^{3+}也可以作为载流子实现在电极材料中的嵌入脱出。基于 Al^{3+}嵌脱机制的过渡金属硫族化合物研究较多，其具体的正负极嵌脱反

应如式(3)~式(4)所示：

$$M+(4/3n)Al_2Cl_7^-+ne^-\leftrightarrow Al_{n/3}(M)+(7/3n)AlCl_4^- \quad (3)$$

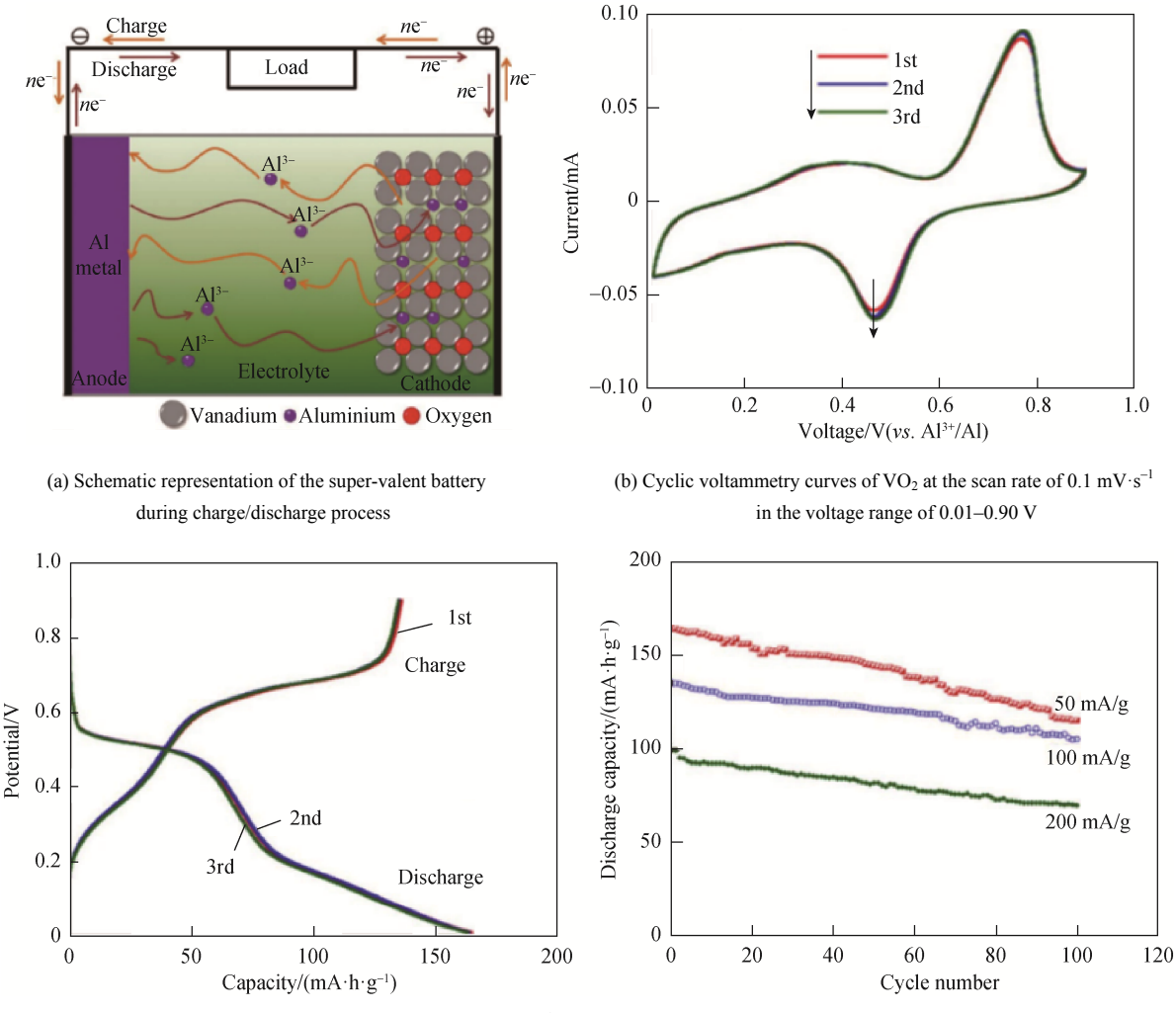
$$Al+7AlCl_4^--3e^-\leftrightarrow 4Al_2Cl_7^- \quad (4)$$

要实现 Al^{3+}的插层，首先要打破 $AlCl_4^-$中的 4 个 Al—Cl 极性键以形成孤立的 Al^{3+}离子[9]。而具有极性键的过渡金属硫族化合物比较容易实现铝离子的嵌入脱出，因此也被广泛应用于铝离子存储。

1.2.1 过渡金属氧化物 过渡金属氧化物中，钒氧化物及钒酸盐是 Al^{3+}嵌脱的典型性材料，包括 V_2O_5[16–18]、VO_2[19]、AlV_3O_9[20]、$Mo_{2.5+y}VO_{9+z}$[21]、Li_3VO_4[22]等；Jayaprakash 等[16]首次将 V_2O_5 纳米线作为铝离子电池正极材料，并研究其可逆存储 Al^{3+}机制及电化学性能。结果表明，V_2O_5 纳米线在铝离子电池中的电化学反应式为：

$$Al+V_2O_5\leftrightarrow AlV_2O_5 \quad (5)$$

V_2O_5 纳米线具有 0.6 V 的放电平台和 0.8 V 的充电平台，当电流密度为 125 mA/g 时，经过 20 次循环后，其可逆容量保持在 73 mA·h/g。除了 V_2O_5，Wang 等[19]报道了一种 VO_2 正极材料。通过第一性原理计算，从理论上研究了铝离子电池中 VO_2 材料在工作过程中的晶格结构变化和嵌入脱出机理。通过计算发现 Al^{3+}可以占据 V—O 隧道的间隔，并且形成能随着铝离子嵌入数量的增多而向更负变化，表明该反应理论是可行的；而对铝离子嵌入到 $V_{16}O_{32}$ 进行计算，形成能是正值，说明该反应不可进行。从图 3a 可见，伴随着充放电的进行，Al^{3+}可实现在正负极间的可逆嵌脱，图 3b 是该电池在 0.01~0.90 V 下的 CV 曲线。从图 3b 可见，氧化还原峰极其明显且电位分别在 0.47 和 0.76 V，图 3b 中前 3 圈的 CV 基本重合，说明电化学反应稳定且可逆性高。图 3c 是相应的充放电曲线，其充放电平台在



(a) Schematic representation of the super-valent battery during charge/discharge process

(b) Cyclic voltammetry curves of VO_2 at the scan rate of 0.1 mV·s^{-1} in the voltage range of 0.01–0.90 V

(c) Initial three charge/discharge curves at the current density of 50 mA·g^{-1}

(d) Cycling performances under different current densities over 100 cycles

图 3 铝离子电池正极材料 VO_2 的电化学性能[19]

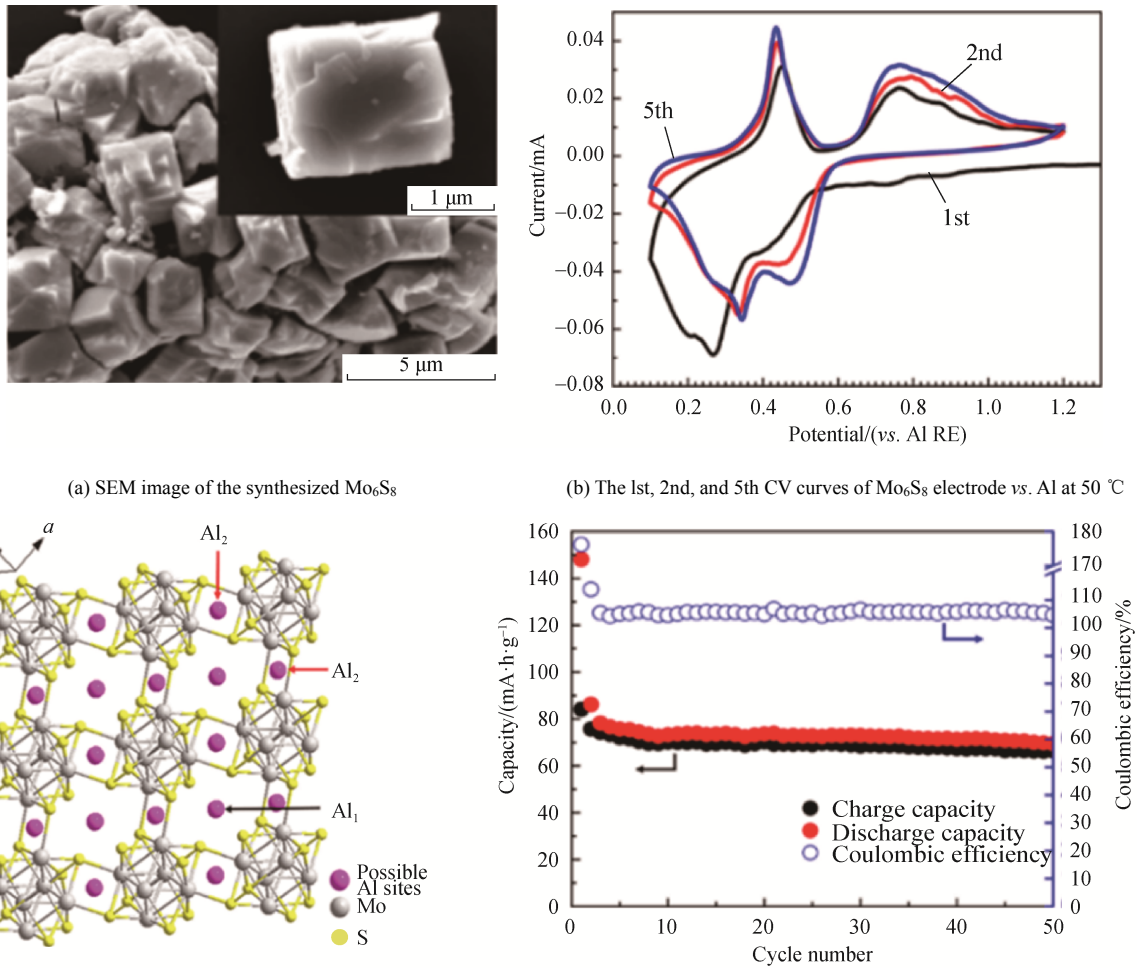
Fig. 3 Electrochemical properties of AIBs assembled with VO_2 cathode materials[19]

0.5 和 0.7 V 左右，与 CV 氧化还原峰吻合性较好。由图 3d 可见，当电流密度为 50 mA/g 时，循环 100 次后，电池仍能保持 116 mA·h/g 的比容量。

目前，关于过渡金属氧化物的报道主要集中于钒基氧化物，其他过渡金属氧化物的报道较少。主要是因为 Al^{3+}的表面电荷密度较大，携带电荷量较大，使得离子与晶格间产生较强的 Coulomb 相互作用，阻碍了铝离子在晶格中的扩散(多价离子在氧化物晶体结构中输运的能量壁垒很高)。因此，需要合成弱 Coulomb 相互作用或特殊结构的过渡金属氧化物，才有望作为基于 Al^{3+}嵌脱的铝离子电池正极材料。Liu 等[23]报道了一种由纳米颗粒组成的棒状 Co_3O_4 材料，该材料独特的微观结构可以有效促进正极材料内部与电解质的接触，而且 Co^{2+}四面体和 Co^{3+}八面体通过共面的方式交错连接构成的三维骨架更有利于离子的扩散和迁移，有效地解决了 Al^{3+}不易在过渡金属氧化物材料中嵌脱的难题。此外，Nacimiento 等[24]还报道了一种层状 α-MoO_3 材料，其中，铝离子嵌脱发生在 MoO_6 八面体层间，且 MoO_6 结构稳定。由该材料组装的电池最大比容量可达 100 mA·h/g，但循环稳定性较差。

1.2.2　过渡金属硫、硒化合物　　过渡金属硫、硒化合物由于具有较低的电负性，并且具有更容易极化的阴离子骨架来进行 Al^{3+}的嵌入脱出，而成为铝离子电池很好的候选正极材料。

Geng 等[25]利用共沉淀法合成了一种 Mo_6S_8 颗粒。由图4a扫描电子显微镜(SEM)照片可以看出颗粒呈立方体型，大小在 1~2 μm 范围内。由于 Mo_6S_8 颗粒尺寸较大，使其在室温下动力学性能欠佳。由图 4b 的 CV 曲线可观察到氧化峰电位分别在 0.40 和 0.75 V，相应的还原峰电位在 0.36 和 0.50 V，表明 Mo_6S_8 与 Al^{3+}发生了 2 步电化学反应。同时，该工作通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP–OES)和非原位 XRD 等技术研究了 Al^{3+}在 Mo_6S_8 晶格中的嵌脱机制，具



(a) SEM image of the synthesized Mo_6S_8　(b) The lst, 2nd, and 5th CV curves of Mo_6S_8 electrode *vs*. Al at 50 ℃

(c) Crystal structure of Al intercalated Mo_6S_8　(d) Cycle stability of Mo_6S_8//Al cells at 12 mA·g^{-1}

RE is reference electrode.

图 4　Mo_6S_8 的结构表征及电化学性能[25]

Fig. 4　Structure characterization and electrochemical performances of Mo_6S_8[25]

体嵌脱过程如图 4c 所示。经分析指出 Al^{3+}嵌脱的良好可逆性是由于 Mo_6S_8 材料具有较大的空位。同时由图4d可见，该材料具有良好的循环稳定性，在 12 mA/g 的电流密度下，首次放电比容量为 148 mA·h/g，经第 1 次放电后比容量很快稳定下来且基本保持不变，50 次后比容量维持在 70 mA·h/g。该课题组通过研究，将首次的不可逆容量归结为铝离子和硫化物阴离子骨架之间的静电吸引，这一问题目前并未得到很好解决，因此需要对该类材料进行进一步研究。

随后，Geng 等[26]报道了一种 TiS_2 类材料。该工作对比了层状 TiS_2 以及尖晶石结构 $Cu_{0.31}Ti_2S_4$ 2 种材料。通过电化学表征发现层状 TiS_2 材料层间距较大，更有利于 Al^{3+}的可逆嵌脱。进行了恒电流间歇滴定(GITT)测试，推测主要原因在于铝离子和硫化物阴离子骨架之间存在强 Coulomb 相互作用。通过研究进一步发现，合成纳米结构材料将有效缩短离子传输路径，对材料进行阴离子掺杂可促进 Al^{3+}离子的迁移。这对后续的纳米材料设计提供了一条重要思路。Wu 等[27]首次将 VS_2 纳米片材料应用于铝离子电池，还将 VS_2 与石墨烯复合，提高材料的结构稳定性和导电性。该框架结构有利于离子的扩散和电子的快速传输，电化学性能极佳。当电流密度为 0.1 A/g 时，初始放电比容量为 186 mA·h/g，循环 50 次后无明显衰减。该工作还通过一系列的电化学表征探究了 Al^{3+}的反应机理，具体反应为：

$$VS_2 + xAl^{3+} + 3xe^- \leftrightarrow Al_xVS_2 \quad (6)$$

$$Al_2Cl_7^- - 3xe^- \leftrightarrow Al + AlCl_4^- \quad (7)$$

此外，$MoSe_2$ 也是一种典型的二维层状材料，Zhao 等[8]报道了一种纳米尺寸的 $MoSe_2$@C 复合材料应用于铝离子电池，该工作通过第一性原理计算发现铝离子嵌入 $MoSe_2$ 时，结合能为负值，证明该反应理论上可行。同时结合非原位 XRD 和 XPS 对 $MoSe_2$ 存储铝离子机制进行实验验证，发现伴随着充放电进行，Al^{3+}进行可逆地嵌入和脱出。碳层包覆 $MoSe_2$ 纳米颗粒优化了电极材料导电性和结构稳定性，使该电极材料展现出了良好的电化学性能。在 1 A/g 的电流密度下，经过 5 000 次循环其比容量可以维持在大约 150 mA·h/g。在高低温性能测试中，随着温度升高，比容量也有显著的增长，而在–10 ℃下，该材料也具有将近 62%的容量保持率。该项工作对研究层状过渡金属硫、硒化物作为铝离子电池正极材料具有很好的指导意义。

基于多价离子(Al^{3+})嵌入脱出的过渡金属硫、硒化合物理论上应具有较高的比容量，但是因为 Al^{3+}和硫化物阴离子骨架之间的强 Coulomb 相互作用导致离子在硫、硒化合物晶体结构中输运的能量势垒很高，动力学并不理想。尽管研究人员提出了诸多改进方法：通过与碳基材料或导电聚合物等高导电材料进行复合，以及设计合成具有特殊纳米结构或弱 Coulomb 相互作用的过渡金属硫、硒化合物等，但效果仍未达到预期。因此，还需要对该类材料进行优化改性以及合理的结构设计，以获得结构稳定、电化学性能优异的电极材料。

2 基于转化机制的硫族及其化合物正极材料

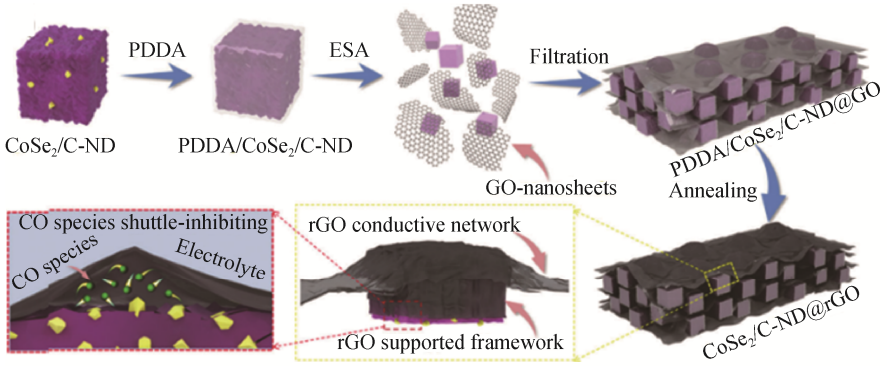
基于转化机制的铝离子电池正极材料大多会发生多电子氧化还原反应，因此有望构建高能量密度铝离子电池。但是，大部分转化类型材料，如金属氧化物和硫化物电导率较低以及反应过程中剧烈的体积变化导致结构容易坍塌，故循环稳定性受到限制。通过纳米化、形貌控制、结构修饰以及与高导电材料复合等策略可以有效增强材料的结构稳定性，进而提升其电化学性能。

2.1 硫族化合物

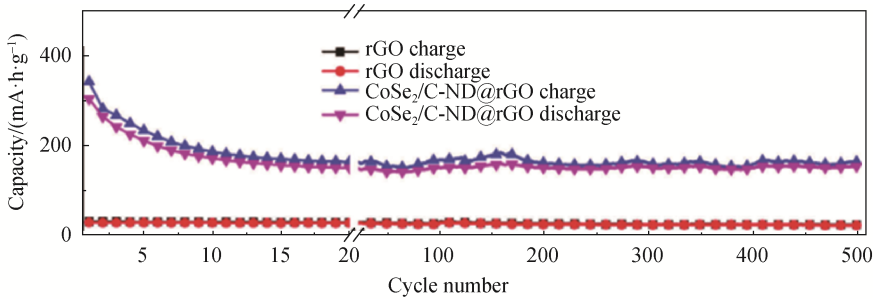
硫族化合物正极材料在电化学反应过程中会发生多个电子的转移，同时其分子量较小，因而具有其他转化材料不可比拟的优势[1]。考虑到反应过程中的结合能，应该优先选择硫、硒化合物而非氧化物[28]。关于硫族化合物作为转化型铝离子电池正极材料的研究很多，如 Ni_3S_2[29]、CuS[30]、FeS_2[31]、NiS[32]、$CoSe_2$[4]、Co_9S_8[33–34]等均被用于铝离子存储。

考虑到转化型材料容易粉化以及在充放电过程中会带来严重的结构破坏，Cai 等[4]报道了一种 $CoSe_2$ 基正极材料并对其储能机理作了深入研究。通过非原位测试方法及密度泛函理论(DFT)计算对材料的储能特性及容量衰减机理进行深入探讨。首次放电后，$CoSe_2$ 的晶格参数由初始电极的 0.587 1 nm 转变为 0.582 7 nm，这表明具有高电荷密度且尺度较小的 Al^{3+}(0.053 nm)部分取代了 Co^{2+}(0.069 nm)，该结果与 DFT 计算数据高度吻合。研究发现：$CoSe_2$ 伴随着充放电的进行会粉化脱落，造成不可逆的容量损失。利用 rGO 将 $CoSe_2$ 包覆，解决了粉化问题同时提高了材料的导电性(图 5a)。电化学测试表明：利用 rGO 改性的 $CoSe_2$ 材料组装的铝离子电池展现

出良好的循环稳定性，在 1 A/g 的电流密度下，循环 500 次后比容量维持在 143 mA·h/g (图 5b)。该项工作也为解决转化型材料结构不稳定这一问题提供了很好的思路。



(a) Schematic illustration of the synthetic strategy used to prepare $CoSe_2$/C-ND@rGO



(b) Cycling performance of $CoSe_2$/C-ND@rGO and pure rGO at 1 000 mA·g^{-1}

PDDA is poly dimethyl diallyl ammonium chloride; ESA is electrostatic self-assembly; ND is nanodice; GO is graphene oxide; rGO is reduced graphene oxide.

图 5　$CoSe_2$/C-ND@rGO 的合成示意图及电化学循环性能[4]

Fig. 5　Schematic of the synthetic process and the electrochemical cycling performance of $CoSe_2$/C-ND@rGO[4]

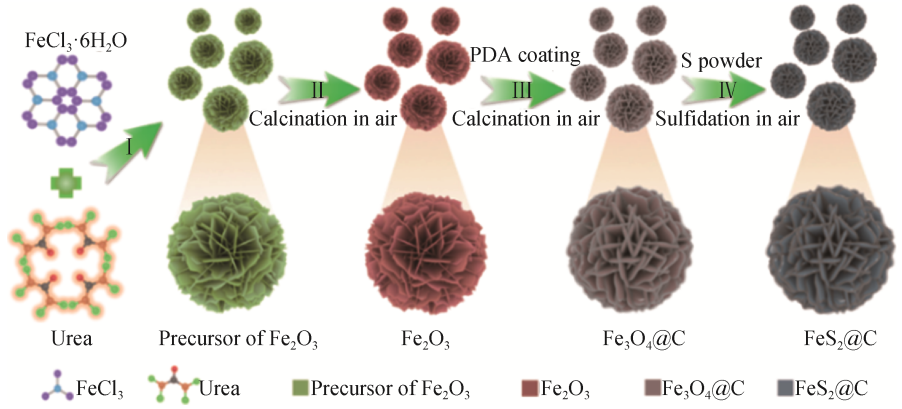
Wang 等[30]研究了一种由纳米薄片组成的 CuS@C 微球状复合材料，这种三维多级纳米结构以及和碳材料的复合有利于促进载流子及电子的传输，电化学性能也得到较大的提升。作为铝离子电池正极材料，CuS@C 电极在离子液体电解质中具有较高的比容量和循环稳定性，当电流密度为 20 mA/g 时，循环 100 次后，其可逆容量仍保持在 90 mA·h/g，Coulomb 效率接近 100%。CV 和电化学阻抗谱(EIS)表明通过与导电材料复合可以加快电荷转移，从而使反应动力学得到一定程度的优化。

Zhao 等[35]通过简单的溶剂热法与固相硫化法设计并制备了一种由超薄纳米片组成的碳包覆 FeS_2 多级结构，并将其用作正极材料组装铝离子电池，如图 6 所示。得益于其具有较大比表面积，该多级结构可确保电解质在电极材料内部的有效扩散，从而有利于载流子和电子在材料内部的高效传输。此外，二维纳米薄片表面均匀的碳包覆层可以提高材料的电导率，并对材料在充放电过程中的体积形变起到限域作用，因此，能够在很大程度上改善电池的电化学性能。电化学测试结果表明，该电池在 1 A/g 的较大电流密度下经过 1 000 次循环后比容量可以稳定在 120 mA·h/g 左右。

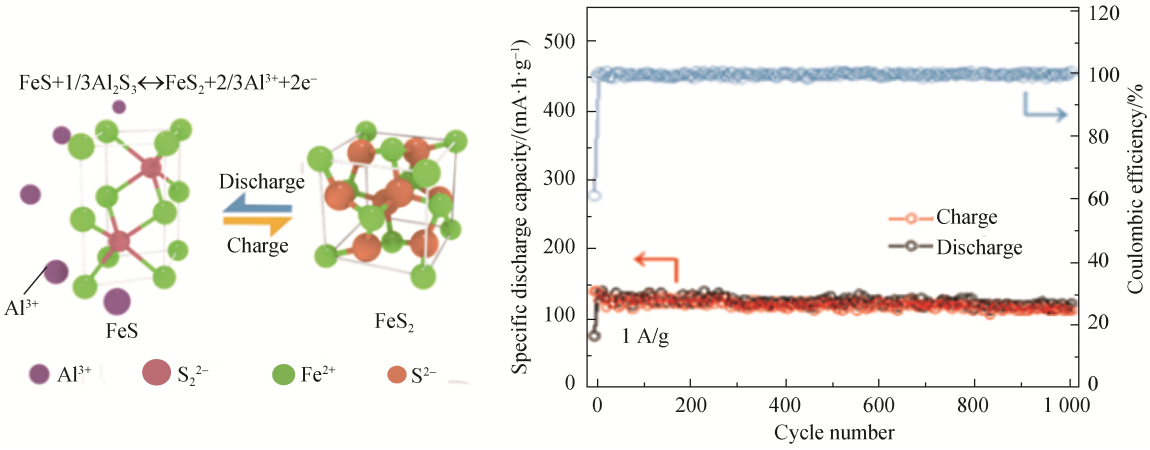
基于转化机制的硫族化合物正极材料凭借自身多电子转移的优势，有望实现制备高能量密度的铝离子电池。但电导率过低、结构坍塌剧烈导致的容量衰减过快、循环寿命过短等问题成为目前该类材料实现应用的主要障碍，对材料进行合理的纳米尺寸设计、形貌控制、结构修饰以及和其他高导电率材料复合是抑制粉化、增强电化学稳定性的有效策略。

2.2　硫族单质

与其他碱金属–硫族单质电池如锂硫(Li–S)、钠硫(Na–S)电池等类似，铝硫(Al–S)电池由于具有成本低、能量密度高等优势，极具应用潜力。早在 1993 年研究人员就开发出了水系 Al–S 电池[36–37]，但是由于水溶液体系存在一些无法解决的缺陷，自 2002 年以后，对这类电池的研究就停滞不前[38–39]。经过长时间的探索，2015 年，一种基于氯铝酸盐的非水系 Al–S 电池问世[40]。该体系可达到接近理论值的高容量，但是由于含硫的中间放电产物会溶解到电



(a) Illustration of the synthetic process of multi-layer architecture of FeS_2@C hybrids



(b) Schematic working mechanism of FeS_2@C//Al (c) Cycling performance of the assembled FeS_2@C//Al cell

PDA is polydopamine.

图 6 FeS_2@C 的合成示意图及电化学性能[35]

Fig. 6 Illustration of the synthetic process and electrochemical performances of FeS_2@C[35]

解质中，故循环 3 次后容量快速衰减，导致“穿梭效应”产生。因此，对作为正极硫嵌入基质的碳材料进行合理设计是得到高性能 Al–S 电池的关键。Gao 等[12]报道了一种基于离子液体的活性碳布/硫正极材料。该电池在循环 20 次后，放电比容量仍高达 1 000 mA·h/g。这表明硫碳复合材料的制备可大幅提高硫氧化还原反应的可逆性。此外，Gao 等[12]报道了一种可逆的非水系室温 Al–S 电池。通过将硫/Al[EMI]Cl_4 浆液分散到自支撑碳纳米纤维纸上制成正极材料，使用涂有一层薄的单壁碳纳米管的玻璃纤维作为隔膜，同时将涂覆的一侧朝向硫正极。通过性能对比，该电池的容量衰减速率远小于使用无涂层玻璃纤维隔膜组装的电池。这种巧妙的设计大大提高了 Al–S 电池的循环性能。此外，Te 相对于其他硫族单质具有更高的电子导电率，Zhang 等[41]利用 Te 纳米线材料构建 Al–Te 电池，利用修饰之后的还原氧化石墨烯和纳米碳管用作隔膜来解决 Te 在充放电过程中的穿梭效应所导致的容量衰减问题。从循环寿命测试结果来看，该电池体系比容量可以经过 100 次循环之后稳定维持在 400 mA·h/g。

铝–硫族单质电池具有质量轻、多电子转移等优势，但目前尚处于起步阶段，其反应机理亟待进一步探索，尤其需注意避免充放电过程中多硫化合物的溶解[1, 40]。通过吸取开发 Li–S 电池、Na–S 电池等的经验分别对正极材料和电解质进行优化和改性[1,42]，有望解决上述问题，以提高铝–硫族单质电池的电化学性能。

3 总结与展望

经过多年的研究和开发，非水系铝离子电池逐步得到了科研工作者更多的关注。硫族及其化合物材料具有分布广泛、成本低廉、较高的理论比容量等诸多优势，已成为非水系铝离子电池正极材料的研究热点。尽管目前此类材料发展不够成熟，电化学性能上存在很多问题，如首次效率不高、容量衰减快等问题，但随着对该类材料结构和机理的深入

研究，该类材料在发挥自身优势的同时，其劣势也会得到逐步改善。从目前研究进展来看，关于硫族及其化合物正极材料今后的研究需要从以下方面集中进行：1) 借鉴其他多价金属离子电池，寻找可供铝离子实现较快嵌入脱出且具有较高放电平台的金属硫族化合物正极材料；2) 对硫族及其化合物正极材料进行合理的结构设计，设计制备具有纳米尺寸的电极材料，使其具有较高比表面积以及丰富的活性位点；3) 将硫族及其化合物正极材料与其他高导电材料复合，提升其结构稳定性的同时改善其导电性；4) 设计并制备自支撑材料，避免或减少黏结剂的使用；5) 进一步发展具有高能量密度且具有实用价值的 Al–*X* (S, Se, Te 等)电池系统；6) 探索硫族及其化合物正极材料在兼具高能量密度和高功率密度的混合铝离子电池体系中的应用。

此外，对电解质的优化和改性也是推动铝离子电池商业化的关键。目前非水系铝离子电池电解质主要由氯化铝和离子液体构成，该类电解质存在成本高，对水和空气敏感，并且电压窗口窄的缺陷。因此需要设计新型安全、无毒且稳定的电解质来实现铝的快速沉积和剥离。同时由于金属铝表面存在致密的氧化铝钝化膜以及在制备正极过程中会有黏结剂和集流体等其他材料的加入，因而电解质还需要具备能快速溶解氧化铝且不与黏结剂等材料发生副反应的特点。

参考文献:

[1] ZHANG Y, LIU S, JI Y, et al. Emerging nonaqueous aluminum-ion batteries: Challenges, status, and perspectives[J]. Adv Mater, 2018, 30(38): 1706310.

[2] DAS S K, MAHAPATRA S, LAHAN H. Aluminium-ion batteries: Developments and challenges[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(14): 6347–6367.

[3] YE D, LUO B, LU G M, et al. Will new aluminum-ion battery be a game changer?[J]. Sci Bull, 2015, 60(11): 1042–1044.

[4] CAI T, ZHAO L, HU H, et al. Stable $CoSe_2$/carbon nanodice@reduced graphene oxide composites for high-performance rechargeable aluminum-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(9): 2341–2347.

[5] LIN M C, GONG M, LU B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. Nature, 2015, 520(7547): 325.

[6] KIM D J, YOO D-J, OTLEY M T, et al. Rechargeable aluminium organic batteries[J]. Nat Energy, 2019, 4(1): 51–59.

[7] YAN Q, SHEN Y, MIAO Y, et al. Vanadium oxychloride as cathode for rechargeable aluminum batteries[J]. J Alloy Compd, 2019, 806: 1109–1115.

[8] ZHAO Z, HU Z, LIANG H, et al. Nanosized $MoSe_2$@Carbon matrix: A stable host material for the highly reversible storage of potassium and aluminum ions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 44333−44341

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] GAO T, LI X, WANG X, et al. A rechargeable Al/S battery with an ionic-liquid electrolyte[J]. Angew Chem, Int Ed, 2016, 55(34): 9898–9901.

[13] BIAN Y, LI Y, YU Z, et al. Using an $AlCl_3$/urea ionic liquid analog electrolyte for improving the lifetime of aluminum-sulfur batteries[J]. Chem Electro Chem, 2018, 5(23): 3607–3611.

[14] HU Y, LUO B, YE D, et al. An innovative freeze-dried reduced graphene oxide supported SnS_2 cathode active material for aluminum-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1606132.

[15] 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 (Camb), 2018, 54(11): 1343–1346.

[16] JAYAPRAKASH N, DAS S K, ARCHER L A. The rechargeable aluminum-ion battery[J]. Chem Commun (Camb), 2011, 47(47): 12610–12612.

[17] GU S, WANG H, WU C, et al. Confirming reversible Al^{3+} storage mechanism through intercalation of Al^{3+} into V_2O_5 nanowires in a rechargeable aluminum battery[J]. Energy Storage Mater, 2017, 6: 9–17.

[18] WANG H, BAI Y, CHEN S, et al. Binder-free V_2O_5 cathode for greener rechargeable aluminum battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(1): 80–84.

[19] WANG W, JIANG B, XIONG W, et al. A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation[J]. Sci Rep, 2013, 3: 3383.

[20] LI Z, LI J, KANG F. 3D hierarchical AlV_3O_9 microspheres as a cathode material for rechargeable aluminum-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 298: 288–296.

[21] KAVEEVIVITCHAI W, HUQ A, WANG S, et al. Rechargeable aluminum-ion batteries based on an open-tunnel framework[J]. Small, 2017, 13(34): 1701296.

[22] JIANG J, LI H, HUANG J, et al. Investigation of the reversible intercalation/deintercalation of Al into the novel Li_3VO_4@C microsphere composite cathode material for aluminum-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(34): 28486–28494.

[23] LIU J, LI Z, HUO X, et al. Nanosphere-rod-like Co_3O_4 as high performance cathode material for aluminium ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 422: 49–56.

[24] NACIMIENTO F, CABELLO M, ALCANTARA R, et al. Exploring an aluminum ion battery based on molybdite as working electrode and ionic liquid as electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(13): A2994–A2999.

[25] GENG L, LV G, XING X, et al. Reversible electrochemical intercalation of aluminum in Mo_6S_8[J]. Chem Mater, 2015, 27(14): 4926–4929.

[26] GENG L, SCHEIFERS J P, FU C, et al. Titanium sulfides as intercalation-type cathode materials for rechargeable aluminum

batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(25): 21251–21257.

[27] WU L, SUN R, XIONG F, et al. A rechargeable aluminum-ion battery based on a VS_2 nanosheet cathode[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(35): 22563–22568.

[28] 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): 1806510.

[29] WANG S, YU Z, TU J, et al. A novel aluminum-ion battery: Al/$AlCl_3$-[EMIm]Cl/Ni_3S_2@graphene[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(13): 1600137.

[30] 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.

[31] MORI T, ORIKASA Y, NAKANISHI K, et al. Discharge/charge reaction mechanisms of FeS_2 cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55 ℃[J]. J Power Sources, 2016, 313: 9–14.

[32] YU Z, KANG Z, HU Z, et al. Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al-ion batteries[J]. Chem Commun, 2016, 52(68): 10427–10430.

[33] 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): 1703824–30.

[34] HU Z, ZHI K, LI Q, et al. Two-dimensionally porous cobalt sulfide nanosheets as a high-performance cathode for aluminum-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 440: 227147.

[35] ZHAO Z, HU Z, JIAO R, et al. Tailoring multi-layer architectured FeS_2@C hybrids for superior sodium-, potassium- and aluminum-ion storage[J]. Energy Storage Mater, 2019, 22: 228–234.

[36] LICHT S, PERAMUNAGE D. Novel aqueous aluminum sulfur batteries[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(1): L4–L6.

[37] PERAMUNAGE D, DILLON R, LICHT S. Investigation of a novel aqueous aluminum sulfur battery[J]. J Power Sources, 1993, 45(3): 311–323.

[38] LICHT S. Aluminum/sulfur battery discharge in the high current domain[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): L133–L136.

[39] LICHT S, HWANG J, LIGHT T S, et al. The low current domain of the aluminum/sulfur battery[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): 948–955.

[40] COHN G, MA L, ARCHER L A. A novel non-aqueous aluminum sulfur battery[J]. J Power Sources, 2015, 283: 416–422.

[41] ZHANG X, JIAO S, TU J, et al. Rechargeable ultrahigh-capacity tellurium-aluminum batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(6): 1918–27.

[42] 刘通, 吴晓萌, 于红玉. 正极组成对硫系全固态电池电化学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1416–1422.
LIU Tong, WU Xiaomeng, YU Hongyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1416–1422.