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.0454-5648.20200043

综 合 评 述

# 水系铝离子电池的研究进展与挑战

徐鹏帅，郭兴明，白 莹，吴 川

(北京理工大学材料学院，北京 100081)

**摘 要**：金属铝具有极高的理论质量比容量和体积比容量，且丰度高、成本低。水系电解液由于具有离子电导率高、低易燃性等优点而被广泛应用于多种金属离子电池中。在过去的几年中，水系铝离子电池已经取得了快速进展。介绍了金属铝负极的优化，电解质的选择和电极材料的研究进展，并讨论了存在的挑战和可能的解决策略。

**关键词**：水系铝离子电池；电解液；电极材料；嵌入；容量
**中图分类号**：TM911.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1034–11
**网络出版时间**：2020–04–13

## Research Progress and Challenges of Aqueous Aluminum Ion Batteries

*XU Pengshuai*, *GUO Xingming*, *BAI Ying*, *WU Chuan*
(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Aluminum metal delivers great theoretical gravimetric capacity and volumetric capacity, high abundance and low cost. Aqueous electrolytes are widely used in many kinds of metal ion batteries because of their high ionic conductivity and low flammability. Aqueous aluminum ion batteries have been developed rapidly in recent years. This review introduced the optimization of aluminum metal anode, the selection of electrolytes and the research progress of electrode materials. In addition, some challenges in aqueous aluminum ion batteries and possible solutions were also discussed.

**Keywords:** aqueous aluminum ion batteries; electrolyte; electrode materials; intercalation; capacity

化石能源的使用和相关碳排放严重影响了我们赖以生存的生态环境和人类的身体健康，因而人类对能源的需求向太阳能、风能和潮汐能等清洁能源持续转变。然而这些能源的间歇性、分散性和不可预测性的本质使得人类很难按需发电和供电[1]，大规模储能是解决这一问题的一种行之有效的方法。目前，大规模储能的方式可分为 4 种：机械储能、电磁储能、化学储能和电化学储能[2]。电化学储能具有许多理想的特性，如无污染、高效率、可变的功率和能量，可满足不同用途的电网，长寿命和低维护。电池的尺寸较小，使其非常适合用于分布式场景，并且可提供频率设置以减小太阳能发电的输出变化和减轻风电场的输出波动[3]。二次电池已经成为缓解能源、资源和环境问题的重要技术，也是光伏储能系统、电动汽车、调峰电站、不间断能源供应等重要应用的关键。锂离子电池应用最为成功，其由于具有高的能量密度、工作电压和内阻小、无记忆效应等特点，现在已经应用于智能便携设备、电动汽车和大规模储能等不同领域。

能源技术的发展对二次电池提出了新的要求，如何进一步提升二次电池的能量密度、功率密度和安全性是现在亟需解决的问题。与传统单电子反应

收稿日期：2020–01–21。　修订日期：2020–02–17。
基金项目：Shell Global Solutions International B.V. (PT76419)。
第一作者：徐鹏帅(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：吴 川(1974—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2020–01–21.　**Revised date:** 2020–02–17.
**First author:** XU Pengshuai (1995–), male, Master candidate.
**E-mail:** 1750077374@qq.com
**Correspondent author:** WU Chuan (1974–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** chuanwu@bit.edu.cn

体系相比，轻元素多电子反应体系可使二次电子获得更高的能量密度[4]。铝在电化学充放电过程中可以交换 3 个电子，因而金属铝具有极高的理论质量比容量(2 980 mA·h/g)和体积比容量(8 046 mA·h/cm$^3$)，如图 1 所示。此外，铝是地壳中含量最高的金属、成本低，且铝离子电池安全性高，因此铝离子电池具有极好的应用前景。

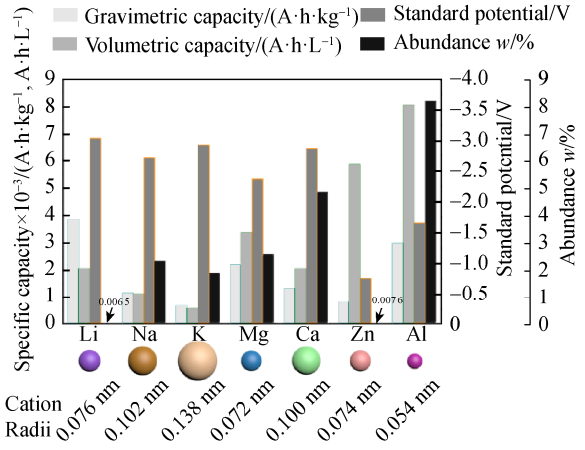



图 1　金属的标准电极电势(*vs.* 标准氢电极)、理论比容量、离子半径和丰度

Fig. 1　Standard potentials (*vs.* standard hydrogen electrode), specific capacities, cation radii, and abundances of elements in the Earth's crust for common metal elements in electrochemistry

Jayaprakash 等[5]以层状 $V_2O_5$ 为正极，金属铝为负极，氯化铝/1–乙基–3–甲基咪唑氯盐($AlCl_3$/[EMIm]Cl)离子液体为电解液，报道了可稳定循环的铝离子电池。现在，$AlCl_3$/[EMIm]Cl 离子液体仍然是铝离子电池中使用最为广泛的电解液，然而 $AlCl_3$/咪唑盐离子液体的黏度较高、具有强烈的腐蚀性和空气敏感性[6]，电解液依然是铝离子电池研究中的关键。水系电池在实际应用中表现出一定的优势：1) 水系电解液成本低，且对装配环境的要求较低[7]；2) 水系电解液的离子电导率更高，有助于提高功率密度[8]；3) 水系电解液具有低易燃性，安全性更高；4) 水系电解液有助于屏蔽多价金属离子的高电荷密度带来的静电力[9]；5) 无毒无污染，对环境友好。近几年，越来越多的研究者着手研究水系铝离子电池，开发了 $TiO_2$、普鲁士蓝类似物等电极材料。与水系锂离子电池等体系相比，水系铝离子电池铝资源丰富、铝离子半径较小且理论体积比容量极高，因此具有良好的应用潜力。但水系铝离子电池也存在一些需要克服的问题，如金属铝表面存在一层氧化铝钝化膜，需要经过适当的活化才能表现出良好的电化学性能。本文将从金属铝负极、电解质、电极材料 3 方面介绍目前水系铝离子电池的研究现状和面临的挑战。

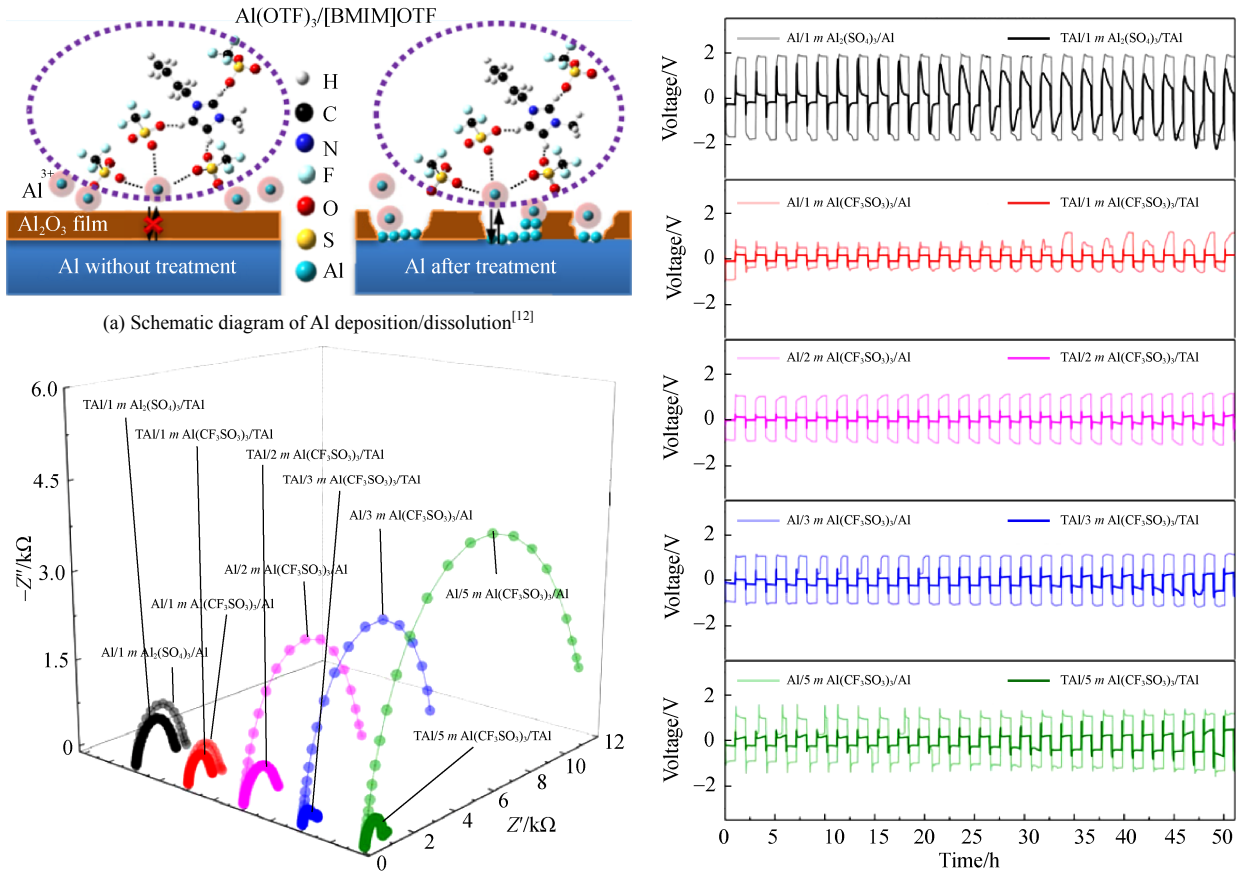
## 1　金属铝负极

金属铝具有较负的标准电极电势(–1.66 V *vs.* 标准氢电极)，其电化学当量[10]为 2.98 A·h/g。在自然环境中，金属铝会受到表面厚度约为 5 nm 的氧化铝钝化膜的保护[6]，这使得金属铝具有较低的电化学活性。氧化铝钝化膜的存在使得金属铝负极反应不会过于剧烈，但同时也限制了金属铝负极的活性表面与电解质的接触，甚至会导致一些电池不能运行。Wang 等[11]发现将金属铝负极预浸入氯化铝与 1–丁基–3–甲基咪唑氯盐的物质的量比为 1.1:1.0，即 $n(AlCl_3):n([BMIM]Cl)=1.1:1.0$ 的离子液体中 24 h，可帮助移除其表面的 $Al_2O_3$ 钝化膜，从而提升电池的充放电性能。并将该方法成功应用到三氟甲磺酸铝/1–丁基–3–甲基咪唑三氟甲磺酸盐($Al(OTF)_3$/[BMIM]OTF)离子液体铝离子电池中，使其获得良好的电化学性能(图 2a)[12]。Zhao 等[13]使用 $AlCl_3$/[EMIm]Cl 离子液体对金属铝进行预处理，发现在金属铝的界面上形成一层紧密结合的富离子液体膜。该界面膜腐蚀金属铝表面的氧化铝钝化膜，并保护金属铝不被后续氧化。用 $AlCl_3$/[EMIm]Cl 离子液体处理后的金属铝在水系铝离子电池中展现了良好的电化学性能，电池的界面阻抗降低(如图 2b 所示)，极化减小(如图 2c 所示)。

由于铝的标准还原电位低于析氢电位，所以在水系电解液中金属铝负极不可避免地会发生析氢反应。一些研究者采用可嵌入/脱嵌铝离子的材料作为水系铝离子电池的负极来避免析氢反应的发生，如 $TiO_2$[14–15]和 $MoO_3$[16–17]。

## 2　水系铝离子电池的电解质

电解质是电池的重要组成部分，电解质极大地影响着电池的 Coulomb 效率和稳定性等电化学性能[18]。目前水系铝离子电池的电解质可分为 2 大类：液体电解质和凝胶聚合物电解质。水系电解液由于具有离子电导率高、成本低、安全性高和环境友好的特点[19]而成为水系铝离子电池研究中最常用的电解质。但电解液在应力作用下可能会发生泄露，因此一般不直接用在柔性电池中。为解决这一问题，通常在电解液中加入一些亲水性聚合物形成凝胶聚合物电解质。




(a) Schematic diagram of Al deposition/dissolution[12]

(b) Electrochemical impedance spectroscopy[13]

(c) Profiles of voltage *versus* time[13]

TAl: Al treated by $AlCl_3$/[EMIm]Cl ionic liquid.

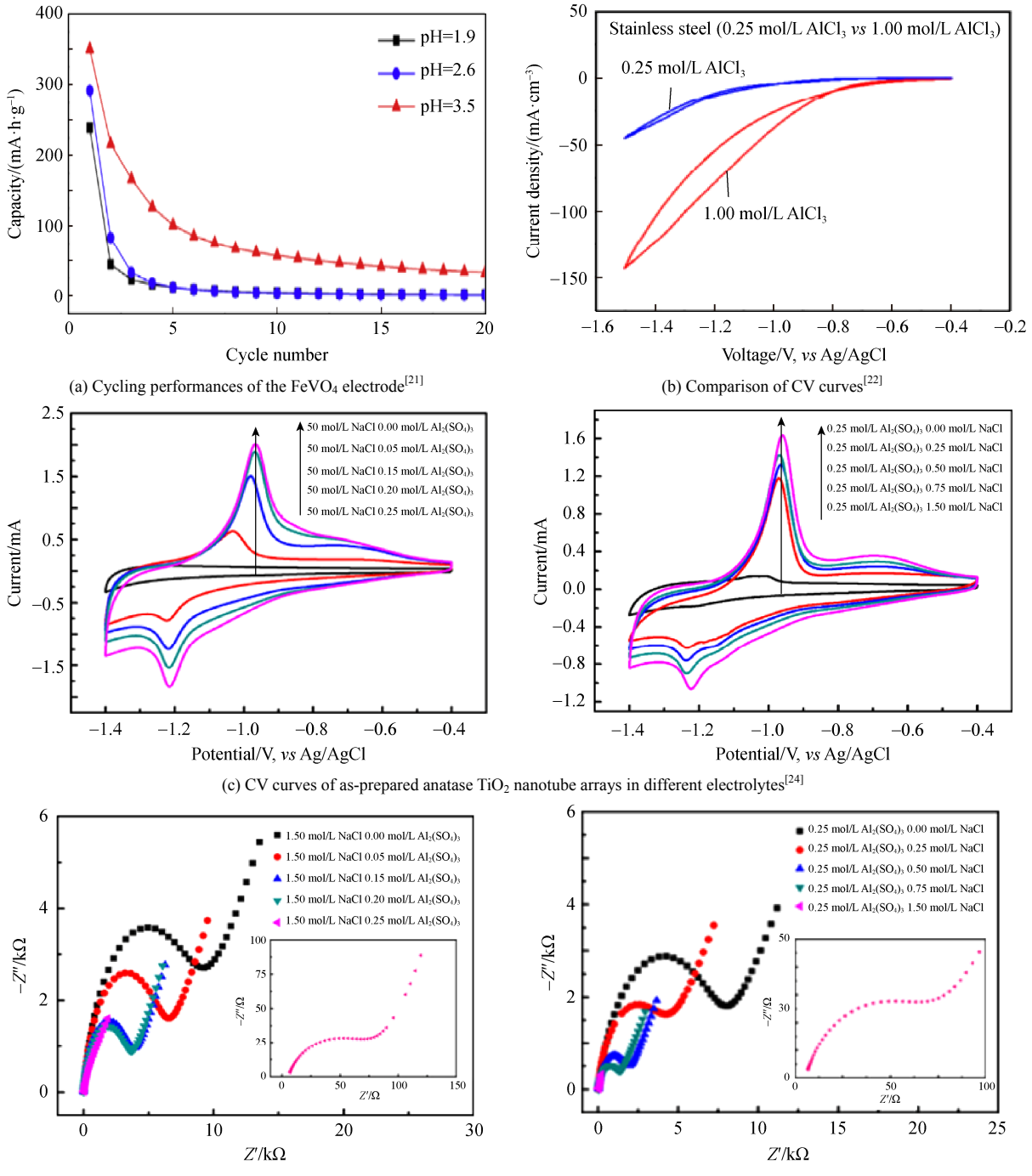
图 2 铝沉积/溶解示意图以及铝对称电池的电压–时间曲线和电化学阻抗谱

Fig. 2 Schematic diagram of Al deposition/dissolution and profiles of voltage *versus* time and electrochemical impedance spectroscopy of symmetric Al batteries

## 2.1 液体电解质

2.1.1 单一性铝盐电解液 铝离子 $Al^{3+}$只能在 pH<2.6 的酸性水溶液中稳定存在[20]，因此水系铝离子电池的电解质主要为强酸性铝盐的水溶液。目前水系铝离子电池的电解质主要为单一性铝盐电解液，如 $AlCl_3$、$Al(NO_3)_3$、$Al_2(SO_4)_3$ 和有机盐 $Al(CF_3SO_3)_3$ 的水溶液。电解液的组成、浓度和 pH 值影响着铝离子的嵌入动力学和电极材料的稳定性，因此对电池的电化学性能有着极大的影响。Kumar 等[21]通过在 1 mol/L $AlCl_3$ 中加入氢氧化铵溶液使电解液的 pH 值从 1.5 升高至 3.5，电池的首周放电容量提升至 350 mA·h/g，正极材料和电池循环的稳定性都有提升(图 3a)。Lahan 等[22]对比不锈钢集流体在 0.25 mol/L $AlCl_3$ 和 1.00 mol/L $AlCl_3$ 中的循环伏安(CV)曲线发现后者阴极电流较大(图 3b)，这表明使用合适的电解液可以控制析氢反应。Lahan 等[23]证明了不同成分的电解液对铝离子在 $MoO_3$ 中嵌入的影响。与以 0.5 mol/L $Al(SO_4)_3$ 和 1.0 mol/L $Al(NO_3)_3$ 为电解液相比，以 1 mol/L $AlCl_3$ 为电解液，$MoO_3$ 可获得更高的储铝容量且循环更稳定、极化更小，这可能是因为阴离子会对铝离子的嵌入过程产生直接影响。Liu 等[24]曾提出过相似的结论，即提出氯离子促进了铝离子在 $TiO_2$ 纳米管中的嵌入/脱嵌行为。如图 3c 和图 3d 所示，$Al_2(SO_4)_3$ 浓度恒定为 0.25 mol/L，随着 NaCl 的浓度增大，CV 峰电流也逐渐增大，电荷转移阻抗逐渐减小；而 NaCl 浓度恒定为 1.50 mol/L，随着 $Al_2(SO_4)_3$ 的浓度增大，CV 峰电流也逐渐增大，电荷转移阻抗逐渐减小，从而证明了其观点。

除了传统的无机盐外，有机盐 $Al(CF_3SO_3)_3$ 的水溶液也被作为电解液用于水系铝离子电池中。$Al(CF_3SO_3)_3$ 电解液具有更宽的电化学窗口，且超高浓度的 5 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 可抑制析氢、析氧反应和正极材料的溶解[25]，但其成本比传统无机盐高。因此选择合适的电解液极其重要，一般考虑以下 3 点：1) 具有合适的电化学窗口，使电池能够稳定循环；2) 具有高的离子电导率，且电子电导率低；3) 稳定性好，不与电池中其他材料发生化学反应。




(a) Cycling performances of the $FeVO_4$ electrode[21]

(b) Comparison of CV curves[22]

(c) CV curves of as-prepared anatase $TiO_2$ nanotube arrays in different electrolytes[24]

(d) Electrochemical impedance spectra of anatase $TiO_2$ electrode in different electrolytes[24]

图 3　$FeVO_4$ 电极的循环性能及材料的 CV 曲线和电化学阻抗谱

Fig. 3　Cycling performances of the $FeVO_4$ electrode and cyclic voltammetry (CV) curves and electrochemical impedance spectra of materials

2.1.2　含功能性添加剂的电解液　　在电池循环过程中正极材料会发生被电解液溶解的现象，导致了低的 Coulomb 效率和较差的循环性能。为了解决这一问题，一些研究者通过往电解液中加入功能性添加剂来进行优化。功能性添加剂的选择主要依据于正极材料。对于锰系正极材料，由于 $MnSO_4$ 的成本低、在水中溶解度高(室温下可高达 4.2 mol/L)以及 $SO_4^{2-}$具有良好的电化学稳定性[26]，通常选择在电解液中加入适量的 $MnSO_4$，电解液中预加入 $Mn^{2+}$可改变来自锰系正极材料的 $Mn^{2+}$的溶解平衡，抑制锰系正极材料的溶解。

## 2.2　凝胶聚合物电解质

与液体电解质相比，凝胶电解质的离子电导率较低，电极/电解质的界面接触较差。但凝胶电解质

具有较好的柔性，即使电池损坏也不会发生漏液问题，安全性更高。聚乙烯醇基凝胶电解质最先被用于柔性水系铝离子电池中。聚乙烯醇链段中的羟基是亲水的，因此聚合物分子很容易溶于水。聚乙烯醇链段和水分子间的氢键会导致凝胶电解质体系的黏度增大。高黏度有利于电解液和电极材料的接触、良好的界面润湿性。Wang 等[16]将一定量的聚乙烯醇(PVA)粉末加入到 $Al(NO_3)_3$ 溶液中，制备了 PVA–$Al(NO_3)_3$ 凝胶聚合物电解质。设计的 $MoO_3$/PVA–$Al(NO_3)_3$/CuHCF 柔性水系铝离子全电池具有良好的循环性能，循环 100 周后容量保持率为 83.2%。为了改善凝胶电解质离子电导率低的问题，Wang 等[17]将一定量的明胶和引发剂过硫酸钾溶于 $Al(NO_3)_3$ 溶液中，然后依次加入丙烯酰胺单体和交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺，制备了明胶–聚丙烯酰胺–$Al(NO_3)_3$ 水凝胶电解质，其离子电导率可高达到 20 mS/cm。表 1 对水系铝离子电池电解质的基本性质进行了总结。

**表 1 水系铝离子电池电解质的基本性质**

**Table 1 Basic properties of electrolytes for aqueous aluminum ion batteries**

| Category | Electrolyte | Solubility/ (g, 100g $H_2O$) | Concentration/ ($mol·L^{-1}$) | Ionic conductivity/ ($mS·cm^{-1}$) | Electrochemical window/(V *vs*. Ag/AgCl) | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Liquid electrolytes | $AlCl_3$ | 45.8 | 1.0 | 170 | –0.35～1.6 | [23, 25] |
| | $Al(NO_3)_3$ | 73.9 | 1.0 | 210 | 0.26～1.55 | [23, 25] |
| | $Al_2(SO_4)_3$ | 36.4 | 0.5 | 85 | –0.50～1.00 | [23, 25] |
| | $Al(CF_3SO_3)_3$ | 273.1 | 5.0 | 26 | –1.00～1.65 | [25] |
| Electrolytes with functional additives | 2.0 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ +0.5 mol/L $MnSO_4$ | | | | | |
| Gel polymer electrolytes | Poly(vinyl alcohol)–$Al(NO_3)_3$ | | | | | |
| | Gelatin–polyacrylamide–$Al(NO_3)_3$ | | | 20 | | [17] |

## 3 水系铝离子电池的电极材料

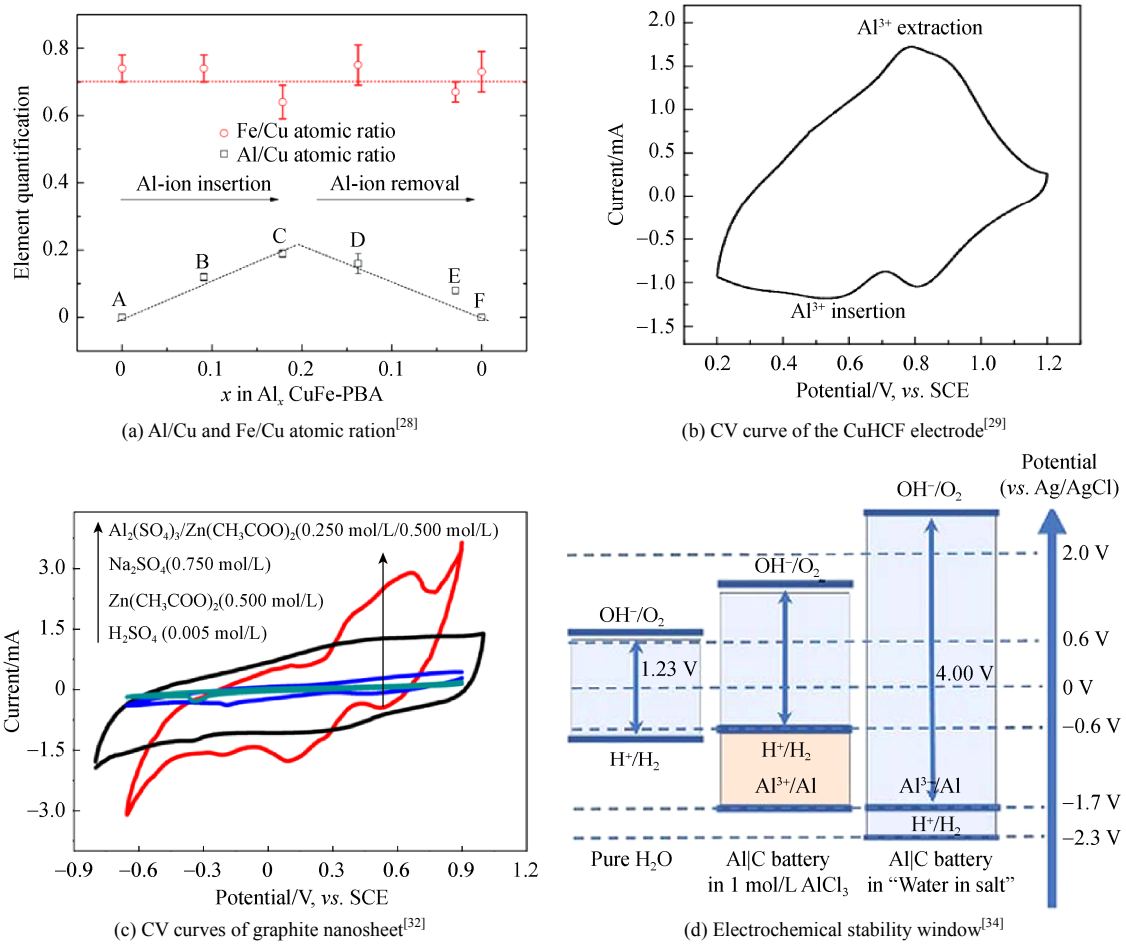
在水系铝离子电池中，电极材料的电化学反应机制主要是基于 $Al^{3+}$的嵌入/脱嵌反应。放电过程中 $Al^{3+}$嵌入主体材料的晶格中，充电过程中从主体材料晶格中脱出，具体反应可表示如式(1)所示：

$$M+nAl^{3+}+3ne^{-} \leftrightarrow Al_nM$$

其中：$M$ 指的是电极材料。

### 3.1 普鲁士蓝类似物

普鲁士蓝类似物具有开放的结构，能够在水溶液中可逆地嵌入/脱嵌各种单价、二价、三价金属离子[27]。Li 等[28]以 CuHCF 为工作电极，Pt 为对电极，Ag/AgCl 为参比电极。在 1 mol/L $Al(NO_3)_3$ 中放电至 0.1 V 将 CuHCF 铝化。然后以铝化后的 CuHCF 为工作电极，未铝化的 CuHCF 为对电极，电池的容量为 55 mA·h/g。通过透射电子显微镜(TEM)–能谱分析(EDS)可以得到 Fe 和 Cu 原子比为 0.7:1.0，Al 和 Cu 原子比在不同阶段的变化(图 4a)表明 $Al^{3+}$的嵌入/脱嵌。Liu 等[29]观察到 CuHCF 在 0.5 mol/L $Al_2(SO_4)_3$ 中的 CV 曲线具有 2 对较宽的氧化还原峰(图 4b)，并认为是由尺寸较大的水合铝离子嵌入引起的。由于水合铝离子的半径(0.48 nm)大于理论上 CuHCF 允许嵌入离子的半径(0.16 nm)，因此 Liu 等认为水合铝离子嵌入前需先去溶剂化。以 CuHCF 为工作电极，0.5 mol/L $Al_2(SO_4)_3$ 为电解液，组装的三电极电池在 400 mA/g 的电流密度下放电容量为 41.0 mA·h/g，循环 1 000 周后容量衰减至 22.5 mA·h/g，容量保持率为 54.9%。Ru 等[30]同样认为铝离子嵌入普鲁士蓝类似物的过程中会有去溶剂化的过程。以 $K_2CoFe(CN)_6$ 为工作电极，1 mol/L $Al(NO_3)_3$ 为电解液，组装的三电极电池在 100 mA/g 的电流密度下放电容量为 50 mA·h/g，循环 1 600 周后容量衰减至 38 mA·h/g，容量保持率为 76%。在传统无机盐的低浓度水溶液中普鲁士蓝类似物具有较好的循环性能和倍率性能。最近，研究者以高浓度的有机盐的水溶液为电解液与之进行匹配。Zhou 等[25]以 5 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 为电解液，$FeFe(CN)_6$ 的放电容量可达到 116 mA·h/g，容量衰减率为 0.39%/周，并通过 X 射线光电子能谱分析(XPS)、等离子体光谱仪(ICP)和扫描电子显微镜(SEM)进一步证实了铝离子的嵌入。Gao 等[31]以金属铝为负极，KNHCF 为正极，5 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 为电解液，KNHCF 首周放电容量为 46.5 mA·h/g，可稳定循环 500 周。结合 XRD、XPS、恒电流间歇滴定技术(GITT)和微分容量分析发现 $Al^{3+}$通过单相反应在 KNHCF 中嵌入/脱嵌，同时 Fe 和 Ni 发生还原/氧化反应。并认为 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$氧化还原能够进行容量补偿，使其在长循环中保持稳定的循环性能。




(a) Al/Cu and Fe/Cu atomic ration[28]　(b) CV curve of the CuHCF electrode[29]

(c) CV curves of graphite nanosheet[32]　(d) Electrochemical stability window[34]

PBA is Prussian blue analog; SCE: Saturated calomel electrode.

图 4　Al/Cu 和 Fe/Cu 原子比、电极材料的 CV 曲线及电解液的电化学窗口

Fig. 4　Al/Cu and Fe/Cu atomic ratios, CV curves of materials and electrochemical stability window of electrolytes

### 3.2　石墨材料

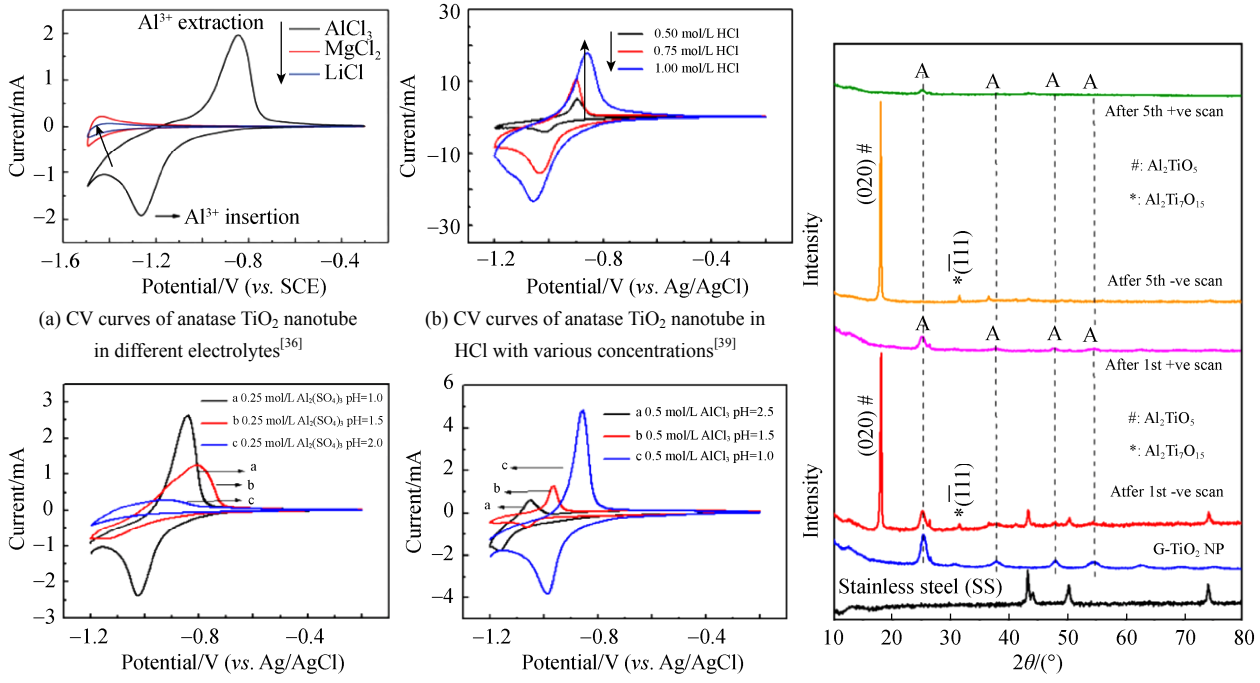
石墨材料在离子液体非水系铝离子电池中展现出超长的循环寿命和高倍率性能。石墨具有典型的层状结构，层内以结合力强的共价键结合，层间依靠结合力较弱的 van der Waals 结合。放电过程中铝离子嵌入石墨的层间，充电过程从中脱出。Wang 等[32]通过一种简单的电化学膨胀方法制备了具有较大层间距的石墨纳米片，以该材料为正极，Zn 为负极，可在 $Al_2(SO_4)_3/Zn(CH_3COO)_2$(两者的浓度比为 0.25:0.50)水系电解液中稳定循环。使用不含铝离子的电解液(0.750 mol/L $Na_2SO_4$、0.005 mol/L $H_2SO_4$ 和 0.500 mol/L $Zn(CH_3COO)_2$)，进行 CV 测试，发现没有氧化还原峰(图 4c)，说明在 $Al_2(SO_4)_3/Zn(CH_3COO)_2$ 水系电解液的氧化还原峰是因为铝离子的嵌入。与原始石墨相比，石墨片具有更高的容量。此外，石墨片还展现出了良好的循环稳定性和快充能力，在 2 A/g 的电流密度下充电 110 s，放电容量为 60 mA·h/g。

Nandi 等[33]通过电化学方法对石墨进行剥离，发现以铜为对电极，施加 4 V 偏压时，在 1 mol/L $AlCl_3$ 中剥落的石墨片层间距最大，与处理时间无关。同时利用氯离子对金属铝的点蚀对金属铝负极进行预处理。以处理后的 Al 为负极，剥落的石墨片为正极，制备了 Al/石墨片电池。通过 CV 曲线发现，铝不能在 1 mol/L $AlCl_3$ 中发生可逆的电化学沉积，但可通过更换铝片实现机械再生。Pan 等[34]以超高浓度的 $AlCl_3$ 水溶液为电解液，制备了 Al/石墨电池。超高浓度的 $AlCl_3$ 电解液使得析氢反应起始电位降低至–2.3 V (*vs.* Ag/AgCl)以下，可实现铝的沉积/溶解(图 4d)。通过 XPS、EDS 和 Raman 光谱证明了 $Al^{3+}$ 和 $AlCl_4^-$ 双离子在石墨中的嵌入/脱嵌，因此 Al/石墨电池可获得较高的放电容量(在 500 mA/g 电流密度下，容量可达到 165 mA·h/g)和良好的循环稳定性。

### 3.3　过渡金属氧化物

3.3.1　二氧化钛 $TiO_2$　　$TiO_2$ 存在 8 种不同类型的晶体结构，其中以金红石型、菱钛矿型和锐钛矿型

最为常见[35]。$TiO_2$ 在水系铝离子电池领域已经有大量的研究，特别是锐钛矿型 $TiO_2$ 在水系电解液中的储铝机理。锐钛矿 $TiO_2$ 晶体结构由堆叠的 $TiO_6$ 八面体组成，形成隧道，产生适当尺寸的阳离子嵌入途径[7]。放电过程中，铝离子嵌入八面体空位中，充电过程从中脱出。Liu 等[36]证明了铝离子在 $AlCl_3$ 水系电解液中可逆地嵌入锐钛矿 $TiO_2$ 纳米管中。此外，通过核磁共振 (NMR)和 XPS 光谱分析证实了 $Al^{3+}$的嵌入和 Ti 的电化学还原。通过 $TiO_2$ 在 LiCl、$MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 溶液中的 CV 曲线发现只有在 $AlCl_3$ 溶液中 $TiO_2$ 有氧化还原峰(图 5a)，进一步证明了 $TiO_2$ 的嵌铝行为。由于 $Al^{3+}$是两性的，在水溶液(0.1 mol/L $Al^{3+}$，pH≈3)中具有很强的水解倾向，$H^+$和 $Al^{3+}$在水系电解液中共存，$H^+$在 $TiO_2$ 中的可逆嵌入已经被 Ghicov 等[37]和 Lyon 等[38]等证实，因此 Sang 等[39]认为在水系电解液中，$Al^{3+}$和 $H^+$都可嵌入到 $TiO_2$ 纳米管材料中。$TiO_2$ 在不同浓度的盐酸和不同 pH 值的 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $AlCl_3$ 溶液中的 CV 曲线(图 5b~5d)中的峰强和峰位变化表明 $H^+$的嵌入随酸度的变化而变化，因此选择合适酸度的电解液可使铝离子有效的嵌入主体材料中。增大材料的比表面积和孔隙率可有效地缩短离子在电极材料中的扩散路径，增大电极材料的利用率，从而使电池获得更高的容量和能量密度。Kazazi 等[40]合成了高介孔结构和大比面积(179.9 $m^2/g$，约为商业 $TiO_2$-P25 的 3.6 倍)的 $TiO_2$ 纳米球，与商业的 $TiO_2$-P25 相比，获得了更高的放电比容量和较好的倍率性能。之后，Kazazi 等[41]又合成了 $TiO_2$/碳纳米管复合材料，0.15 C 和 6.00 C 电流密度下，容量分别提升至 225.5 和 135 mA·h/g，这归因于比表面积和电导性的提升。Lahan 等[22, 42]揭示了石墨烯能够提高 $Al^{3+}$在 $TiO_2$ 中的扩散系数，有助于提升 $TiO_2$ 的存储能力，并且通过 XRD 检测到 $TiO_2$ 向 $Al_2TiO_5$ 的可逆晶相转变(图 5e)，证明了 $Al^{3+}$的嵌入和脱嵌。




(a) CV curves of anatase $TiO_2$ nanotube in different electrolytes[36]

(b) CV curves of anatase $TiO_2$ nanotube in HCl with various concentrations[39]

(c) CV curves of anatase $TiO_2$ nanotube in 0.25 mol/L $Al_2(SO)_3$ under various PH value[39]

(d) CV curves of anatase $TiO_2$ nanotube in 0.5 mol/L $AlCl_3$ under various PH value[39]

(e) *Ex situ* XRD patterns of G-$TiO_2$ (A→anatase phase)[22,42]

G-$TiO_2$ NP: graphene-$TiO_2$ nanoparticles; +ve is positive and –ve is negative.

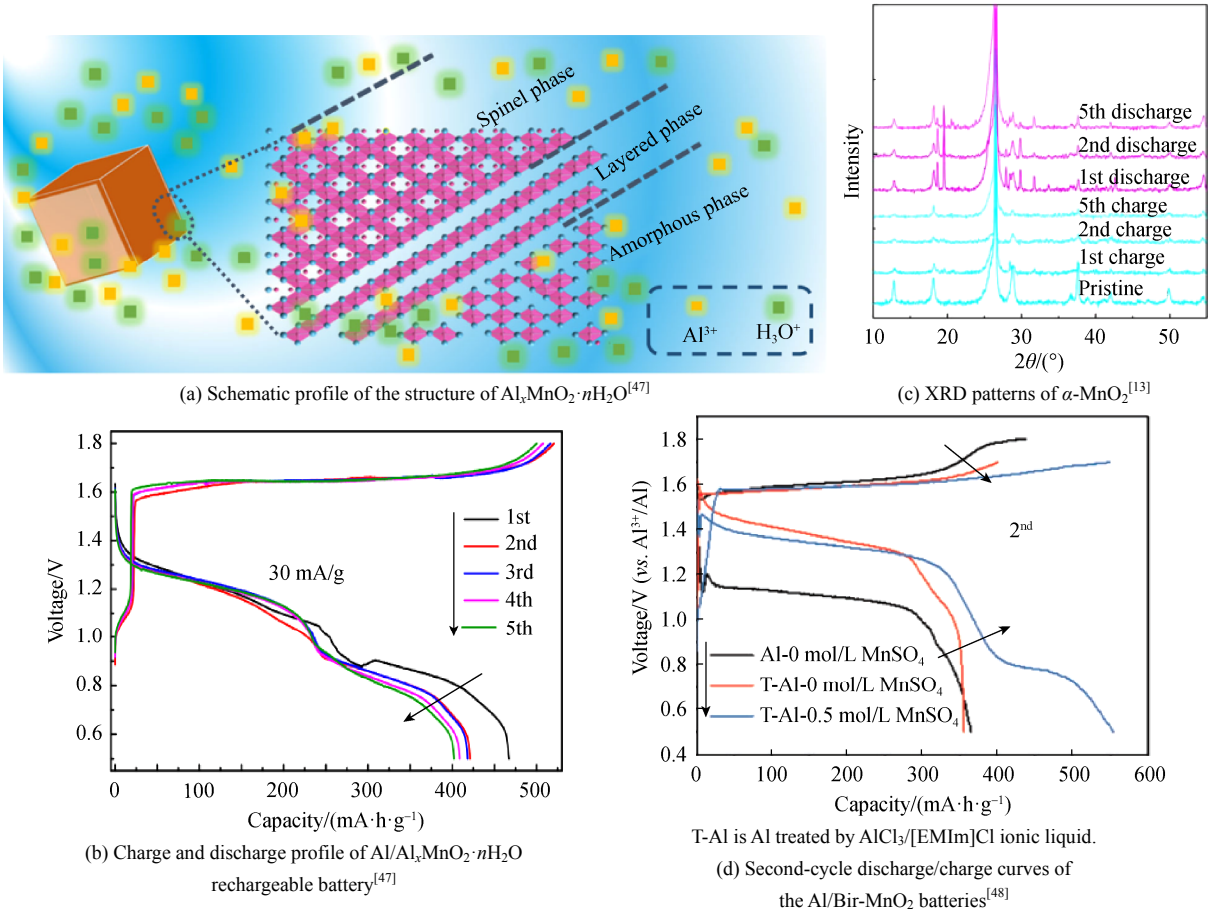
图 5 锐钛矿型 $TiO_2$ 的 CV 曲线和非原位 XRD 谱

Fig. 5 CV curves and *ex situ* XRD patterns of the as-prepared anatase $TiO_2$

3.3.2 五氧化二钒 $V_2O_5$ $V_2O_5$ 的层状结构以及 $V^{5+}$的高氧化还原电位使其适合用作二次电池的嵌入型正极材料。González 等[43]揭示了铝离子在 1 mol/L $AlCl_3$ 水系电解液中可逆地嵌入 $V_2O_5$ 干凝胶。$Al^{3+}$嵌入 $V_2O_5$ 中的机理非常复杂，$Al^{3+}$、$H^+$和水分子在 $V_2O_5$ 中共嵌入以及它们之间的化学交换和 $Al^{3+}$的嵌入/脱嵌存在竞争关系，这些因素导致了 $V_2O_5$ 的容量衰减。

3.3.3 锰氧化物 锰是在地壳中含量第 10 的元素，在地球表面非常容易被氧化。锰及其化合物作为炼钢、炼铁的脱氧剂和脱硫剂、离子/分子筛、催化剂以及电池的电极材料已经得到了广泛应用[44–46]。

Wu 等[47]基于尖晶石相的 $Mn_3O_4$ 在水溶液中，并在电流作用下会发生尖晶石相向层状相转变的逆热力学反应，设计了一种原位电化学转化反应，使得尖晶石型 $Mn_3O_4$ 转化为含水的层状、无定形混合相 $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$(图 6a)，并将其用于水系铝离子电池。经过电化学转化后，$Mn_3O_4$ 中 Mn 2*p*3/2 和 Mn 2*p*1/2 的结合能发生蓝移，结果与 $MnO_2$ 中的 Mn(IV)一致，结合能 75 eV 处的峰表明 $Al^{3+}$ 与主体材料的结合，热重分析(TGA)表明在 50～300 ℃结晶水的损失，并进一步通过 TEM-EDS 对材料的结构和元素分析证明了 $Mn_3O_4$ 原位转化为 $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$。水系电解液和结晶水可屏蔽 $Al^{3+}$ 与主体材料之间的静电相互作用，使得正极材料具有快速脱嵌铝离子的能力。以 $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$ 为正极，金属铝片为负极，$Al(CF_3SO_3)_3$-$H_2O$ 为电解液装配水系铝离子电池，发现 $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$ 在 1.30 和 1.65 V 分别呈现短的充电平台和长的充电平台(图 6b)，对应于铝离子的脱出反应。首周放电容量高达 467 mA·h/g，循环 60 周后放电容量仍可保持 272 mA·h/g。加之较高的放电平台电压(平均值达到 1.1 V)使得该电极材料的能量密度高达 481 W·h/kg。




(a) Schematic profile of the structure of $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$[47]

(c) XRD patterns of $\alpha$-$MnO_2$[13]

(b) Charge and discharge profile of Al/$Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$ rechargeable battery[47]

T-Al is Al treated by $AlCl_3$/[EMIm]Cl ionic liquid.

(d) Second-cycle discharge/charge curves of the Al/Bir-$MnO_2$ batteries[48]

图 6　$Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$ 结构示意图、$\alpha$-$MnO_2$ 的 XRD 谱及电池的恒流充放电曲线

Fig. 6　Schematic profile of the structure of $Al_xMnO_2{\cdot}nH_2O$, XRD patterns of $\alpha$-$MnO_2$ and galvanostatic charge and discharge curves of batteries

$MnO_2$ 的基本结构单元 $MnO_6$ 八面体可通过共享角/边组合成隧道状/层状结构[44]，能够嵌入多种金属离子。Zhao 等[13]以用离子液体处理后的金属铝片(TAl)为负极，隧道结构 $\alpha$-$MnO_2$ 纳米棒为正极，2 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 为电解液装配电池，平均放电电压为 1.3 V，可获得 380 mA·h/g 的放电比容量，能量密度约为 500 W·h/kg。完全放电后的正极材料的 XRD 谱表明 $\alpha$-$MnO_2$ 的峰没有发生变化(图 6c)，电子能量损失谱(EELS)未检测到完全放电后 $\alpha$-$MnO_2$ 中存在铝，这表明 Al 并未与 $\alpha$-$MnO_2$ 结合。而 XRD 谱中出现的新衍射峰，属于未知的锰系材料。通过扫描电子显微镜(SEM)照片可以发现 $\alpha$-$MnO_2$ 纳米棒表面有一层致密光滑的涂层，在充电后消失，EELS 映射表明其为低价锰氧化物材料(最可能是 $Mn_3O_4$)。可以推断 $\alpha$-$MnO_2$ 的放电产物为核壳形貌，壳层为低价锰氧化物材料，而晶核仍为

$\alpha$-$MnO_2$ 结构。该工作被 He 等[48]进一步延伸，在 2.0 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 电解液中预加入 $Mn^{2+}$以提高电池的性能及循环稳定性。2.0 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ 电解液中加入 0.5 mol/L $MnSO_4$ 后，Al/层状水钠锰矿型 $MnO_2$(Bir-$MnO_2$)电池第 2 周放电容量提升至 554 mA·h/g (图 6d)，能量密度高达 620 W·h/kg，循环 65 周后，放电容量仍可保持 320 mA·h/g。

3.3.4 三氧化钼 $MoO_3$ 具有多种形貌的纳米 $MoO_3$ 被用作电极材料广泛地应用于储能器件，其显著增强了超级电容器和各种金属离子电池的动力学性能[49]。Lahan 等[23]以 1 mol/L $AlCl_3$ 为电解液，在 2.5 A/g 的电流密度下，$MoO_3$ 第 1 周的放电容量可达到 680 mA·h/g，但容量衰减迅速，直至 20 周后达到稳定，容量为 170 mA·h/g，可稳定循环 350 周。针对此问题，Lahan 等[50]通过在 $MoO_3$ 中加入石墨烯导电添加剂和在电解液中加入二聚体对电池的循环稳定性进行了改善。Joseph 等[51]利用水热法合成了六方隧道结构的 $MoO_3$，该材料有一个活化的过程，起始容量仅有 39.3 mA·h/g，循环 67 周后容量达到最大为 314.0 mA·h/g，循环 400 周后，放电容量仍有 265.0 mA·h/g，具有较好的循环稳定性。

### 3.4 钠超离子导体型 $Na_3V_2(PO_4)_3$

最近，Nacimiento 等[52]报道了用于水系铝离子电池的正极材料钠超离子导体结构 $Na_3V_2(PO_4)_3$，以 0.1 mol/L $AlCl_3$ 为电解液，在 60 mA/g 的电流密度下，$Na_3V_2(PO_4)_3$ 的首周放电容量为 100 mA·h/g，循环 20 周后，容量保持率不足 40%，容量的衰减归因于正极材料的部分溶解和结构崩塌。第 1 周充电时 $Na^+$从 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 中脱出，放电时 $Al^{3+}$嵌入材料中。$Al^{3+}$替换了 $Na^+$形成新的 Al—O 键削弱了 Na—O 键，从而导致了材料的结构不稳定。此外，Nacimiento 等认为体相嵌入和表面电容同时贡献容量，且少量的质子也会嵌入材料中。

### 3.5 其他材料

对于不能嵌入铝离子的活性材料，铝离子和电子进入材料中可以使其发生化学键断裂和新键形成，实现电化学转化型反应，可作为能量存储和转化的另一选择[53]。Kumar 等[21]将转换型材料 $FeVO_4$ 作为正极材料用于水系铝离子电池。放电产物为铝离子 $FeVO_4$ 生成的 $Al_xV_yO_4$ 尖晶石相和非晶态 Fe–O–Al 相以及 $FeVO_4$ 与电解液生成的 $V_2O_5$ 和金属相 $Fe_3Al$。表 2 总结了目前报道的一些用于水系铝离子电池的电极材料的电化学性能。电解质的电化学窗口等基本性质和集流体对电极材料活性的影响[54]以及集流体对电池内阻的影响对电极材料电化学性能的发挥起着重要的作用。

**表 2 用于水系铝离子电池的电极材料的电化学性能**

**Table 2 Electrochemical performances of electrode materials for aqueous aluminum ion batteries**

| Electrode material | Current collector | Electrolyte | Current density/ ($A·g^{-1}$) | Capacity/ ($mA·h·g^{-1}$) | Capacity retention/% (Cycle number) | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CuHCF | Ti | 1.00 mol/L $Al(NO_3)_3$ | 0.05 | 55 | | [28] |
| CuHCF | Ti | 0.50 mol/L $Al(SO_4)_3$ | 0.40 | 41 | 55 (1 000) | [29] |
| $K_2CoFe(CN)_6$ | Ti | 1.00 mol/L $Al(NO_3)_3$ | 0.10 | 50 | 76 (1 600) | [30] |
| $FeFe(CN)_6$ | Ti | 5.00 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ | | 116 | 61 (100) | [25] |
| KNHCF | C | 5.00 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ | 0.02 | 47 | 52 (500) | [31] |
| Graphite nanosheets | C | $Al_2(SO_4)_3$/$Zn(CHCOO)_2$ | 0.50 | 80 | 94 (200) | [32] |
| Graphite | | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | 0.50 | 95 | 19 (100) | [33] |
| Graphite | | “Water–in–salt” $AlCl_3$ electrolyte | 0.50 | 165 | 95 (1 000) | [34] |
| $TiO_2$ nanospheres | Ni | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | | 183 | 97 (25) | [40] |
| Graphene(G)-$TiO_2$ | Stainless steel | 0.25 mol/L $AlCl_3$ | 6.25 | 50 | 64 (125) | [22] |
| G-$TiO_2$ | Stainless steel | 0.50 mol/L $AlCl_3$ | 6.25 | 40 | 100 (90) | [42] |
| $TiO_2$/carbon nanotube | Ni | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | | 170 | 94 (100) | [41] |
| Xerogel-$V_2O_5$ | C | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | 0.06 | 120 | 63 (13) | [43] |
| $Mn_3O_4$ | C | 5.00 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ | 0.03 | 467 | 58 (60) | [47] |
| $\alpha$-$MnO_2$ | C/Ti | 2.00 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$ | 0.10 | 380 | 44 (40) | [13] |
| Birnessite-$MnO_2$ | Stainless steel | 2.00 mol/L $Al(CF_3SO_3)_3$+ 0.50 mol/L $MnSO_4$ | 0.10 | 530 | 60 (65) | [48] |
| $MoO_3$ | Graphite film | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | 2.50 | 680 | 25 (20) | [23] |
| G-$MoO_3$ | Graphite film | 1.00 mol/L $AlCl_3$($H_2O$/diglyme) | 2.50 | 314 | 84 (400) | [50] |
| $Na_3V_2(PO_4)_3$ | | 0.10 mol/L $AlCl_3$ | 0.06 | 100 | 40 (20) | [52] |
| $FeVO_4$ | Ti | 1.00 mol/L $AlCl_3$ | 0.06 | 350 | 10 (20) | [21] |

## 4 总结与展望

水系铝离子电池是一类新型的多电子反应化学电源，已经受到越来越多研究者的关注。金属铝负极表面存在的氧化铝钝化膜使其不容易受到电解液的腐蚀但也限制了金属铝负极与电解液的接触，通过对金属铝负极进行预处理可有效解决这一问题。铝离子 $Al^{3+}$只能在 pH<2.6 的酸性水溶液中稳定存在，因此水系铝离子电池的电解质主要为强酸性铝盐的水溶液。此外，研究者在电解液中引入了功能性添加剂来提高水系铝离子电池的电化学性能，设计了凝胶聚合物电解质用于柔性水系铝离子电池中。据目前的报道，一些普鲁士蓝类似物、过渡金属氧化物等电极材料能够在水系电解质中可逆地嵌入/脱嵌铝离子，并且展现出了一定的容量。

近几年，水系铝离子电池的研究取得了快速的进展，但同时也面临着诸多挑战，其中包括：1) 铝离子与主体材料之间强烈的静电相互作用，导致铝离子的动力学缓慢；2) 电极材料较差的结构稳定性导致了电池的容量衰减和较差的循环性能；3) 表面氧化铝钝化膜对金属铝负极活性的影响；4) 水系电解液的电化学窗口较窄限制了水系铝离子电池的工作电压[55]；5) 析氢、析氧反应会消耗水系电解液中的水，导致电池的循环稳定性较差。

针对上述提出的问题，可考虑以下解决策略：1) 在储铝材料中构建部分结合水，通过水分子的静电屏蔽效应减缓铝离子与嵌入材料之间的强相互作用[56]；对于层状嵌入型材料，还可预嵌入半径较大的离子增大层间距，以促进铝离子的迁移；2) 通过在储铝电极材料上包覆一层结构稳定的导电性材料来提升电化学反应的稳定性；3) 对金属铝负极进行预处理，以构建有利于铝离子迁移的通道，更好地实现铝的溶解/沉积反应[11–12, 57]；4) 匹配不同的铝盐或调节铝盐浓度，来调整储铝反应的电位区间；5) 通过调节电解液的 pH 值，抑制水电解的副反应；或者在电极材料表面构建一层电子绝缘、离子导电的人工固态电解质膜(SEI)，阻止水的电解反应，可在一定程度上抑制析氢、析氧反应。

**参考文献**:


[1] SOVACOOL B K. The intermittency of wind, solar, and renewable electricity generators: Technical barrier or rhetorical excuse?[J]. Util Policy, 2009, 17(3–4): 288–296.

[2] SOLOVEICHIK G L. Battery technologies for large-scale stationary energy storage[J]. Annu Rev Chem Biomol Eng, 2011, 2: 503–527.

[3] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928–935.

[4] WU F, WU C. New secondary batteries and their key materials based on the concept of multi-electron reaction[J]. Chin Sci Bull, 2014, 59(27): 3369–3376.

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

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

[7] VERMA V, KUMAR S, MANALASTAS W, et al. Progress in rechargeable aqueous zinc- and aluminum-ion battery electrodes: Challenges and outlook[J]. Adv Sustain Syst, 2019, 3(1): 1800111.

[8] TANG W, ZHU Y, HOU Y, et al. Aqueous rechargeable lithium batteries as an energy storage system of superfast charging[J]. Energ Environ Sci, 2013, 6(7): 214–293.

[9] KIM H, HONG J, PARK K, et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11788–11827.

[10] 王华丽，白莹，陈实，等. 室温铝二次电池及其关键材料[J]. 化学进展, 2013, 25(8): 1392–1400.
WANG Huali, BAI Ying, CHEN Shi, et al. Prog Chem (in Chinese), 2013, 25(8): 1392–1400.

[11] WANG H, GU S, BAI Y, et al. Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(45): 22677–22686.

[12] WANG H, GU S, BAI Y, et al. High-voltage and noncorrosive ionic liquid electrolyte used in rechargeable aluminum battery[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(41): 27444–27448.

[13] ZHAO Q, ZACHMAN M J, Al Sadat W I, et al. Solid electrolyte interphases for high-energy aqueous aluminum electrochemical cells[J]. Sci Adv, 2018, 4(11): u8131.

[14] NANDI S, LAHAN H, DAS S K. A proof of concept for low-cost rechargeable aqueous aluminum-ion battery[J]. Bull Mater Sci, 2020, 43(1): 26.

[15] HOLLAND A, MCKERRACHER R D, CRUDEN A, et al. An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte[J]. J Appl Electrochem, 2018, 48(3): 243–250.

[16] WANG P, CHEN Z, JI Z, et al. A flexible aqueous Al ion rechargeable full battery[J]. Chem Eng J, 2019, 373: 580–586.

[17] WANG P, CHEN Z, WANG H, et al. A high-performance flexible aqueous Al ion rechargeable battery with long cycle life[J]. Energy Storage Mater, 2019, https://doi.org/ 10.1016/j.ensm.2019.09.038.

[18] ZHAO H, XU J, YIN D, et al. Electrolytes for batteries with earth-abundant metal anodes[J]. Chem Euro J, 2018, 24(69): 18220–18234.

[19] HUANG S, ZHU J, TIAN J, et al. Recent progress in the electrolytes of aqueous zinc-ion batteries[J]. Chem Euro J, 2019, 25(64): 14480–14494.

[20] MANALASTAS W, KUMAR S, VERMA V, et al. Water in rechargeable multivalent-ion batteries: An electrochemical pandora's box[J]. ChemSusChem, 2019, 12(2): 379–396.

[21] KUMAR S, SATISH R, VERMA V, et al. Investigating $FeVO_4$ as a cathode material for aqueous aluminum-ion battery[J]. J Power Sources, 2019, 426: 151–161.

[22] LAHAN H, BORUAH R, HAZARIKA A, et al. Anatase $TiO_2$ as an anode material for rechargeable aqueous aluminum-ion batteries:

Remarkable graphene induced aluminum ion storage phenomenon[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(47): 26241–26249.

[23] LAHAN H, DAS S K. $Al^{3+}$ ion intercalation in $MoO_3$ for aqueous aluminum-ion battery[J]. J Power Sources, 2019, 413: 134–138.

[24] LIU Y, SANG S, WU Q, et al. The electrochemical behavior of $Cl^-$ assisted $Al^{3+}$ insertion into titanium dioxide nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2014, 143: 340–346.

[25] ZHOU A, JIANG L, YUE J, et al. Water-in-salt electrolyte promotes high-capacity $FeFe(CN)_6$ cathode for aqueous Al-ion battery[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(44): 41356–41362.

[26] CHEN W, LI G, PEI A, et al. A manganese-hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage[J]. Nat Energy, 2018, 3(5): 428–435.

[27] WANG R Y, SHYAM B, STONE K H, et al. Reversible multivalent (monovalent, divalent, trivalent) ion insertion in open framework materials[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(12): 1401869.

[28] LI Z, XIANG K, XING W, et al. Reversible aluminum-ion intercalation in prussian blue analogs and demonstration of a high-power aluminum-ion asymmetric capacitor[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(5): 1401410.

[29] LIU S, PAN G L, LI G R, et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(3): 959–962.

[30] RU Y, ZHENG S, XUE H, et al. Potassium cobalt hexacyanoferrate nanocubic assemblies for high-performance aqueous aluminum ion batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 382: 122853.

[31] GAO Y, YANG H, WANG X, et al. The compensation effect mechanism of Fe-Ni mixed Prussian blue analogues in aqueous rechargeable aluminum-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2020, 13, 732–740.

[32] WANG F, YU F, WANG X, et al. Aqueous rechargeable zinc/aluminum ion battery with good cycling performance[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(14): 9022–9029.

[33] NANDI S, DAS S K. Realizing a low-cost and sustainable rechargeable aqueous aluminum-metal battery with exfoliated graphite cathode[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(24): 19839–19847.

[34] PAN W, WANG Y, ZHANG Y, et al. A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminum-ion battery with superior performance[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(29): 17420–17425.

[35] KAVAN L, GRÄTZEL M, GILBERT S E, et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(28): 6716–6723.

[36] LIU S, HU J J, YAN N F, et al. Aluminum storage behavior of anatase $TiO_2$ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(12): 9743.

[37] GHICOV A, TSUCHIYA H, HAHN R, et al. $TiO_2$ nanotubes: $H^+$ insertion and strong electrochromic effects[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(4): 528–532.

[38] LYON L A, HUPP J T. Energetics of the nanocrystalline titanium dioxide/aqueous solution interface: Approximate conduction band edge variations between $H_0$ =−10 and $H_-$=+26[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(22): 4623–4628.

[39] SANG S, LIU Y, ZHONG W, et al. The electrochemical behavior of $TiO_2$-NTAs electrode in $H^+$ and $Al^{3+}$ coexistent aqueous solution[J]. Electrochim Acta, 2016, 187: 92–97.

[40] KAZAZI M, ABDOLLAHI P, MIRZAEI-MOGHADAM M. High surface area $TiO_2$ nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2017, 300: 32–37.

[41] KAZAZI M, ZAFAR Z A, DELSHAD M, et al. $TiO_2$/CNT nanocomposite as an improved anode material for aqueous rechargeable aluminum batteries[J]. Solid State Ionics, 2018, 320: 64–69.

[42] LAHAN H, DAS S K. An approach to improve the $Al^{3+}$ ion intercalation in anatase $TiO_2$ nanoparticle for aqueous aluminum-ion battery[J]. Ionics, 2018, 24(6): 1855–1860.

[43] GONZÁLEZ J R, NACIMIENTO F, CABELLO M, et al. Reversible intercalation of aluminium into vanadium pentoxide xerogel for aqueous rechargeable batteries[J]. RSC Adv, 2016, 6(67): 62157–62164.

[44] SONG M, TAN H, CHAO D, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(41): 1802564.

[45] 张磊，李荣兴，俞小花，等. 复合氧化物的制备及其在铝–空气电池中的性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1306–1312.
ZHANG Lei, LI Rongxing, YU Xiaohua, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1306–1312.

[46] 李文博，李世友，耿彤彤，等. 锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 73–78.
LI Wenbo, LI Shiyou, GENG Tongtong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 73–78.

[47] WU C, GU S, ZHANG Q, et al. Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 73.

[48] HE S, WANG J, ZHANG X, et al. A high–energy aqueous aluminum–manganese battery[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(45): 1905228.

[49] WANG F, LIU Z, WANG X, et al. A conductive polymer coated $MoO_3$ anode enables an Al-ion capacitor with high performance[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(14): 5115–5123.

[50] LAHAN H, DAS S K. Graphene and diglyme assisted improved $Al^{3+}$ ion storage in $MoO_3$ nanorod: Steps for high-performance aqueous aluminum-ion battery[J]. Ionics, 2019, 25(7): 3493–3498.

[51] JOSEPH J, O'MULLANE A P, OSTRIKOV K K. Hexagonal molybdenum trioxide (h-$MoO_3$) as an electrode material for rechargeable aqueous aluminum-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(24): 6002–6008.

[52] NACIMIENTO F, CABELLO M, ALCÁNTARA R, et al. NASICON-type $Na_3V_2(PO_4)_3$ as a new positive electrode material for rechargeable aluminum battery[J]. Electrochem Acta, 2018, 260: 798–804.

[53] 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.

[54] LAHAN H, DAS S K. Active role of inactive current collector in aqueous aluminum-ion battery[J]. Ionics, 2018, 24(7): 2175–2180.

[55] LIU Z, HUANG Y, HUANG Y, et al. Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(1): 180–232.

[56] WANG H, BI X, BAI Y, et al. Open-structured $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ nanoflakes as highly reversible cathode material for monovalent and multivalent intercalation batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(14): 1602720.

[57] WU F, ZHU N, BAI Y, et al. An interface-reconstruction effect for rechargeable aluminum battery in ionic liquid electrolyte to enhance cycling performances[J]. Green Energy Environ, 2018, 3: 71–77.