第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210082

综 合 评 述

多价离子电池的研究现状与展望

高靖宇，王功瑞，李 杰，章根强

(中国科学技术大学化学与材料科学学院，合肥 230026)

摘 要：近些年来，因金属镁、铝、钙、锌等储量丰富，成本低廉和高安全性，基于多价阳离子(如 Al^{3+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Zn^{2+}等)的可充电电池受到了广泛关注。本工作总结了国内外研究团队在多价离子电池研究方面取得的成果和突破性进展，发现目前多价离子电池研究体系中关于铝离子和镁离子电池的相关研究工作较多，主要侧重于正负极材料的开发以及电解液组分的优化。然而，在多价离子电池体系的快速发展中，我们发现仍然存在一些棘手的问题有待解决，比如正极材料的结构不稳定，较慢的离子迁移速率，负极的钝化及枝晶问题，以及电解液的腐蚀性等。最后就目前多价离子电池体系未来的发展方向进行了展望，即在以后的研究中寻找高能量密度的多价离子电池模型是主要的研究方向，其中可以在正负极材料的结构修饰和性能改进、电解液优化及多组分的匹配等方面进行探究和尝试，以此来获得高性能的多价离子电池。

关键词：多价离子电池；正极材料；负极材料；电解液
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1278–18
网络出版时间：2021–06–25

Recent Development and Future Perspective for Multivalent Ion Batteries

GAO Jingyu, *WANG Gongrui*, *LI Jie*, *ZHANG Genqiang*
(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: In recent years, rechargeable batteries based on multivalent cations (Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, *etc*.) have attracted extensive attention due to their high natural abundance, low cost and good chemical safety. In this review, some achievements and breakthrough progress in the study of multivalent ion batteries, both from home and abroad research teams were summarized. It is found that most researches are focused on the development of anode and cathode materials and the optimization of electrolyte components in aluminum-ion and magnesium–ion batteries. However, there are still some tricky problems to be solved in the rapid development of multivalent ion batteries, such as the structural instability of the cathode materials, the slow migration of ions, the passivation and dendrite problems of the anodes, and the corrosion of the electrolytes. Finally, the future perspective of multivalent ion batteries is prospected. In the later study, looking for multivalent ion battery model with high energy density is the main research direction, in which we could make some explorations and experiments on the modification to the cathode and anode structures to improve corresponding performance, as well as the optimization and matching of multicomponent electrolytes to obtain high-performance multivalent ion batteries.

Keywords: multivalent ion batteries; cathode material; anode material; electrolyte

日益加重的能源危机和环境污染问题使人们开始重视清洁高效的可再生能源的开发和利用，同时由于可再生能源具有间歇性和地域性的特点，发展大规模储能系统变得尤为重要。在众多储能技术中，锂离子电池由于具有高能量密度、高功率密度等优点而被广泛应用，然而锂资源在地壳中的储量有限且分布不均匀，一定程度上制约了锂离子电池在智能电网和电动汽车上的大规模应用，同时锂离子电池的广泛生产和使用导致了锂资源价格的急剧上升，所以利用地球储量更丰富的元素发展低成本、高安全性和长循环寿命的新型电池体系势在必行。有鉴于此，基于多价阳离子(如 Al^{3+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}，

收稿日期：2021–01–27。　修订日期：2021–04–07。
基金项目：国家自然科学基金(51772284)。
第一作者：高靖宇(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：章根强(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–27.　**Revised date:** 2021–04–07.
First author: GAO Jingyu (1996–), male, Doctoral candidate.
E-mail: gaojy@mail.ustc.edu.cn
Correspondent author: ZHANG Genqiang (1982–), male, Ph.D, Professor.
E-mail: gqzhangmse@ustc.edu.cn

Zn^{2+}等)的可充电电池因金属铝、镁、钙、锌等储量丰富，成本低廉和高安全性近些年来受到了广泛关注。如图 1 所示，近十年来多价离子电池逐渐成为人们研究的焦点，相关的文章发表数量从 2015 年来呈大幅度上升，尤其是占主导地位的铝离子电池和镁离子电池，同时对于有很大发展前景的钙离子和非水系锌离子电池体系的研究也在逐渐增多。

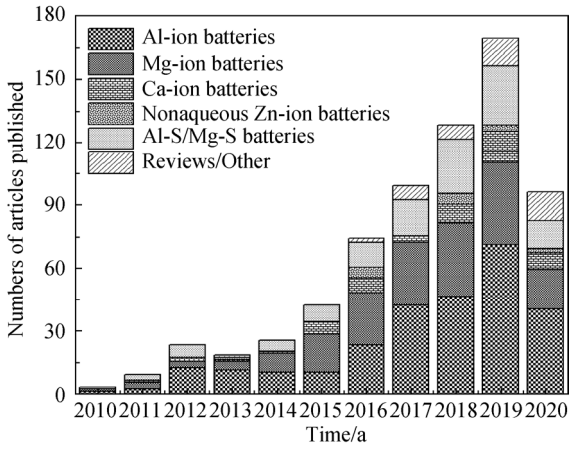


图 1　近十年多价离子电池发表文章数量

Fig. 1　Number of publications on the multivalent ion batteries in the last decade

多价离子电池主要由正极材料，负极材料以及电解液组成(见图 2)，在多价离子电池中负极材料一般是多价金属单质及其合金类材料，正极材料主要有碳材料，金属氧化物，金属硫化物，金属硒化物等，电解液多为有机电解质、熔融盐电解质以及聚合物电解质等。在多价离子电池充放电过程中，携带更多电荷的多价金属离子在正极材料中进行嵌入和脱出，使得多价离子电池相对于锂离子电池提供更多的容量。

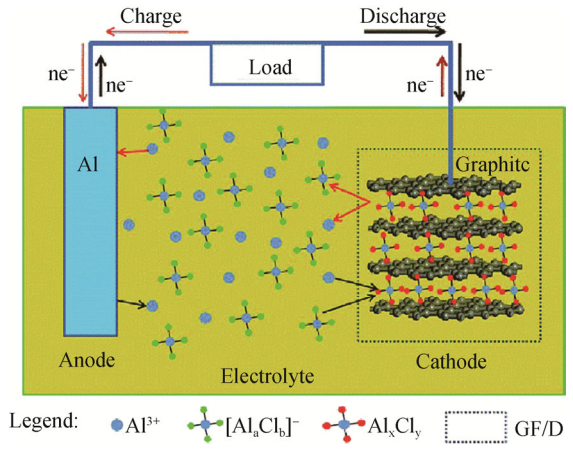


图 2　在充放电过程中铝基全电池系统示意图[1]

Fig. 2　Schematic representation of an aluminum-based full-battery system during the charge and discharge process[1]

本研究主要对近几年来各种多价离子电池的发展现况和研究成果进行了概述，同时对于多价离子电池面临的挑战以及未来的发展进行了总结和展望。

1　铝离子电池

铝离子电池的工作原理是金属铝负极和电解质之间发生的金属铝的沉积和溶解过程以及在电解质和正极材料之间同时发生的氯铝酸根离子或 Al^{3+}的嵌入和脱出反应。目前电解液的配比以及正极材料的探索是铝离子电池研究的重点方向。

1.1　正极材料

目前铝离子电池的电化学性能主要受限于正极材料，因为在铝离子电池体系中正极材料的比容量要远低于金属铝负极，同时正极材料的充放电性能决定着铝离子电池的能量密度。当前已报道的正极材料主要有碳基材料、金属氧化物、金属硫化物以及金属硒化物等。碳基材料由于其高导电性、廉价且储量丰富等优点，在储能领域应用极为广泛，而且一些碳材料特定的层状结构和管状结构更加有利于离子的嵌入和脱出。在铝离子电池中，石墨作为正极材料最早的报道可以追溯到 1988 年，Gifford 等和 Palmisano 等[2]将石墨正极负载在钼箔集流体上，以 $AlCl_3$(氯化铝)和 1，2–二甲基–3–丙基咪唑氯化物(DMPIC)摩尔比为 1.5:1 配制的离子液体作为电解液组装 Al/石墨电池，这种电池在 1~10 $mA·g^{-1}$的电流密度下的放电比容量为 35 到 40 $mA·h·g^{-1}$，而且在 100%放电深度下具有超过 150 次的循环寿命。2015 年，戴宏杰等[3]以三维(3D)石墨烯泡沫作为正极组装的铝离子电池在经过 7 500 次循环后其放电比容量基本没有衰减(图 3)。之后该研究团队又制备出单层 3D 石墨烯泡沫[4]，通过垂直放置使得离子电解质更易于扩散到正极材料中，缩短$[Al_xCl_y]^-$离子扩散路径，从而提高铝离子电池的倍率性能和循环性能。鲁兵安等[5]通过对海绵石墨进行 Ar^+等离子体腐蚀造孔获得了孔隙率更高的三维海绵石墨，以这种海绵石墨作为正极材料组装的软包电池在电流密度为 5 000 $mA·g^{-1}$下释放出高达 123 $mA·h·g^{-1}$的比容量且可以循环 10 000 圈。为了从理论上了解在铝离子电池中发生的电化学过程，Biswarup 等[6]用第一性原理研究了 $AlCl_4^-$在块状石墨电极材料中的插层反应。研究发现，$AlCl_4^-$离子第 1 次插层是速度控制步骤，同时计算得到的比容量约为 69.62 $mA·h·g^{-1}$，与报道的实验结果基本吻合，所以作者认为层间距更大的类石墨层状材料在铝离子电池正极材料的应

用中具有很大的前景。碳材料虽然作为铝离子电池正极表现出优异的电化学性能，但是由于在碳类正极材料端主要由单电子的$[Al_xCl_y]^-$传递电荷而不是三电子的 Al^{3+}，导致碳类材料的比容量一直无法得到很大的提升，所以如何实现三价 Al^{3+}在碳基正极材料中进行嵌入和脱出还需要更多的研究。

此外，过渡金属化合物作为正极材料在铝离子电池中的应用也有很多报道，比如过渡金属氧化物(TMO)，硫化物以及硒化物等。Paranthaman 等[7]以 λ-Mn_2O_4 作为正极材料，摩尔比为 2:1 的 $AlCl_3$/[EMIm]Cl (氯化铝/1–乙基–3–甲基咪唑氯盐)组成的电解质作为电解液组装 Al/λ–Mn_2O_4 电池，这项工作将 TMO 应用到铝离子电池正极材料中，后续例如多孔 CuO 微球[8]、WO_{3-x} 纳米棒[9]、TiO_2 纳米管[10]、SnO_2/C 纳米复合物[11]等也被报道可以用作铝离子电池的正极材料，其中 V_2O_5(五氧化二钒)近几年已成为大家研究的热点材料。Archer 等[12]制备出 V_2O_5 纳米线并将其应用到铝离子电池的正极材料中，其首圈放电比容量高达 305 $mA·h·g^{-1}$，循环 20 圈后容量仍然保持在 273 $mA·h·g^{-1}$。此后，Khalil Amine 等[13]将负载 V_2O_5 的泡沫镍直接用作铝离子电池的正极材料，测试发现：V_2O_5 在酸性电解质中会与金属 Al 发生反应，同时通过对比无黏结剂的 Ni–V_2O_5 电极材料和使用了 PVDF(聚偏氟乙烯)以及 PTFE(聚四氟乙烯)黏结剂的 V_2O_5 材料的电化学性能，发现无黏结剂的 Ni–V_2O_5 正极材料可以释放出更高的比容量。此外，Chiku 等[14]设计合成的无定形 V_2O_5 与碳复合的正极材料，在 22.1 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下所释放的比容量高达 100 $mA·h·g^{-1}$，而且 XPS(X 射线光电子能谱)测试结果证实在充放电过程中 V 元素的价态发生了变化，对应着在充放电过程中发生的 V_2O_5 和 AlV_2O_5 之间的转化。

由于氧原子的电负性大于硫原子，金属硫化物与 Al^{3+}之间的静电作用相对于过渡金属氧化物较小，因此在充放电过程中，过渡金属硫化物作为铝离子电池正极材料时表现出的电化学性能要远优于金属氧化物。在已报道的金属硫化物正极材料中，不同的金属硫化物对应着不同的离子脱嵌机制。郭居晨等[15]报道的以 Mo_6S_8 立方块为正极材料组装的铝离子电池在 6 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下可以循环 50 圈，充放电过程主要对应 $AlCl_4^-$的嵌入和脱出。Yang 等[16]报道的多孔 SnS 薄片作为铝离子电池正极材料在 100 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下，可逆比容量高达 250 $mA·h·g^{-1}$ 且稳定循环 1 000 圈以上，同时非原位的 XRD(X 射线衍射)和 XPS 结果证明 SnS 作为正极材料在充放电过程中对应的电化学反应也是 $AlCl_4^-$的嵌入和脱出。但是对于已报道的纳米花球状的 CuS 正极材料[17]，非原位 XPS 结果表明在放电过程中 CuS 中的二价铜会被还原成一价，而且非原位的 XRD 结果显示在放电结束后，正极材料中

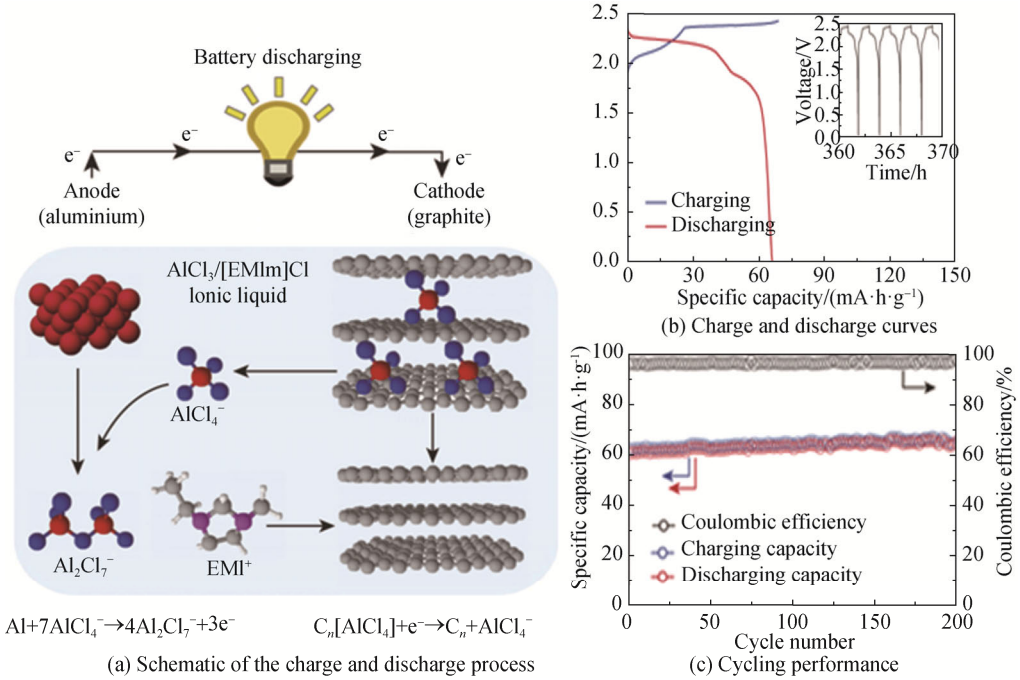


图 3 “一分钟充满电”的新型铝离子电池[3]

Fig. 3 A new "charged in one minute" aluminium-ion battery[3].

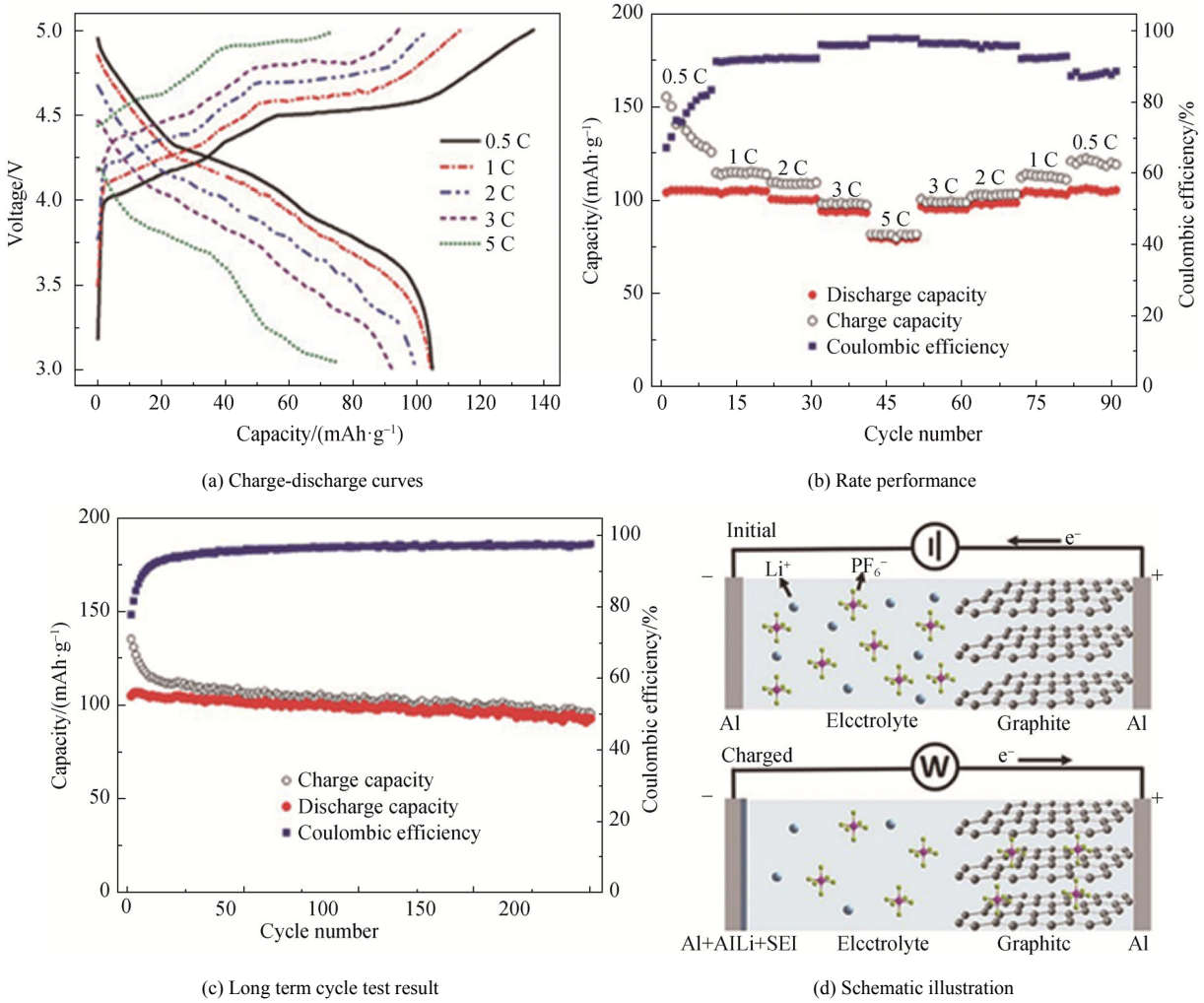
会有 Al_2S_3 产生，因此对于铝离子电池正极材料 CuS 来说，其充放电过程对应的电化学反应为 CuS 与 Cu_2S 和 Al_2S_3 之间的转化。此外，在其他金属硫化物如 Ni_2S_3[18]、NiS[19]以及 Co_9S_8[20]也被证明反应机制是转化反应。金属硒化物相对于金属氧化物和硫化物来说，晶胞面积一般较大从而在充放电过程中更加有利于离子的脱嵌。赵金保等[21]用 $Cu_{2-x}Se$ 作为正极材料组装的铝离子电池在 200 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下可以释放出高达 241 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量，非原位的 XPS 和 XRD 结果显示充放电过程对应的电化学反应为 $AlCl_4^-$的脱嵌，Al 的核磁共振谱的分析结果也表明电解液中存在 $AlCl_4^-$和 $Al_2Cl_7^-$的互相转化过程。王连洲等[22]通过对制备的 $CoSe_2$/C 纳米块作为正极材料进行电化学测试和结构表征，结果表明放电过程中主要为 Al^{3+}的嵌入同时伴随着单质 Co 和 $Al_mCo_nSe_2$ 的生成，而且正是由于放电过程中 Al^{3+}取代了 $CoSe_2$ 中的部分 Co^{2+}，生成的单质 Co 会溶解流失从而引起 $CoSe_2$ 正极材料的结构粉化，导致组装的铝离子电池容量衰减。因此，作者用静电自组装法在 $CoSe_2$/C 的纳米块外包覆了一层 *r*GO，结果显示，*r*GO 的包覆不仅增加了电极材料的导电性，而且成功抑制了单质 Co 的溶解从而缓解了正极材料结构的粉化。

1.2　电解液

电解液作为电池内部电荷传输和电极材料发生电化学转化的媒介，在很大程度上决定了电池的工作机制，影响电池的循环性能以及倍率性能等。目前，常用的铝离子电池电解液为室温熔盐离子液体，离子液体作为电解质具有较大的电化学窗口、极好的抗氧化性和良好的导电性，一般为无水 $AlCl_3$ 与 EMImCl、BMImCl(1–丁基–3–甲基咪唑氯盐)按特定比例混合的离子液体。此外，以无水 $AlCl_3$ 和尿素混合的离子液体作为电解液的工作也陆续被报道[24–25]，尿素电解液虽然相对原料成本较低，但是由于纯尿素和无水氯化铝混合离子液体室温下黏度太大，使得组装的铝离子电池在室温下往往表现出缓慢的动力学性能和较差的倍率性能。基于此，焦树强等[26]将无水 $AlCl_3$、尿素和 EMImCl 按照摩尔量之比为 1.30∶0.95∶0.05 的比例配置了 3 组分的离子液体，并且以碳纸为正极、金属铝为负极组装的铝离子电池在该电解液中表现出优异的循环性能，并且通过原位 Raman 测试发现在充放电过程中石墨的 *G* 峰发生了可逆分裂，表明正极端发生的电化学反应是 $AlCl_4^-$在石墨中的可逆插层。2019 年，Wu 等提出了一种水系电解液[27]，即在去离子水中溶解 5 $mol·L^{-1}$ 的三氟甲磺酸铝($Al(OTF)_3$)电解质，并以 $Al_xMnO_2·nH_2O$ 作为正极材料，金属铝为负极制备的水系 Al/$Al(OTF)_3$/$Al_xMnO_2·nH_2O$ 铝离子电池，在 30 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下可逆放电容量高达 467 $mA·h·g^{-1}$，但是 Coulomb 效率仅有 80%，这很大程度上制约了其在大规模储能方面的应用。

基于铝离子电池体系，研究人员对于高能量密度的铝基双离子电池体系进行了开发。在 2016 年，Zhang 等[28]报道了以金属铝为负极，石墨为正极组装的双离子电池体系，该电池体系在 4 M $LiPF_6$(溶剂为EMC碳酸甲乙酯和质量分数为2%的VC)的电解液中性能最好。如图 4 所示，在加入 VC(碳酸亚乙烯酯)后铝/石墨双离子电池可以在0.5 C的电流密度下释放出 105 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量，同时经过 50 次循环后容量保持率高达 96%，而且在电流密度增加到 5 C 时，铝/石墨双离子电池的容量依旧可以保持在 79 $mA·h·g^{-1}$。非原位 XRD，SEM(扫描电子显微镜)和 TEM(透射电子显微镜)等测试结果表明：在组装的铝/石墨双离子电池中负极端发生的是 Al 和 Li^+的合金化反应伴随着 AlLi 合金的生成，同时正极端则对应 PF_6^-在石墨层中的嵌入反应。所以根据反应机理可以推测出该电池体系能够取得优异的电化学性能主要因为两点：首先 AlLi 合金的生成带来的体积变化较小，其次在铝电极表面形成 VC 诱导的固体–电解液界面膜(SEI)层可以较好地抑制 Li–Al 合金化反应对于电极材料结构的破坏。基于此项工作，该课题组[29]又以碳微球(MCMB)为正极，金属铝为负极研发出新型 Al/MCMB 双离子电池，电解液为 1.5 M LiTFSI/Pyr_{14}TFSI (添加剂为质量比 10%的 FEC)。和 Al/石墨体系类似，该 Al/MCMB 双离子电池正极端发生的是 $TFSI^-$在碳层之间的插层，负极则发生的是 Al 和 Li 的合金化反应。由于离子液体在高工作电压下具有良好的稳定性，同时电解液中 FEC，碳酸丙烯酯添加剂可以使得铝箔上形成稳定的 SEI 膜，Al/MCMB 双离子电池在0.5 C的电流密度下经过300次循环后依然可以具有 98 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量。而且以 MCMB 正极和 Al 负极组装的软包电池在功率密度为 109 $W·kg^{-1}$ 下可以表现出 221 $W·h·kg^{-1}$ 的能量密度。在以碳酸酯为添加剂的电解液体系中，鲁兵安等[30]以金属铝为负极，3D 石墨烯泡沫(3DGF)为正极组装了高性能的 Al/3DGF 双离子电池，在 1 mol/L $Al(ClO_4)_3$(添加剂为 PC 和质量比 5.5%的 FEC)的电解液中，Al/3DGF 双离子电池在 2.0 $A·g^{-1}$ 的电流密

度下可以表现出 101 mA·h·g^{-1} 的比容量，经过 400 次循环后容量几乎没有减少。在充电过程中，Al^{3+} 在金属 Al 负极上进行电化学沉积同时阴离子(ClO_4^-)插入到 3DGF 正极；相反地，放电过程中 Al 负极被氧化使得 Al^{3+}迁移到电解液中，ClO_4^-从正极中脱出。目前关于铝基双离子电池体系的报道较少，在长循环过程中虽然能取得高的比容量和优异的稳定性，但是各类铝基双离子电池体系所表现出的 Coulomb 效率普遍较低，在未来的研究中如何找到 Coulomb 效率低的原因并解决这个问题仍然具有很大的挑战。



(a) Charge-discharge curves (b) Rate performance

(c) Long term cycle test result (d) Schematic illustration

图 4 一种铝/石墨双离子电池[28]

Fig. 4 A aluminum–graphite dual-ion battery[28]

综上所述，铝离子电池由于其独特的多电子转移反应和较高的理论比容量，目前受到了越来越多的关注和研究，其中，高性能正极材料的探索对于铝离子电池的发展最为重要。表 1 为各种正极材料性能对比结果。由表 1 可见，成本低廉的碳材料作为最受关注的铝离子电池正极材料，在未来依旧可以通过杂原子掺杂、增大材料本身的比表面积以及修饰材料的缺陷活性位点来提高其循环稳定性和比容量；其次过渡金属化合物在循环过程中存在的最大问题就是稳定性太差，将其与导电性较好的碳基材料复合目前已成为较为有效的改性手段来提高过渡金属基正极材料的循环性能和倍率性能。此外，目前常用的电解液基本为成本较高，水和空气都较为敏感的室温熔盐离子液体，未来仍需要设计制备较为安全稳定的电解液来实现铝在电极材料中可逆的沉积和溶解，而且在保证不会腐蚀集流体、电池壳等的情况下还可以快速溶解掉金属铝表面的致密氧化铝薄膜，从而提高铝离子电池的电化学性能。

2 镁离子电池

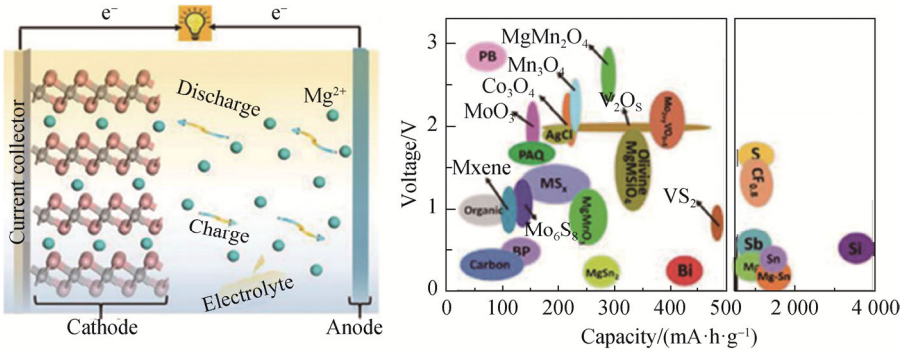
镁是世界上储量最丰富的元素之一，在周期表中与锂处于对角线位置，两者物理化学性质相似。金属镁价格低于锂，无毒且相对于活泼的碱金属更加安全，目前已经广泛应用于许多领域。Mg/Mg^{2+} 的电势低，相对标准电极电位为–2.37 V(*vs.* SHE)，理论比容量较高(2 205 mA·h·g^{-1})，而且能量密度是

锂的 5 倍。基于以上的特点，镁和镁合金有望成为一种理想的电池材料。如图 5 所示，镁离子电池的工作原理与锂离子电池相似，在充电过程中，正极中的镁离子脱离出来，经过电解液传输到负极，同时镁离子嵌入到负极中。目前镁离子电池的研究主要集中在正负极材料的探究以及电解液的开发。

表 1　铝离子电池的电化学性能

Table 1　Electrochemical performances for aluminum-ion batteries

Cathode	Anode	Electrolyte	Rate capability	Cycling stability	Reference
Graphite	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl	About 60 mA·h·g^{-1}/5 (A·g^{-1})	About 100%/7 500 cycles/4 (A·g^{-1})	[3]
3D graphene foam	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl	About 60 mA·h·g^{-1}/12 (A·g^{-1})	About 100%/4 000 cycles/12 (A·g^{-1})	[4]
3D sponge graphite	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	111 mA·h·g^{-1}/8 (A·g^{-1})	About 100%/10 000 cycles/5 (A·g^{-1})	[5]
CuO porous microspheres	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	112 mA·h·g^{-1}/200 (A·g^{-1})	About 52.2%/100 cycles/50 (mA·g^{-1})	[8]
SnO_2/C	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl	72 mA·h·g^{-1}/2 (A·g^{-1})	About 100%/20 000 cycles/2 (A·g^{-1})	[11]
V_2O_5/ Ni foam	Al	$AlCl_3$/[BMIM]Cl	239 mA·h·g^{-1}/44.2 (mA·g^{-1})		[13]
Mo_6S_8	Al	$AlCl_3$/[BMIM]Cl(1.5:1)	25 mA·h·g^{-1}/120 (mA·g^{-1})	80%/50 cycles/6 (mA·g^{-1})	[15]
SnS porous membrane	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl	160.5 mA·h·g^{-1}/500 (mA·g^{-1})	70%/1 000 cycles/200 (mA·g^{-1})	[16]
CuS@C microspheres	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl		About 37%/100 cycles/20 (mA·g^{-1})	[17]
Ni_3S_2@graphene microsheets	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	235 mA·h·g^{-1}/200 (mA·g^{-1})	60%/100 cycles/100 (mA·g^{-1})	[18]
Co_9S_8/C nanotubes	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	154 mA·h·g^{-1}/1 (A·g^{-1})	About 57%/6 000 cycles /1 (A·g^{-1})	[20]
$Cu_{2-x}Se$ nanorods	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	104 mA·h·g^{-1}/500 (mA·g^{-1})	About 42%/100 cycles /200 (mA·g^{-1})	[21]
$CoSe_2$/C @rGO	Al	$AlCl_3$/[EMIm]Cl(1.3:1.0)	104 mA·h·g^{-1}/500 cycles /1 (mA·g^{-1})		[22]



(a) Working principle　　(b) Common cathode and andode

图 5　镁离子电池的工作原理和常见的电极材料[31]

Fig. 5　Working principle and common electrode materials of magnesium–ion batteries[31]

2.1　正负极材料

目前镁离子电池的研究方向主要集中在正极材料，如过渡金属硫属化物、过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物；负极材料大多集中在镁和镁合金等合金材料。20 世纪 80 年代，就有研究人员探索用镁来制造电池。1990 年，Gregory 研究团队[32]使用 Co_3S_4 作为正极，Mg 作为对电极，成功组装了镁离子电池，从技术上验证了镁离子电池的可行性。2000 年，Aurbach 研究团队[33]报道了一种镁离子电池，其使用 Cheverl 相的金属硫化物 Mo_6S_8 作为正极材

料，成功组装完整的可充电的镁离子电池，表明镁离子电池也是一种具有巨大开发潜力的大容量、高功率的电池体系。2004 年，李亚栋研究团队[34]制备纳米尺寸的 MoS_2，并研究了 MoS_2 在镁离子电池中的电化学性能，证明 MoS_2 是一种有效的镁离子电池正极材料。2018 年，金钟研究团队[35]利用水热法制备了一维(1D)链状的 VS_4 纳米正极材料，在镁离子电池中表现出优异的长循环稳定性能。以上研究成果表明：过渡金属硫属化物具有良好的储镁潜力。目前，过渡金属氧化物作为镁离子电池的负极材料研究较多的为 MnO_2 和 V_2O_5。1993 年，Novak 等[36]发现用晶态 V_2O_5 组装镁离子电池，首次放电比容量可以达到 170 $mA·h·g^{-1}$。Imamura 等[37]制备的 V_2O_5/C 复合物，组装成镁离子电池表现出较高的比容量和较好的倍率性能。2015 年，Rajh 等[38]通过电化学沉积技术制备出纳米双层结构的 V_2O_5，组装的镁离子电池放电比容量可达 240 $mA·h·g^{-1}$，表现出优异的储镁性能。2000 年，Munichandraiah 等[39]使用 MnO_2 作为正极材料，成功组装了可充电的镁离子电池。2012 年，Miyayama 等[40]制备的纳米锰钡矿 MnO_2 组装的镁离子电池首圈的放电容量可以达到 210 $mA·h·g^{-1}$。2015 年，Lee 等[41]报道了层状 MnO_2 正极材料在被含水电解质激活后表现出高效的 Mg^{2+}存储。此外聚阴离子型化合物由于价格低廉，热力学稳定等优点得到广泛关注。2001 年，Kishi 研究团队[42]利用溶胶凝胶法制备出 NASICON(钠快离子导体)型的 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ 材料，结果表明：该材料具有储存镁离子的能力。2011 年，努丽燕娜等[43]制备聚阴离子型 $Mg_xM_ySiO_4$(M 为 Fe、Mn、Co、Ni，$x+y=2$)材料作为镁离子电池正极材料，在 C/5 电流密度下，$MgCoSiO_4$ 的放电比容量可高达 300 $mA·h·g^{-1}$，但是该类正极材料显示出 Mg 离子的扩散速率较慢，动力学受限，所以此类材料作为镁离子电池正极有待进一步的研究。通过表 2 中不同正极材料所表现的镁离子电池性能对比可以看出，目前镁离子电池正极种类不多，而且性能普遍不是很好，所以未来还需要探究更多高性能的镁离子电池正极材料。

由于现有的电解液存在镁金属高阻抗行为，所以镁离子电池负极材料的研究主要集中镁和镁合金材料。2013 年，Malay 等[44]利用密度泛函理论(DFT)从理论上计算 MgX(X=硅，锗，锡)结构作为镁的潜在合金型负极材料的能量和扩散行为。2012 年，Arthur 等[45]研究了铋，锑和 $Bi_{1-x}Sb_x$ 合金在镁离子电池的电化学行为，结果表明：纯铋表现出很好的循环性能，在第 100 个循环中保留了 222 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量。2014 年，Shao 等[46]的研究表明，铋纳米管(Bi–NT)作为镁离子电池的合金负极，表现出优异的电化学循环稳定行为，这也为开发镁离子电池负极材料开辟了一条新途径。

表 2 镁离子电池的电化学性能

Table 2 Electrochemical performances for magnesium–ion batteries

Cathode	Anode	Electrolyte	Rate capability	Cycling stability	Reference
VS_4	Mg	0.4 mol/L 2PhMgCl–$AlCl_3$	106 $mA·h·g^{-1}$/0.5 ($A·g^{-1}$)	75.3%/800 cycles/ 0.5 ($A·g^{-1}$)	[35]
V_2O_5/C	Mg	$Mg(ClO_4)_2$/acetonitrile	300 $mA·h·(g–V_2O_5)^{-1}$/12 ($A·g^{-1}$)	About 80%/35 cycles/ 17 ($A·g^{-1}$)	[37]
V_2O_5/CNF	Mg	$Mg(ClO_4)_2$/acetonitrile	150 $mA·h·g^{-1}$/ C/15		[38]
MnO_2/acetylene black	Mg	$Mg(ClO_4)_2$/acetonitrile	145 $mA·h·g^{-1}$/0.1 ($A·g^{-1}$)		[40]
MnO_2 nanowires	Mg	$Mg(ClO_4)_2$/PC	About 120 $mA·h·g^{-1}$/0.4 C	72%/100 cycles/0.4 C	[41]
α-V_2O_5	Mg	0.3 mol/L $Mg(TFSI)_2$/acetonitrile	50 $mA·h·g^{-1}$/4 ($A·g^{-1}$)	80%/10 000 cycles/2 ($A·g^{-1}$)	[47]
WSe_2 nanowires	Mg	0.25 mol/L $Mg(AlCl_2EtBu)_2$	103 $mA·h·g^{-1}$/3 ($A·g^{-1}$)	100%/50 cycles/3 ($A·g^{-1}$)	[48]
δ-MnO_2@C molecular sieve	VO_2 nanowires	1 mol/L $MgSO_4$	59.1 $mA·h·g^{-1}$/500 ($mA·g^{-1}$)	46.9%/100 cycles/ 50 ($mA·g^{-1}$)	[49]
$MgFe_xMn_{2-x}O_4$	Mg	0.5 mol/L $MgCl_2$	78.5 $mA·h·g^{-1}$/1 ($A·g^{-1}$)	About 100%/1 000 cycles/1 ($A·g^{-1}$)	[50]

2.2 电解液

除了正负极材料之外，电解液也是阻碍镁离子电池发展的重要因素。由于镁较为活泼，在质子型的溶剂中镁金属表面容易生成一层钝化膜，传统的 $MgCl_2$、$Mg(ClO_4)_2$、$Mg(CF_3SO_3)_2$(三氟甲基磺酸镁)不能实现镁的可逆沉积，而且传统的电解液电压窗

口窄，严重阻碍镁离子电池的发展，目前研究的镁离子电池电解质主要包括有机电解质和聚合物电解质(图 6)。1917 年，Nelson 等[51]发现镁金属在格氏试剂的醚类电解液中，不会发生钝化现象，而且能够实现镁的可逆沉积和溶解，但是其电压窗口较窄，只有 1.5 V 左右。2001 年，Aurbach 等[52]认为镁金属可以和 RMgX(R=烷基，X=Cl，Br)型的化合物醚类电解液实现镁金属的沉积和溶解，其研究了一系列的 $Mg(AX_{4-n}R_n)_2$ 型化合物(A=Al、B、Sb、As、Fe、Ta；X=Cl、Br、F；R=丁基、乙基、苯基、苯甲基)在不同溶剂中的电化学行为，如四氢呋喃(THF)，2–甲基四氢呋喃(2Me–THF)，乙二醚、聚醚，乙二醇二甲醚等，发现在 THF 和乙二醇二甲醚电解液中的电化学性能最优，电压窗口可以达到 2.2 V，这种电解液体系被称为“第一代电解液”。2007 年，Aurbach 等[53]在第一代电解液体系的基础上，将电解液中的烷基基团全部替换为苯基基团，得到了一种全苯基的电解液，这种电解液比第一代电解液具有更高的电压窗口(>3 V)，且电导率和动力学均明显提升，被称为“第二代电解液”。此外随着镁离子电池的发展，聚合物电解质的开发也成为一大热点。聚合物电解质(SPE)又称离子导电聚合物，质量轻，稳定性好，安全性高，是一种虽处于固态却可以像液态一样传输离子的高分子聚合物。2004 年，Oh 等[54]合成镁离子凝胶导电聚合物用于组装镁离子电池，首次放电比容量可达 100 $mA·h·g^{-1}$。2011 年，Pandey 等[55]使用聚偏氟乙烯–共六氟丙烯(PVdF–HFP)基镁离子导电凝胶聚合物作为镁离子电池电解液，组装的镁离子电池放电比容量可以达到 175 $mA·h·g^{-1}$。

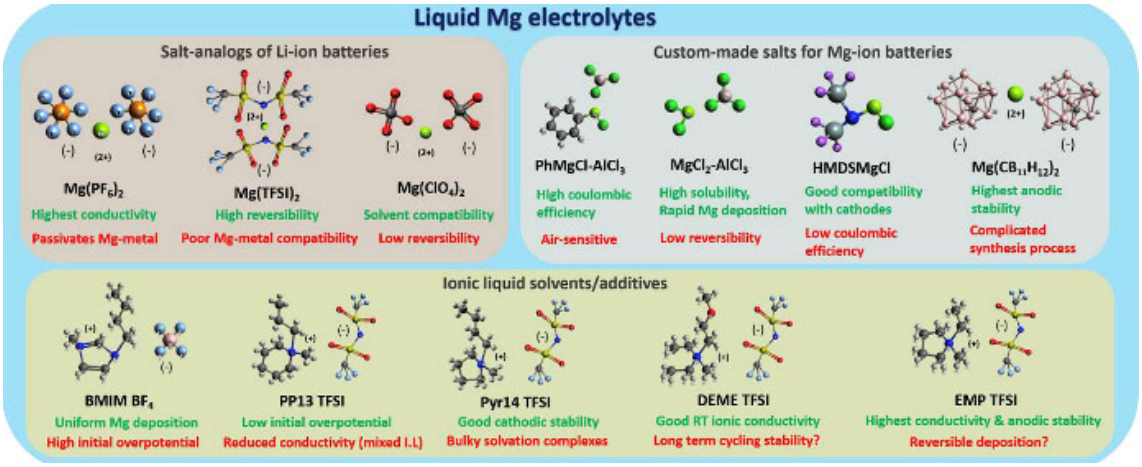
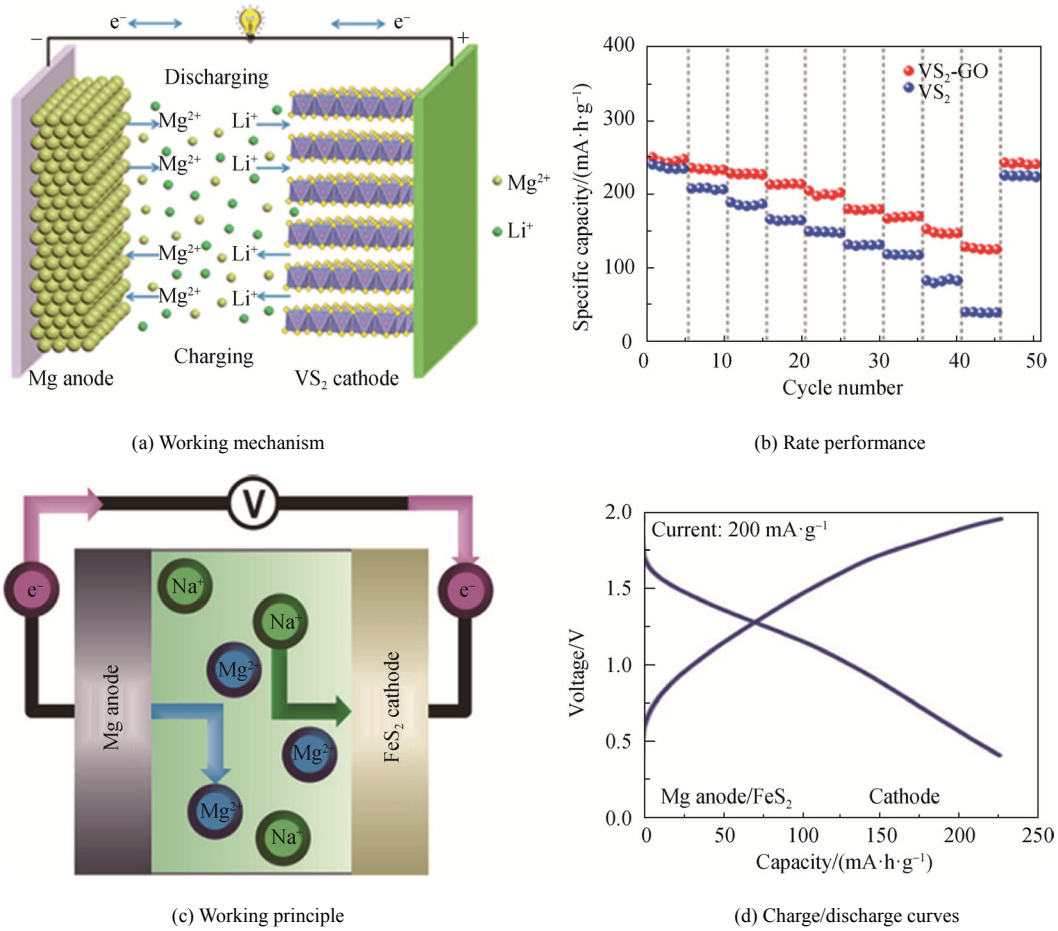


图 6　适用于镁离子电池的电解液分类[56]

Fig. 6　Classification of electrolytes suitable for magnesium–ion batteries[56]

此外，除了传统的镁离子电池外，研究人员还提出了镁基双离子电池体系以提高其容量和能量密度，常见的主要包括 Mg/Li 和 Mg/Na 两种混合电池。镁基双离子电池体系通常采用 Li/Na 插层正极，金属 Mg 为负极以及同时含有 Mg 和 Li^+/Na^+的电解质。由于 Li^+/Na^+离子的迁移率优于 Mg^{2+}，因此 Li^+/Na^+的插层反应通常在正极侧进行，同时由于 Mg 比 Li 具有更高的氧化还原电压，Mg 的沉积和溶解过程在负极上进行。和镁离子电池类似，镁基双离子电池体系中常见的高性能正极材料主要有金属氧化物以及硫化物，比如 VO_2[57]，TiO_2[58]，TiS_2[59]，FeS[60]等。如图 7 所示，Sun 等[61]在 2018 年报道的石墨烯包覆的 VS_2 纳米片正极在 Mg/Li 双离子电池中表现出 235 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量(1 C 的电流密度)以及高达 353 $W·h·kg^{-1}$ 的能量密度，同时在 5 C 条件下经过 10 000 个循环后容量依旧可以保持在 129 $mA·h·g^{-1}$。非原位 XRD，TEM 以及 XPS 等测试结果表明：放电过程中 VS_2 正极端主要发生 Li^+的插层反应。此外，Marc 等[62]对于 FeS_2 在 Mg/Na 双离子电池中的电化学性能和反应机制进行了初步的研究。以 FeS_2 纳米颗粒为正极，金属 Mg 为负极组装的 Mg/Na 双离子电池在电流密度为 200 $mA·g^{-1}$ 下可以表现出 189 $mA·h·g^{-1}$ 的比容量，当电流密度增加到 2 000 $mA·g^{-1}$ 时容量依旧可以保持在 145 $mA·h·g^{-1}$。同时该 Mg/Na 双离子电池表现出高达 210 $W·h·kg^{-1}$ 的能量密度，作者认为未来通过设计制备出具有更广阔电化学稳定窗口的适用于 Mg/Na 电池体系的电解液有望进一步显著地提高其能量密度。



(a) Working mechanism (b) Rate performance

(c) Working principle (d) Charge/discharge curves

图 7 不同类型的 Mg/Li 混合电池的示意图和性能对比[61–62]

Fig. 7 Working mechanism and performance comparison of different types of Mg/Li hybrid batteries[61–62]

从镁离子电池的发展历程来看，目前研究的正极材料以钒基化合物为主，同时金属硫化物因其较高的理论比容量也是研究的重点，但是组装的镁离子电池电压普遍较低而且循环稳定性较差，因此我们在未来的研究中可以通过将电极材料纳米工程化以及与碳复合等方法有效地提高活性材料的储镁性能。此外，对于金属镁负极的改性和安全稳定的电解液体系的设计是提高镁离子电池性能的关键所在。

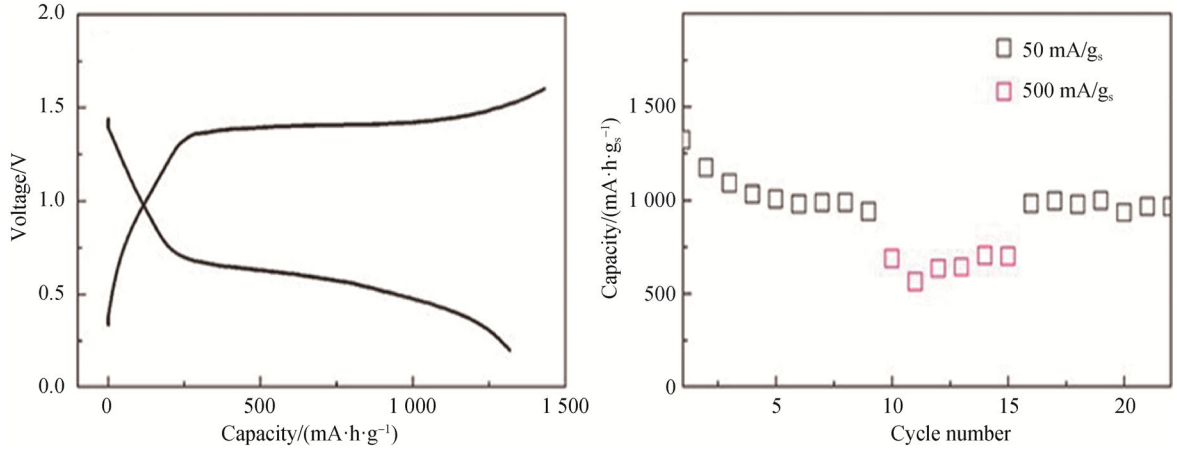
3 铝–硫电池和镁–硫电池

铝硫电池是以金属铝为负极、硫为正极的二次储能体系，铝和硫都是高容量的多电子转化电极材料，所以 Al–S 电池的能量密度高达 1 340 $W·h·kg^{-1}$ 且环境友好成本低廉，是具有很大应用前景的下一代储能系统[63–64]。然而，铝硫电池也存在反应动力学缓慢、[65]多硫离子的穿梭效应[66]和铝枝晶的生长等问题[67–72]。镁硫电池是以金属镁为负极，硫为正极的储能体系，其中硫正极不仅具有资源丰富，成本低的优点，同时其理论质量比容量也达到了 1 675 $mA·h·g^{-1}$。John Muldoon 等在 2011 年报道了首个镁硫电池体系[73–74]，集合了镁和硫的优势，理论能量密度达到了 3 221 $W·h·L^{-1}$，引起了研究者广泛的兴趣。但是电解液窗口窄易分解，较大的过电势，缓慢的扩散动力学等因素导致镁硫电池实际能量密度远低于理论能量密度，成为限制其发展的瓶颈[75]。

3.1 铝–硫电池研究进展

早在 1993 年就有关于水系铝–硫电池的研究[76]，该电池以铝为负极，硫为正极，KOH 和 K_2S_4 的水溶液为电解液，电池在 1.3 V 的电压下工作，并具有 910 $W·h·kg^{-1}$ 的理论能量密度。此后，Marassi 等在 NaCl–$AlCl_3$ 的熔盐电解质中，研究了硫正极的电化学行为[77]，证明该电化学反应在电解质中形成了氯化铝。Gao 等[66]设计了离子液体电解质的活性炭布/硫正极复合材料，组装的铝硫电池在循环 20 圈后容量依然高达 1 000 $mA·h·g^{-1}$，这表明硫/碳复合材料能够增强硫氧化还原反应的可逆性(图 8)。Xia 等[78]以金属铝为负极、单质硫为正极、$AlCl_3$/Et_3NHCl (1.5∶1)和稀释剂二氯甲烷(体积比

为 0.2∶1)为电解液，组装的 Al–S 电池表现出良好的循环稳定性(循环 40 圈)。Yang[79]等用溴化 N–丁基–N–甲基–哌啶/$AlCl_3$(NBMPBr/$AlCl_3$)作为离子液体电解质，解决了 Al–S 电池电化学反应动力学慢的问题。由于 $Al_2Cl_6Br^-$离子比产物 $Al_2Cl_7^-$离子更容易解离，组装的铝硫电池实现了快的反应动力学和电化学稳定性，相比于 $AlCl_3$:[EMI]Cl 电解液电化学反应速率提高了 15 倍。Yu 等[80]通过电化学和光谱方法研究表明，Li^+介体可以在电化学反应过程中通过对多硫化铝和/或硫化物的化学再活化实现快的反应动力学和高的电化学可逆性。用 X 射线光电子能谱和密度泛函理论计算得到的结果表明在正极放电结束后，存在 Li_3AlS_3 类物质(Li_2S 和 Al_2S_3 的混合物)。以 Li^+为转化介体，室温 Al–S 电池实现了 1 000 mA·h·g^{-1} 的初始容量，并在 50 次循环后容量为 600 mA·h·g^{-1}，循环寿命大大提高。



(a) Charge/discharge curves　　(b) Cycling stability

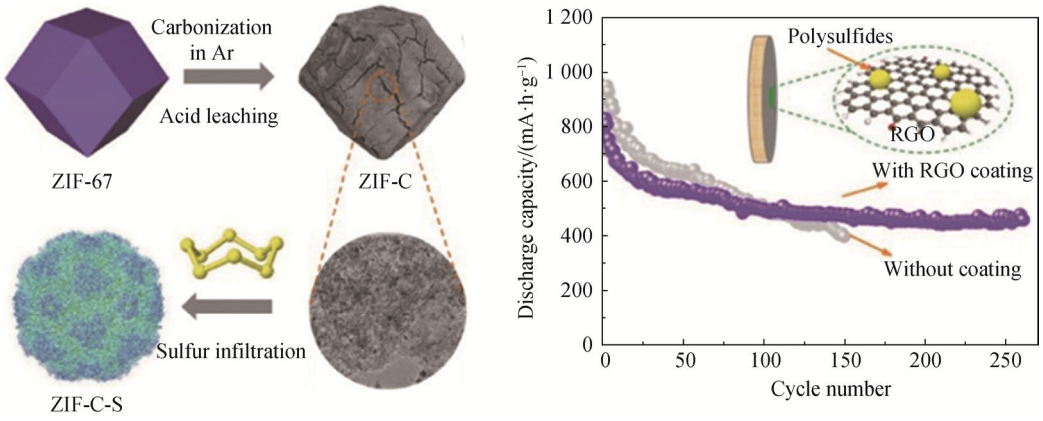
图 8　基于活性碳布/硫正极复合材料的铝硫电池[66]

Fig. 8　The aluminum–sulfur battery with activated carbon cloth and sulfur composite as anode[66]

3.2　镁–硫电池研究进展

目前，对于镁硫电池中硫正极的设计主要借鉴锂硫电池中的设计原则，包括调节材料的多级孔结构来存储硫，或者改良硫正极界面性质来固定多硫化物中间体等方法。杜慧萍等通过在 350 ℃处理硫粉和石墨炔的混合物制备了硫化石墨炔(SGDY)正极，这种正极材料可以帮助形成低分子量的 S_{2-4} 片段。在与镁负极匹配后，该材料表现出 1 124.9 mA·h·g^{-1} 的首次放电容量[82–83]。如图 9 所示，李驰麟等[84]以 ZIF–67 作为前驱体，制备了氮和钴共掺杂的碳材料，这种材料可以通过硫和碳骨架之间的化学作用来固定可溶性的多硫化物。该材料的首次放电比容量达到 850 mA·h·g^{-1}，200 圈后仍然具有 400 mA·h·g^{-1} 的可逆容量，显著提高了电池的容量和循环性能，而且在隔膜涂覆 RGO(还原氧化石墨烯)后，材料的性能进一步得到提升。此外，由于金属镁比较活泼，金属/电解液界面易发生化学或电化学相互作用，从而在金属镁表面生成一层不能扩散镁离子的 SEI 膜，阻碍了镁金属可逆的电化学溶解–沉积过程，增加了反应进行的过电位。Vinayan 等在氩气环境下采用球磨法将镁粉颗粒与导电炭黑按照一定的质量比进行球磨，制得镁碳复合负极材料，然后将镁碳复合负极材料进行压片，制备成负极片。之后使用双(六甲基二硅叠氮)镁([$(HMDS)_2Mg$])和 $AlCl_3$ 的 THF 溶液为电解液，并匹配石墨烯负载的硫正极组装电池，基于硫的首次放电比容量达到了 1 024 mA·h·g^{-1}[85]。John 等在 2011 年报道了首个镁硫电池体系[75]，其使用的电解液是(HMDS)MgCl 和 $AlCl_3$ 的 THF 溶液，所组成的镁硫电池初始放电比容量为 1 200 mA·h·g^{-1}，但容量衰减较快，同时还存在着较大的过充现象。2014 年，Zhao 等报道了一种基于 Mg–HMDS 的镁硫电池电解液[86]，使用这种新型的电解液，镁硫电池的初始放电电压为 1.65 V，接近理论热力学计算值。2016 年，Zhang 等报道了一种 $[Mg(THF)_6]^{2+}$作为阳离子，$AlCl_4^-$为阴离子的电解质体系[87]。以 $[Mg(THF)_6][AlCl_4]_2$ 作为电解质的电解液具有较高的循环可逆性能(>100 圈)，较好的阳极稳定性(2.5 V *vs.* Mg/Mg^{2+})以及较高的离子传导率(8.5 mS·cm^{-1})。[$(HMDS)_2Mg$]和 $AlCl_3$ 的 THF 电解质溶液体系与硫正极具有良好的兼容性，但是其电化学稳定窗口较低，合成工艺复杂。同时，含路易斯酸的电解液会对集流体的腐蚀、引起铝沉积等污染等问题。近年来，一些研究团队提出了不含路

易斯酸的电解液，其中 $Mg(TFSI)_2$ 体系电解液电化学稳定窗口大于 3 V，解决了因使用路易斯酸带来的问题，为镁硫电池电解液的研究开辟了一个新的方向。



(a) Schematic illustration (b) Capacity stability comparison

图 9 氮、钴共掺杂的碳材料在镁硫电池中的应用[84]

Fig. 9 Application of nitrogen and cobalt co–doped carbon materials in Mg–S battery[84]

目前铝硫电池和镁硫电池体系中都存在比容量较低和循环寿命较短的问题，所以未来仍需针对电极材料和电解液的设计做进一步的改性来提升其电化学性能。对于负极材料，实现金属铝、镁的可逆沉积过程以及形成稳定的 SEI 膜起到至关重要的作用；在硫正极，提高多硫化物的稳定性抑制其向负极端的扩散也有利于提高电池的性能；此外研发新型电解液并减少对集流体的腐蚀从而实现较宽的电化学稳定窗口，将会有效地提高镁硫和铝硫电池的可逆比容量和循环寿命。

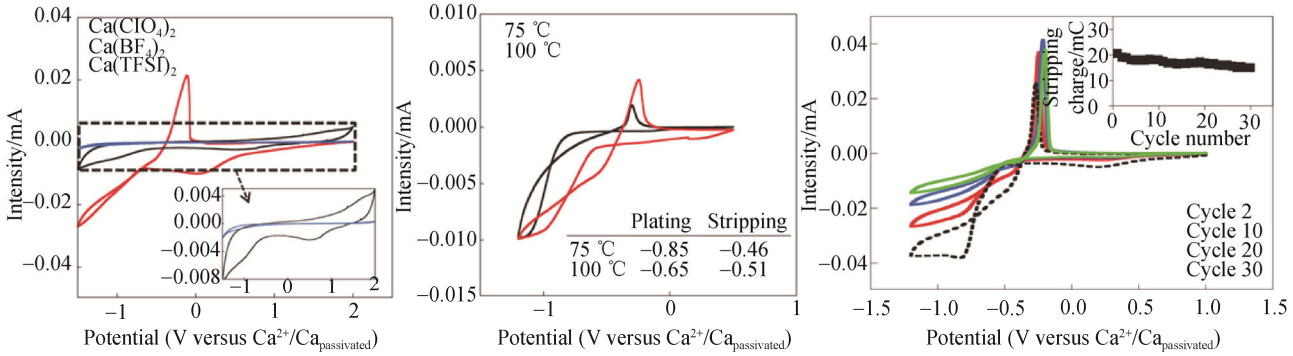
4 钙离子电池和非水系锌离子电池

在多价离子电池中，钙离子电池具有以下特点：钙的标准还原电位(2.87 V，*vs.* SHE）与金属锂(3.04 V，*vs.* SHE）最接近，钙负极的体积比容量为 2 072 $mA·h·mL^{-1}$，质量比容量为 1 337 $mA·h·g^{-1}$。钙是地壳中储量第 5 高的元素，比锂元素高 2 500 倍，在全球范围内分布广泛[89]。此外，由于 Ca^{2+}的电荷密度和极化强度都小于 Al^{3+}、Mg^{2+}和 Zn^{2+}，因此与其他多价金属离子相比，Ca^{2+}表现出更好的扩散动力学和更高的功率密度。目前，钙离子电池的研究尚处于起步阶段，在传统有机电解液中钙金属表面易形成钝化层，导致钙离子的可逆沉积难以实现，且研究稳定的储钙电极材料也比较困难，因此开发高性能储钙电极材料对其发展具有重要意义[90]。锌是地球中储量第 4 的元素，作为负极材料具有高的体积比容量(5 851 $mA·h·mL^{-1}$)，质量比容量(820 $mA·h·g^{-1}$)，无毒和低成本等特点，近年来受到越来越多的关注[91]。然而锌枝晶的产生和有机电解质的安全性对非水系锌离子电池仍是一个巨大的挑战，因此我们在开发高度可逆的锌负极材料和高性能正极材料的同时，也要重点研发具有稳定、安全、高效的锌离子电池有机电解液。

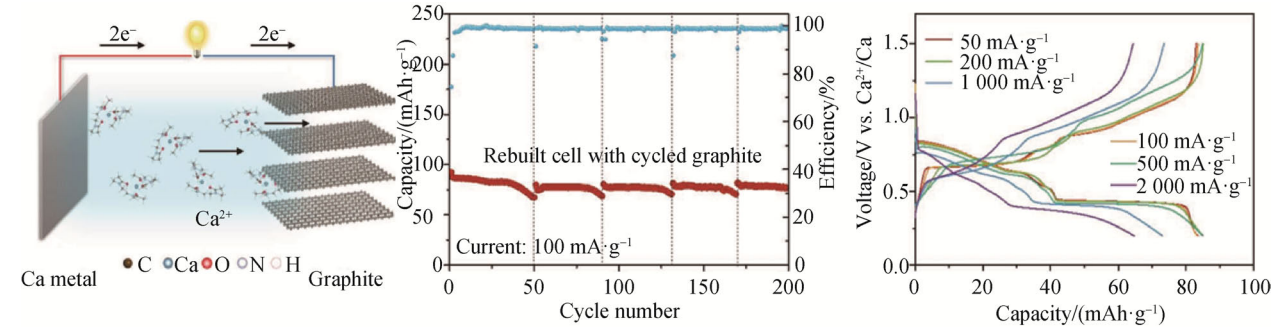
4.1 钙离子电池研究进展

1991 年，Aurbach 等[92]发现在传统有机电解液中钙离子很难穿透钙金属负极表面的钝化膜，导致钙离子无法像锂离子那样发生可逆的氧化还原反应。直到 2016 年，麻省理工学院，Sadoway 等[93]研发出了一种新型钙离子液态电池，这种液态电池采用熔融态的 $CaCl_2$ 和 LiCl 的混合物作为电解液，熔融的 Ca–Mg 合金和金属铋分别作为负极和正极材料，尽管它的工作电压不高(<1 V)，但在高温下(550–700 ℃)表现出优异的循环性能，在电流密度 200 $mA·cm^{-2}$ 下循环 1 400 圈后，Coulomb 效率仍保持在 99%以上。Palacin 等[90]发现对于含有 $Ca(ClO_4)_2$ 的电解质来说，氧化还原过程的可逆性较差，但在含有 $Ca(BF_4)_2$ 的电解质中成功观察到了典型的可逆金属电镀/剥离的循环伏安图。在 75~100 ℃时，$Ca(BF_4)_2$–EC/PC 电解液中可以发生钙离子的可逆沉积反应，并且在 100 ℃能循环 30 圈以上(图 10a~图 10c)，这一发现为基于钙的可充电电池的概念提供了证明。此外，他们利用理论计算揭示了 $CaMn_2O_4$ 作为钙离子电池电极材料的潜在可能性，为未来钙离子电池正极材料的研究提供了指导方案。之后，Bruce 研究组[94]进一步在 THF 中发现了一种有机电解质 $Ca(BH_4)_2$，它可以实现在室温下进行钙沉积/剥离。之

后，Kisuk 等[95]发现钙离子在天然石墨中可以快速可逆嵌入，石墨电极嵌钙在 50 mA·g^{-1} 和 2 A·g^{-1} 时具有较高的可逆容量，200 圈循环过程中容量也没有明显的下降(图 10d~图 10f)。在传统有机电解液中，钙金属可以在室温下实现可逆地沉积/剥离，这有效促进了钙离子电池的发展且为其实际应用提供了可能性。



(a) Cyclic voltammograms of different electrolytes　(b) 0.65 M Ca(BF4)2 at 75 or 100 ℃　(a) Cyclic voltammograms of a calcium deposit



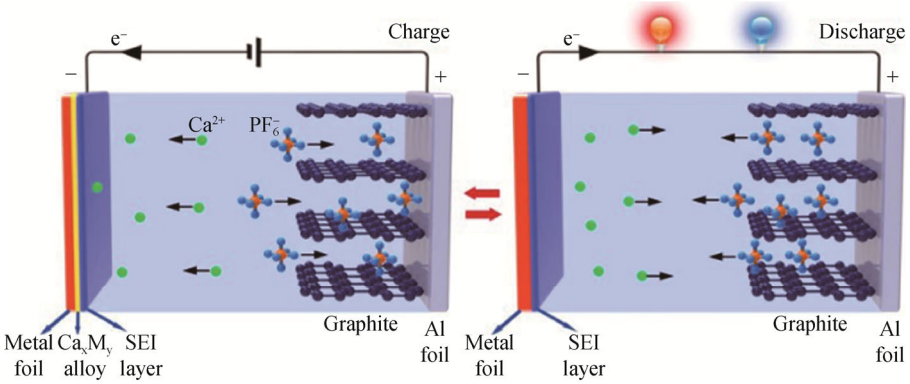
(d) Work schematics of calcium-ion batteries　(e) Cycling stability　(f) Rate cperformance

图 10　钙离子电池在不同电解液中的循环伏安图及性能对比[90, 94–95]

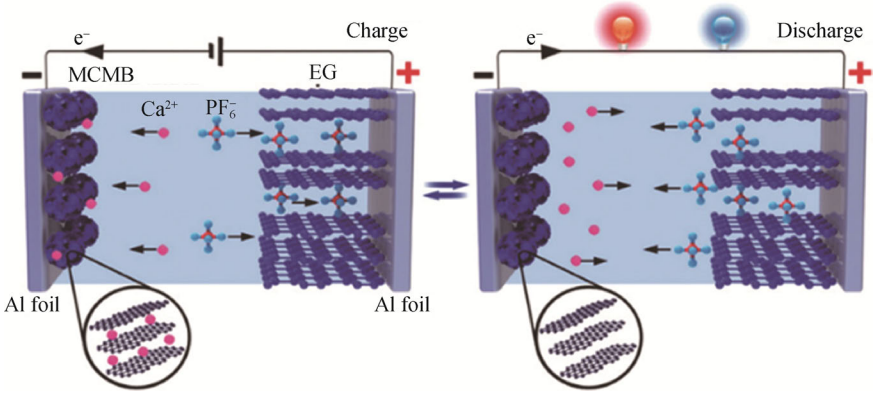
Fig. 10　Cyclic voltammetry diagram and performance comparison of calcium–ion batteries in different electrolytes[90, 94–95]

除此之外，对于钙离子电池负极材料，哈佛大学 Alán Aspuru–Guzik 团队联合西北大学 Chris Wolverton 团队[97]利用密度泛函理论计算探讨了反应驱动力与钙含量的关系，实现了识别钙化控制过程极限的阈值电压，并预测许多金属(Si，Sb，Ge)，过渡金属(Al，Pb，Cu，Cd，$CdCu_2$)和贵金属(Ag，Au，Pt，Pd)是具有前景、低成本的负极候选材料。Lipson 等[98]以 $Na_xMnFe(CN)_6$ 为正极，Sn 为负极，$Ca(PF_6)_2$/EC 的 PC 电解液组装的钙离子电池，循环 35 圈后容量大约减少 50%。对于正极材料，Kuperman 等[99]用高温处理后的普鲁士蓝作为正极，$Ca(ClO_4)_2$/AN 作为电解液组装的钙离子电池在电流密度为 23 mA·g^{-1} 时容量达到 150 mA·h·g^{-1}，同时电流密度高达 125 mA·g^{-1} 时仍旧可以释放出 120 mA·h·g^{-1} 的可逆容量。Hayashi 等[100]研究了以 V_2O_5 为正极，金属钙为负极，$Ca(ClO_4)_2$/AN 为电解液的钙离子电池的电化学性能，其放电比容量都高于 400 mA·h·g^{-1}，并且通过 XRD 分析证实了钙离子在钒氧化物中的嵌入和脱出。然而，尽管已有这些正极材料被报道，但是其循环稳定性仍不尽如人意，因此，麦立强等[101]开发出双层 $Mg_{0.25}V_2O_5·H_2O$ 作为可充钙离子电池的正极材料，使用 $Ca(TFSI)_2$/EC(碳酸乙烯酯)，DMC(碳酸二甲酯)，PC，EMC 为电解液组装钙离子电池，该材料可体现出超稳定的结构特征和突出的循环稳定性(在 500 次循环后容量保持率为 86.9%)。因此，目前报道的钙离子电池负极材料大多为钙金属和钙合金等材料[89, 102]；正极材料有普鲁士蓝类化合物 $A_xMFe(CN)_6·yH_2O$(A=Li，Na，Mg，Ca，etc，M=Ba，Ti，Mn，Fe，Co，Ni)[98]，钒氧类 V_2O_5[100]，尖晶石 AM_2O_4(M=Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni)[103]，钙钛矿[104]和层状过渡金属硫化物[105]等；可以实现钙离子可逆溶解/沉积的电解液有 $Ca(PF_6)_2$/EC 和 PC 溶液[98]，$Ca(BF_4)_2$/EC 和 PC 溶液[103]，$Ca(BH_4)_2$/THF 溶液[94]，$Ca(ClO_4)_2$，$Ca(BF_4)_2$，$Ca(TFSI)_2$ 溶于 EC 和 PC 的混合溶液[90]，$Ca(ClO_4)_2$/AN(乙腈)[99]等。虽然钙离子电池的研究还处于起步阶段，但是目前的研究工作奠定了重要的基础，并为开发可充电钙离子电池的正负极材料开辟新的途径。

对于钙基双离子电池，中国科学院深圳先进技术研究院唐永炳研究团队联合中科院金属研究所成会明团队[106]研发出一种在室温下具有高性能的钙基双离子电池。这种新型钙基双离子电池的结构及工作原理如图 11a 所示，在充电过程中，石墨作为正极在 $Ca(PF_6)_2$ 的碳酸酯类溶液中与 PF_6^-阴离子进行可逆地嵌入和脱出，锡箔作为负极与钙离子发生可逆合金化反应；在放电过程中，PF6$^-$从石墨中脱出，Ca^{2+}发生脱合金反应扩散回电解液中。这种钙离子电池在室温下工作电压高达 4.45 V，在电流密度 100 mA·g^{-1}下循环 350 圈后容量保持率大于 95%。然而 Sn 的体积膨胀严重且仅有部分可逆的合金化/去合金反应，所以含 Sn 电极的双离子电池其循环稳定性较差[107]。因此基于此外该团队也研究出了一种基于三离子反应策略(Ca^{2+}/Li^+/PF_6^-)的新型钙离子电池，这种新型电池以石墨作为正极，Sn 金属作为负极可以同时与 Ca^{2+}和 Li^+发生可逆合金化反应，实现了在室温中 5 C 倍率下循环 1 500 圈容量保持率可达到 86%[102]。基于此研究，唐永炳团队[108]后续成功研发出一种基于双碳结构的钙型双离子电池(图 11b)，其平均工作电压高达 4.6 V，在室温中 1 C 倍率下循环 300 圈后容量保持率为 94%，这种新型钙基双离子电池结构设计为钙基离子电池的研究开辟了新的研究方向。双离子电池策略实现了在室温下运行可逆钙离子电池的可行性，其性能优于传统的“摇椅式”钙离子电池，但容量和循环稳定性仍需进一步提高[109]。



(a) Work schematic: metal anode, graphite cathode



(b) Work schematic: mesocarbon microbead anode, expanded graphite cathode

图 11 钙基双离子电池示意图[106, 108]

Fig. 11 Work schematics of the calcium based dual–ion batteries[106, 108]

综上所述，钙基离子电池体系(钙离子电池和钙基双离子电池)由于其高理论容量和较好的扩散动力学引起了人们的广泛关注，越来越多的研究聚焦在电极材料和电解液的开发。综合不同钙离子电池体系的性能对比和研究进展(表 3)，发现虽然钙离子电池已经取得了令人鼓舞的进展，但远不能满足钙离子电池在大规模储能方面的实际应用，因此未来可以通过理论计算预测电极材料，表面改性构筑稳定的 SEI 膜，杂原子掺杂和纳米结构设计等策略提高电化学性能。此外，可以跳出摇椅式钙离子电池组建钙基双离子电池，这已被证明是实现具有良好可逆性的室温钙离子电池

的有效方法，同时也为电极材料的选择提供了更多的可能性。因此，需要设计和改进电极材料，优化和调节电解液，提高钙基离子电池在储能系统领域的竞争力。

表 3　钙基离子电池的电化学性能

Table 3　Electrochemical performances for calcium ion based batteries

Cathode	Anode	Electrolyte	Rate capability	Cycling stability	Reference
Bi	Ca–Mg	$CaCl_2$/LiCl		1 400 cycles/200 mA·cm^{-2})	[93]
Graphite	Ca	$Ca(BH_4)_2$/DMAc	89 mA·h·g^{-1}/50 (mA·g^{-1}) 67 mA·h·g^{-1}/2 (A·g^{-1})	no decay/200 cycles/100 (mA·g^{-1})	[95]
$Na_xMnFe(CN)_6$	Sn	$Ca(PF_6)_2$/EC: PC		50%/35 cycles	[98]
Prussian blue	Graphite	$Ca(ClO_4)_2$/AN	150 mA·h·g^{-1}/23 (mA·g^{-1}) 120 mA·h·g^{-1}/125 (mA·g^{-1})	85.8%/80 cycles/125 (mA·g^{-1})	[99]
V_2O_5	Ca	$Ca(ClO_4)_2$/AN	400 mA·h·g^{-1}/50 (mA·cm^{-2})		[100]
$Mg_{0.25}V_2O_5·H_2O$	Carbon cloth	$Ca(TFSI)_2$/EC: DMC: PC: EMC	120 mA·h·g^{-1}/20 (mA·g^{-1}) 70.2 mA·h·g^{-1}/100 (A·g^{-1})	86.9%/500 cycles/100 (mA·g^{-1})	[101]
Raphite	Sn	Ca^{2+}/Li^+/PF_6^-/EC/EMC/PC/DMC	89 mA·h·g^{-1}/2 C 86 mA·h·g^{-1}/15 C	86%/1 500 cycles/5 C	[102]
TiS_2	Ca	$Ca(BF_4)_2$/EC: PC	210 mA·h·g^{-1}/9.58 (mA·g^{-1})		[105]
Graphite	Sn	$Ca(PF_6)_2$/esters	72 mA·h·g^{-1}/100 (mA·g^{-1}) 40 mA·h·g^{-1}/400 (mA·g^{-1})	95%/350 cycles/100 (mA·g^{-1})	[106]
Graphite	Microbeads	$Ca(PF_6)_2$/EC: DMC: EMC	66 mA·h·g^{-1}/2 C 55 mA·h·g^{-1}/5 C	94%/300 cycles/1 C	[108]

4.2　非水系锌离子电池研究进展

对于锌离子电池体系，非水系锌离子电池系统相比于水系锌离子电池研究较少。正极材料一般有锰基化合物、钒基化合物、普鲁士蓝类似物等，负极材料通常为金属锌。在非水体系电解液中，$Zn(TFSI)_2$/PC 电解液[110]和以 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 为锌盐与离子液体、聚(偏二氟乙烯–共–六氟丙烯)制备的电解液[111]都表现出良好的电化学性能。Manthiram 等[91]利用 $Zn(CH_3COO)_2$ 作为电解质的醚类电解液，$Zn_xMo_{2.5+y}VO_{9+z}$ 作为负极材料时组装的电池释放出的放电容量达 220 mA·h·g^{-1}。之后 Vaughey 等[112]利用 δ−MnO_2 作为正极材料，Zn 作为负极，0.5 mol/L AN−$Zn(TFSI)_2$ 作为电解液组装 Zn/δ–MnO_2 电池，表现出良好的循环性能同时释放出 123 mA·h·g^{-1} 的比容量。然而锌枝晶生长和电解液稳定性等问题导致锌离子电池循环稳定性较差。2019 年，王久林教授团队[113]使用一种基于磷酸三甲酯(TMP)的安全有机电解液有效解决了锌枝晶生长和复杂的界面反应问题。经过 TMP 和磷酸锌分子模板作用将锌箔转化为类似于石墨烯的沉积物，组装的电池可以实现 5 000 h 以上的可逆沉积/剥离，在 5 mA·cm^{-2} 的高倍率下可以保持 99.75%的 Coulombic 效率并且没有锌枝晶形成。这种优异的电化学稳定性和电解液的安全性使得非水系锌离子电池研究取得了重大进展。此外这些研究结果促进了非水系锌离子电池的发展，但是对锌枝晶生成，低 Coulomb 效率的锌沉积/剥离和副反应机理的认识还不充分，因此需要更多的研究去解决这些问题，以便指导研究下一代非水系锌离子电池电极材料和电解液的设计。

5　总结与展望

近年来，多价离子电池因其丰富的自然资源，成本低廉和高安全性能吸引了越来越多的关注，虽然国内外许多研究团队相继开展了对多价离子电池的研究工作，但是由于多价离子电池的研究起步较晚，还有许多亟待解决的问题[114-116]。缺乏高能量密度的多价离子电池模型是限制其进一步发展的主要问题，其中缺乏合适的正负极材料和高效稳定的电解液对于构建高能量密度的多价离子电池模型造成了巨大的阻碍。其中包括：1) 对于正极材料，多价离子嵌入正极材料时，易与材料中阴离子发生较强的吸引作用，引起材料结构的不稳定或者坍塌，从而导致较差的电池电化学性能，在已经报道的正极材料中，硫化物受到广泛的研究，但是能量密度相比锂离子电池还是较为逊色。氧化物有较高的能量密度，并且有望开发出高电压正极材料，但离子迁移率仍然是一个较难跨越的障碍，因此，多价离子正极材料未来的开发还有很大的提升空间；2) 对于负极材料，普遍存在着表面钝化、枝晶生长等问题，阻碍了金属负极上的可逆溶解沉积过程，为有

效地解决上述问题，未来的研究可以从实现更快的表面扩散，构建更稳定 SEI 膜等研究方向入手，此外关于体积膨胀、动力学迟滞等问题，可以从形貌调控、电解液优化、表面修饰等手段出发；3)对 于电解液，目前开发的大多数电解液多为有机电解液，价格昂贵且对集流体腐蚀严重，而且多价离子电池在负极金属上的可逆溶解沉积过程比较复杂，这对开发稳定高效的电解液也提出巨大的挑战，因此，在未来电解液的开发方面，要寻找更优的负极材料和电解液组合以及探索新的电解液添加剂，以便实现快速的多价离子传输从而提升多价离子电池的性能。

参考文献:

[1] SUN H B, WANG W, YU Z J, et al. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost[J]. Chem Commun, 2015, 51(59): 11892–11895.

[2] GIFFORD P R, PALMISANO J. A substituted imidazolium chloroaluminate molten salt possessing an increased electrochemical window[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(3): 610–614.

[3] LIN M C, GONG M, LU B G, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. Nature, 2015, 520(7547): 324–328.

[4] WU Y P, GONG M, LIN M C, et al. 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery[J]. Adv Mater, 2016, 28(41): 9218–9222.

[5] YU X Z, WANG B, GONG D C, et al. Graphene nanoribbons on highly porous 3D graphene for high-capacity and ultrastable Al-ion batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(4): 1604118.

[6] BHAURIYAL P, MAHATA A, PATHAK B, The staging mechanism of $AlCl_4$ intercalation in a graphite electrode for an aluminium-ion battery[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(11): 7980–7989.

[7] PARANTHAMAN M P, BROWN G, SUN X G, et al. In a transformational, high energy density, secondary aluminum ion battery, Meeting Abstracts, 2010(2): 314.

[8] ZHANG X F, ZHANG G H, WANG S, et al. Porous CuO microsphere architectures as high-performance cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(7): 3084–3090.

[9] TU J G, LEI H P, YU Z J, et al. Ordered WO_{3-x} nanorods: facile synthesis and their electrochemical properties for aluminum-ion batteries[J]. Chem Commun, 2018, 54(11): 1343–1346.

[10] 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]. Energy Environ Sci, 2012, 5(12): 9743–9746.

[11] LU H Y, WAN Y X, WANG T Y, et al. A high performance SnO_2/C nanocomposite cathode for aluminum-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(12): 7213–7220.

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

[13] WANG H L, BAI Y, CHEN S, et al. Binder-free V_2O_5 cathode for greener rechargeable aluminum battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 7(1): 80–84.

[14] CHIKU M, TAKEDA H, MATSUMURA S, et al. Amorphous vanadium oxide/carbon composite positive electrode for rechargeable aluminum battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(44): 24385–24389.

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

[16] LIANG K, JU L C, KOUL S, et al. Self-Supported tin sulfide porous films for flexible aluminum-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(2): 1802543.

[17] WANG S, JIAO S Q, WANG J X, et al. High-performance aluminum–ion battery with CuS@C microsphere composite cathode[J]. ACS Nano, 2016, 11(1): 469–477.

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

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

[20] HU Y X, YE D L, 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.

[21] JIANG J L, 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.

[22] CAI T H, ZHAO L M, HU H Y, 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.

[23] LIN M C, GONG M, LU B G, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. Nature, 2015, 520(7547): 324–328.

[24] ANGELL M, PAN C J, RONG Y M, et al. High coulombic efficiency aluminum-ion battery using an $AlCl_3$–urea ionic liquid analog electrolyte[J]. Proc Nat Acad Sci, 2017, 114(5): 834–839.

[25] JIAO H D, WANG C, TU J G, et al. A rechargeable Al-ion battery: Al/molten $AlCl_3$–urea/graphite[J]. Chem Commun, 2017, 53(15): 2331–2334.

[26] LI J F, TU J G, JIAO H D, et al. Ternary $AlCl_3$–urea–[EMIm]Cl ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(13): A3093–A3100.

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

[28] ZHANG X L, TANG Y B, ZHANG F, et al. A novel aluminum–graphite dual-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(11): 1502588.

[29] ZHANG F, JI B F, TONG X F, et al. A dual-ion battery constructed with aluminum foil anode and mesocarbon microbead cathode *via* an alloying/intercalation process in an ionic liquid electrolyte[J]. Adv Mater Interfaces, 2016, 3(23): 1600605.

[30] ZHANG E J, CAO W, WANG B, et al. A novel aluminum dual-ion battery [J]. Energy Storage Mater, 2018, 11: 91–99.

[31] LIU F F, WANG T T, LIU X B, et al. Challenges and recent progress

on key materials for rechargeable magnesium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(2): 2000787.

[32] GREGORY T D, HOFFMAN R J, WINTERTON R C, Nonaqueous electrochemistry of magnesium[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137: 775–780.

[33] AURBACH D, LU Z, SCHECHTER A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407: 724–727.

[34] LI X L, LI Y D, MoS_2 nanostructures: synthesis and electrochemical Mg^{2+} intercalation[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(37): 13893–13900.

[35] WANG Y R, LIU Z T, WANG C X, et al. Highly branched VS_4 nanodendrites with 1D atomic-chain structure as a promising cathode material for long-cycling magnesium batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): 1802563.

[36] NOVáK P, SCHEIFELE W, JOHO F, et al. Electrochemical insertion of magnesium into hydrated vanadium bronzes[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2544–2550.

[37] IMAMURA D, MIYAYAMA M, HIBINO M, et al. Mg intercalation properties into V_2O_5 gel/carbon composites under high-rate condition[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(6): A753–A758.

[38] TEPAVCEVIC S, LIU Y Z, ZHOU D H, et al. Nanostructured layered cathode for rechargeable Mg-ion batteries[J]. ACS Nano, 2015, 9(8): 8194–8205.

[39] KUMAR G G, MUNICHANDRAIAH N, Solid-state Mg/MnO cell employing a gel polymer electrolyte of magnesium triflate[J]. J Power Sources 2000, 91: 157–160.

[40] RASUL S, SUZUKI S, YAMAGUCHI S, et al. Synthesis and electrochemical behavior of hollandite MnO_2/acetylene black composite cathode for secondary Mg-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 542–546.

[41] SONG J, NOKED M, GILLETTE E, et al. Activation of a MnO_2 cathode by water-stimulated Mg^{2+} insertion for a magnesium ion battery[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(7): 5256–5264.

[42] MAKINO K, KATAYAMA Y, MIURA T, et al. Electrochemical insertion of magnesium to $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$[J]. J Power Sources 2001, 99: 66–69.

[43] NULI Y N, ZHENG Y P, WANG Y, et al. Electrochemical intercalation of Mg^{2+} in 3D hierarchically porous magnesium cobalt silicate and its application as an advanced cathode material in rechargeable magnesium batteries[J]. J Mater Chem, 2011, 21(33): 12437–12443.

[44] MALYI O I, TAN T L, MANZHOS S, In search of high performance anode materials for Mg batteries: Computational studies of Mg in Ge, Si, and Sn[J]. J Power Sources, 2013, 233: 341–345.

[45] ARTHUR T S, SINGH N, MATSUI M, Electrodeposited Bi, Sb and $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys as anodes for Mg-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2012, 16(1): 103–106.

[46] SHAO Y Y, GU M, LI X L, et al. Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg ion batteries[J]. Nano Lett, 2014, 14(1): 255–260.

[47] XU Y N, DENG X W, LI Q D, et al. Vanadium oxide pillared by interlayer Mg^{2+} ions and water as ultralong-life cathodes for magnesium-ion batteries[J]. Chem, 2019, 5(5): 1194–1209.

[48] LIU B, LUO T, MU G Y, et al. Rechargeable Mg-ion batteries based on WSe_2 nanowire cathodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(9): 8051–8058.

[49] ZHANG H Y, CAO D X, BAI X, High rate performance of aqueous magnesium-ion batteries based on the δ-MnO_2@carbon molecular sieves composite as the cathode and nanowire VO_2 as the anode[J]. J Power Sources, 2019, 444: 227299.

[50] ZHANG Y Q, LIU G, ZHANG C H, et al. Low-cost $MgFe_xMn_{2-x}O_4$ cathode materials for high–performance aqueous rechargeable magnesium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123652.

[51] NELSON J M, EVANS W V, The electromotive force developed in cells containing nonaqueous liquids[J]. J Am Chem Soc, 1917, 39: 82–83.

[52] AURBACH D, SCHECHTER A, GIZBAR H, Electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries based on organomagnesium chloroaluminate complexes[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(2): A115–A121.

[53] AURBACH D, SURESH G S, LEVI E, et al. Progress in rechargeable magnesium battery technology[J]. Adv Mater, 2007, 19(23): 4260–4267.

[54] OH J S, KO J M, KIM D W, Preparation and characterization of gel polymer electrolytes for solid state magnesium batteries[J]. Electrochim Acta, 2004, 50(2–3): 903–906.

[55] PANDEY G P, AGRAWAL R C, HASHMI S A, Performance studies on composite gel polymer electrolytes for rechargeable magnesium battery application[J]. J Phys Chem Solids, 2011, 72(12): 1408–1413.

[56] DEIVANAYAGAM R, INGRAM B J, SHAHBAZIAN–YASSAR R, Progress in development of electrolytes for magnesium batteries [J]. Energy Storage Mater, 2019, 21: 136–153.

[57] PEI C Y, XIONG F Y, SHENG J Z, et al. VO_2 Nanoflakes as the cathode material of hybrid magnesium–lithium-ion batteries with high energy density[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(20): 17060–17066.

[58] SU S J, NULI Y, HUANG Z G, et al. A high-performance rechargeable Mg^{2+}/Li^+ hybrid battery using one-dimensional mesoporous TiO_2(B) nanoflakes as the cathode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(11): 7111–7117.

[59] GAO T, HAN F D, ZHU Y J, et al. Hybrid Mg^{2+}/Li^+ battery with long cycle life and high rate capability[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(5): 1401507.

[60] CHEN X Z, WANG S Q, WANG H H, High performance hybrid Mg–Li ion batteries with conversion cathodes for low cost energy storage[J]. Electrochim Acta, 2018, 265: 175–183.

[61] SUN R M, PEI C Y, SHENG J Z, et al. High-rate and long-life VS_2 cathodes for hybrid magnesium-based battery[J]. Energy Storage Mater, 2018, 12: 61–68.

[62] WALTER M, KRAVCHYK K V, IBáñEZ M, et al. Efficient and inexpensive sodium–magnesium hybrid battery[J]. Chem Mater, 2015, 27(21): 7452–7458.

[63] MANTHIRAM A, FU Y Z, SU Y S, Challenges and prospects of lithium–sulfur batteries[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(5): 1125–1134.

[64] XIN S, YIN Y X, GUO Y G, et al. A high-energy room-temperature sodium–sulfur battery[J]. Adv Mater, 2014, 26(8): 1261–1265.

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

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

9898–9901.

[67] LIN P C, SUN I W, CHANG J K, et al. Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid[J]. Corros Sci, 2011, 53(12): 4318–4323.

[68] WANG S, JIAO S Q, WANG J X, et al. High-performance aluminum-ion battery with CuS@C microsphere composite cathode[J]. ACS Nano, 2017, 11(1): 469–477.

[69] TSENG C H, CHANG J K, CHEN J R, et al. Corrosion behaviors of materials in aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. Electrochem Commun, 2010, 12(8): 1091–1094.

[70] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUBé G, et al. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I-electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride ($AlCl_3$)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids[J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(1–2): 1–9.

[71] WANG H L, 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.

[72] LICHT S, LEVITIN G, TEL–VERED R, et al. The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes[J]. Electrochem Commun, 2000, 2: 329–333.

[73] JIANG H, ZHAO T, LI C, et al. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem, 2011, 21(11): 3818–3823.

[74] LI S, DONG Y F, XU L, et al. Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of $Na_3V_2(PO_4)_3$ nanograins for high-performance symmetric sodium–ion batteries[J]. Adv Mater, 2014, 26(21): 3545–3453.

[75] KIM H S, ARTHUR T S, ALLRED G D, et al. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode[J]. Nat Commun, 2011, 2: 427.

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

[77] TANEMOTO K, MARASSI R, MAMANTOV C B, et al. Oxidation of sulfur in chloroaluminate melts of intermediate pCl[J]. J Electrochem Sci Technol, 1982, 129(10): 2237–2242.

[78] XIA S, ZHANG X M, HUANG K, et al. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: Influence of organic solvents[J]. J Electroan Chem, 2015, 757: 167–175.

[79] YANG H C, YIN L C, LIANG J, et al. An aluminum–aulfur battery with a fast kinetic response [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(7): 1898–1902.

[80] YU X W, BOYER M J, HWANG G S, et al. Room-temperature aluminum–sulfur batteries with a lithium-ion-mediated ionic liquid electrolyte [J]. Chem, 2018, 4(3): 586–598.

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

[82] CANNAS C, ARDU A, MUSINU A, et al. Hierarchical formation mechanism of $CoFe_2O_4$ mesoporous assemblies[J]. ACS Nano, 2015, 9(7): 7277–7286.

[83] DU H P, ZHANG Z H, HE J J, et al. A delicately designed sulfide graphdiyne compatible cathode for high-performance lithium/magnesium–sulfur batteries[J]. Small, 2017, 13(44): 1702277.

[84] ZHOU X J, TIAN J, HU J L, et al. High rate magnesium–sulfur battery with improved cyclability based on metal–organic framework derivative carbon host[J]. Adv Mater, 2018, 30(7): 1704166.

[85] VINAYAN B P, ZHAO–KARGER Z R, DIEMANT T, et al. Performance study of magnesium–sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte[J]. Nanoscale, 2016, 8(6): 3296–3306.

[86] LEE S H, YI C W, KIM K, Characteristics and electrochemical performance of the TiO_2-coated ZnO anode for Ni−Zn secondary batteries[J]. J Phys Chem C, 2010, 115(5): 2572–2577.

[87] YU X W, MANTHIRAM A, Performance enhancement and mechanistic studies of magnesium–sulfur cells with an advanced cathode structure[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1(2): 431–437.

[88] ZHOU X J, TIAN J, HU J L, et al. High rate magnesium–sulfur battery with improved cyclability based on metal–organic framework derivative carbon host[J]. Adv Mater, 2018, 30(7): 1704166.

[89] GUMMOW R J, VAMVOUNIS G, KANNAN M B, et al. Calcium-ion batteries: current state-of-the-art and future perspectives[J]. Adv Mater, 2018, 30(39): 1801702.

[90] PONROUCH A, FRONTERA C, BARDé F, et al. Towards a calcium-based rechargeable battery[J]. Nat Mater, 2016, 15(2): 169–172.

[91] KAVEEVIVITCHAI W, MANTHIRAM A, High-capacity zinc-ion storage in an open-tunnel oxide for aqueous and nonaqueous Zn-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(48): 18737–18741.

[92] AURBACH D, SKALETSKY R, GOFER Y, The electrochemical behavior of calcium electrodes in a few organic electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(12): 3536.

[93] OUCHI T, KIM H, SPATOCCO B L, et al. Calcium-based multi-element chemistry for grid-scale electrochemical energy storage[J]. Nat Commun, 2016, 7: 10999.

[94] WANG D, GAO X W, CHEN Y H, et al. Plating and stripping calcium in an organic electrolyte[J]. Nat Mater, 2018, 17(1): 16–20.

[95] PARK J, XU Z L, YOON G, et al. Stable and high-power calcium-ion batteries enabled by calcium intercalation into graphite[J]. Adv Mater, 2019, 32(4): 1904411.

[96] PONROUCH A, FRONTERA C, BARDÉ F, et al. Towards a calcium-based rechargeable battery[J]. Nat Mater, 2016, 15(2): 169–172.

[97] YAO Z P, HEGDE V I, ASPURU–GUZIK A, et al. Discovery of calcium–metal alloy anodes for reversible Ca-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(9): 1802994.

[98] LIPSON A L, PAN B, LAPIDUS S H, et al. Rechargeable Ca-ion batteries: a new energy storage system[J]. Chem Mater, 2015, 27(24): 8442–8447.

[99] KUPERMAN N, PADIGI P, GONCHER G, et al. High performance Prussian Blue cathode for nonaqueous Ca-ion intercalation battery[J]. J Power Sources, 2017, 342: 414–418.

[100] HAYASHI M, ARAI H, OHTSUKA H, et al. Electrochemical characteristics of calcium in organic electrolyte solutions and vanadium oxides as calcium hosts [J]. J Power Sources, 2003, 119–121: 617–620.

[101] XU X M, DUAN M Y, YUE Y F, et al. Bilayered $Mg_{0.25}V_2O_5{\cdot}H_2O$ as a stable cathode for rechargeable Ca-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(6): 1328–1335.

[102] LANG J H, JIANG C L, FANG Y, et al. Room-temperature rechargeable Ca-ion based hybrid batteries with high rate capability and long-term cycling life[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(29): 1901099.

[103] DOMPABLO M E, KRICH C, NAVA–AVENDAñO J, et al. A joint computational and experimental evaluation of $CaMn_2O_4$ polymorphs as cathode materials for Ca ion batteries[J]. Chem Mater, 2016, 28(19): 6886–6893.

[104] DOMPABLO M E, KRICH C, NAVA J, et al. In quest of cathode materials for Ca ion batteries: the $CaMO_3$ perovskites (M= Mo, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni)[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(29): 19966–19972.

[105] TCHITCHEKOVA D S, PONROUCH A, VERRELLI R, et al. Electrochemical intercalation of calcium and magnesium in TiS_2: fundamental studies related to multivalent battery applications[J]. Chem Mater, 2018, 30(3): 847–856.

[106] WANG M, JIANG C L, ZHANG S Q, et al. Reversible calcium alloying enables a practical room-temperature rechargeable calcium-ion battery with a high discharge voltage[J]. Nat Chem, 2018, 10(6): 667–672.

[107] HAO J N, LI X L, SONG X H, et al. Recent progress and perspectives on dual-ion batteries[J]. Energy Chem, 2019, 1(1): 100004.

[108] WU S, ZHANG F, TANG Y B, A novel calcium-ion battery based on dual-carbon configuration with high working voltage and long cycling life[J]. Adv Sci, 2018, 5(8): 1701082.

[109] JI B F, HE H Y, YAO W J, et al. Recent advances and perspectives on calcium-ion storage: key materials and devices[J]. Adv Mater, 2021, 33(2): 2005501.

[110] GUERFI A, TROTTIER J, BOYANO I, et al. High cycling stability of zinc-anode/conducting polymer rechargeable battery with non-aqueous electrolyte[J]. J Power Sources, 2014, 248: 1099–1104.

[111] GUISAO J P T, ROMERO A J F, Interaction between Zn^{2+} cations and *n*-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based gel polymer electrolytes for Zn batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 176: 1447–1453.

[112] HAN S D, KIM S, LI D G, et al. Mechanism of Zn insertion into nanostructured δ-MnO_2: a nonaqueous rechargeable Zn metal battery[J]. Chem Mater, 2017, 29(11): 4874–4884.

[113] NAVEED A, YANG H J, SHAO Y Y, et al. A highly reversible Zn anode with intrinsically safe organic electrolyte for long-cycle-life batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(36): 1900668.

[114] 刘凡凡, 王田甜, 范丽珍. 镁离子电池关键材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 947–962.
LIU Fanfan, WANG Tiantian, FAN Lizhen. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 947–962.

[115] 肖建华, 赵宇星, 范海燕, 等. 镁硫二次电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 963–977.
XIAO Jianhua, ZHAO Yuxing, FAN Haiyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 963–977.

[116] 王怀志, 张昊, 胡正强, 等. 非水系铝离子电池硫族及其化合物正极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1045–1054.
WANG Huaizhi, ZHANG Hao, HU Zhengqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1045–1054.