

铝金属电池负极：挑战及进展

何 清^{1,2}, 张 渤^{1,2}, 刘艺媛^{1,2}, 韩大量^{1,2}, 翁 哲^{1,2}, 杨全红^{1,2}

(1. 天津市先进碳与电化学储能重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学国家储能技术产教融合创新平台, 天津 300350)

摘 要: 铝金属电池因铝负极具有成本低、理论容量高、资源可及和氧化还原电位较负的优势, 具有低成本、高安全和潜在高比能的优势, 在大规模储能领域展现出广阔的应用前景。然而, 铝离子极高的电荷密度和铝负极的高活性使得实现高可逆、长寿命的铝金属负极依然面临诸多瓶颈。本文系统回顾了铝金属电池的发展历程, 总结并分析了不同电解液(水系、离子液体和有机)体系中铝金属负极所面临的挑战和改性策略。最后对高可逆、长寿命铝金属负极的构建和新型高性能可充电铝金属电池的未来研究方向进行了展望。

关键词: 可充电铝金属电池; 铝负极; 钝化; 腐蚀; 枝晶

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0880-15

网络出版时间: 2025-02-19



随着全球变暖和能源危机的日益加剧, 深入推进能源革命, 大力发展绿色清洁能源和规模储能技术, 被认为是实现“碳达峰”、“碳中和”战略目标的必由之路。相较于传统的抽水蓄能等物理储能技术, 电化学储能技术因其在时空上更具灵活性而受到广泛关注并被寄予厚望^[1]。在众多电化学储能技术中, 锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命、低自放电率等优势被广泛应用于便携式移动电子设备、电动交通工具等领域^[2]。然而随着锂离子电池的大规模使用, 其成本高、安全性差和由于资源分布不均带来的能源安全隐患日益突出, 开发高安全、低成本的新型电化学储能技术变得尤为重要和迫切^[3], 也更符合国家的重大战略需求。作为地壳中丰度最高的金属元素, 铝(Al)金属具有极高的理论比容量(2981 mA·h/g, 8056 mA·h/cm³)、较低的氧化还原电势(相对于标准氢电极为-1.66 V)、极低的成本和成熟的工业体系(图 1), 使以铝金属为负极

的可充电铝金属电池(RAMB)在大规模储能领域展现出广阔的应用前景, 受到国内外学者的广泛关注和研究^[4-8]。

铝金属电池的研究已有百年历史, 早在 19 世纪 50 年代, 人们就开始在水系电解液中探索铝金属负极的应用(图 2a)^[9], 自 1962 年水系铝//空气电池首次报道以来^[10], 该低成本、高安全的铝基一次电池体系就受到广泛关注, 并实现了商品化。然而, 受限于铝较负的氧化还原电位, 铝金属在水溶液中会发生热力学自发的析氢、钝化问题, 增加了界面处质荷转移阻力, 限制了电池的工作电压以及实际能量密度, 极大地限制了水系 RAMB 的发展。虽然近年来有研究通过采取高浓度电解液^[11-13]、负极界面修饰^[14-15]等策略一定程度上限制了体相和界面水分子的活性, 有效抑制了铝金属负极与水的析氢与钝化反应, 但仍无法跨越铝负极在水溶液中的热力学不稳定“鸿沟”, 使得铝金属负极的 Coulomb

收稿日期: 2024-11-04。 修订日期: 2024-12-20。

基金项目: 国家自然科学基金(22479110, 22109116); 国家重点研发计划(2022YFB2404500); 天津市自然科学基金(23JCQNJC01750); 榆林中科洁净能源创新研究院能源革命科技专项项目(E411110705)。

第一作者: 何 清(2001—), 男, 硕士研究生;

张 渤(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 韩大量(1990—), 男, 副研究员;

翁 哲(1983—), 男, 教授。

Received date: 2024-11-04. Revised date: 2024-12-20.

First author: HE Qing (2001—), male, Master candidate;

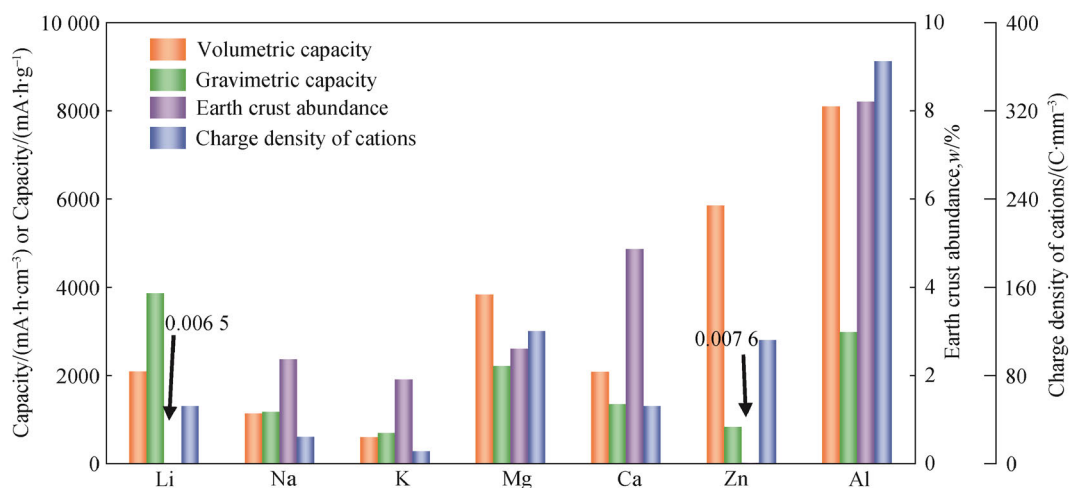
ZHANG Bo (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2023207539@tju.edu.cn; bo_zhang1999@tju.edu.cn

Correspondent author: HAN Daliang (1990—), male, Associate Professor;

WENG Zhe (1983—), male, Professor.

E-mail: dlhan@tju.edu.cn; zweng@tju.edu.cn



w is mass fraction.

图 1 铝金属与其他金属的性质对比

Fig. 1 Comparison of aluminum metal with other metals

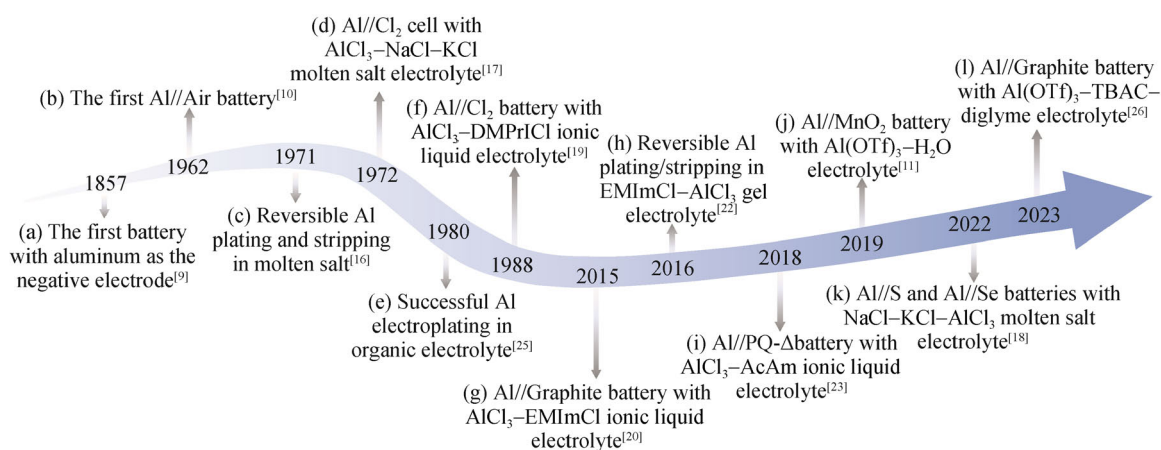


图 2 铝金属电池的发展历程

Fig. 2 Roadmap for Al metal batteries

效率和循环寿命较差, 无法满足实用化需求。

1971 年, 人们在高温三元熔融盐($\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$)电解液中发现了基于高阶氯铝酸盐的可逆铝沉积/溶解反应(图 2c)^[16]。基于此, Holleck 等^[17]随后构建了最早的铝//氯气二次电池, 自此, 以氯铝酸盐为主要成分的熔融盐电解液在铝金属电池和电沉积铝领域得到了快速发展。最近, Pang 等^[18]在 110 °C 的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔融盐体系下成功构建了 405 W·h/L 和 526 W·h/L 的高能量密度铝//硒和铝//硫电池, 并显著提升了正极的反应动力学, 为铝金属电池转换型正极的使用提供了新的思路。虽然高温熔融盐体系成本低、安全性好, 具有较高的电导率和快速的反应动力学, 但是其较高的工作温度、强腐蚀性和高空气(水分)敏感性的问题阻碍了其实际应用潜力。1988 年, 三氯化铝/1-乙基-3-甲基氯化咪唑($\text{AlCl}_3\text{/[EMIm]Cl}$)室温离子液体(IL)首

次被用于铝金属的电沉积, 突破了高温熔融盐体系工作温度条件苛刻的瓶颈^[19]。随后, Lin 和 Sun 等^[20-21]将该体系与石墨正极匹配, 首次成功构建了超高倍率的 RAMB, 其独特的铝离子溶剂化过程和阴离子电化学反应机制实现了高可逆的铝沉积/溶解, 为 RAMB 的研究打开了新的思路, 极大地推动了 RAMB 的发展, $\text{AlCl}_3\text{/[EMIm]Cl}$ 基室温离子液体也成为目前研究和应用最广泛的 RAMB 电解液体系^[22-24]。值得注意的是, 室温离子液体基电解液同样是基于氯铝酸盐阴离子化学的电化学储能机制, 其尽管在工作温度和动力学方面取得了突破性进展, 但是电解液仍然存在成本高昂和腐蚀性强的问题, 易导致铝金属负极的表面局部粗糙与不可逆消耗, 加剧铝的不均匀沉积, 最终生成枝晶, 造成短路, 严重限制了 RAMB 的循环寿命。

除水系和离子液体外,在19世纪90年代,前人还对有机电解液中铝金属的沉积/溶解行为做出了初步的探索与尝试(图2e)^[25],但是受制于 Al^{3+} 高电荷密度导致的电解液易分解、界面易钝化难题,用于RAMB有机电解液的报道相对较少。最近,Kumar等^[26]在甲氧基醚类溶剂中引入三氟甲烷磺酸铝($\text{Al}(\text{OTf})_3$)和四丁基氯化铵(TBAC),在有机电解液中构建了高阶氯铝酸盐活性阴离子,实现了铝金属负极在有机电解液中的稳定循环。然而,相关研究刚刚起步,铝金属负极在有机电解液中的可逆性仍差强人意,具体反应机制尚不明晰。

综上,具有高安全、低成本、资源可及优势的RAMB在规模储能领域展现出巨大的发展潜力。然而,铝金属负极存在的腐蚀、钝化和枝晶生长难题,极大地限制了高可逆、长寿命铝金属负极的构建。本文主要总结了不同电解液(水系、

离子液体和有机)体系中铝金属负极所面临的挑战,分析了不同体系下铝金属负极的失效机制,梳理并综述了不同体系下铝金属负极的改性策略,最后展望了高性能铝金属负极和RAMB的未来研究方向。

1 铝负极面临的挑战

尽管铝金属负极在未来储能电池体系的构建上显示出巨大的潜力,但面向实用化的铝负极仍需克服以下挑战(图3): 1) 铝金属的原生性钝化阻碍了可逆沉积/溶解的发生; 2) 铝负极存在的腐蚀副反应导致副产物持续积累和铝负极的持续不可逆消耗; 3) 不稳定界面导致铝的成核困难、生长不均匀,进而诱发枝晶生长,造成电池短路失效。上述难题严重限制了铝金属负极的可逆性和稳定性,缩短了铝金属电池的循环寿命。

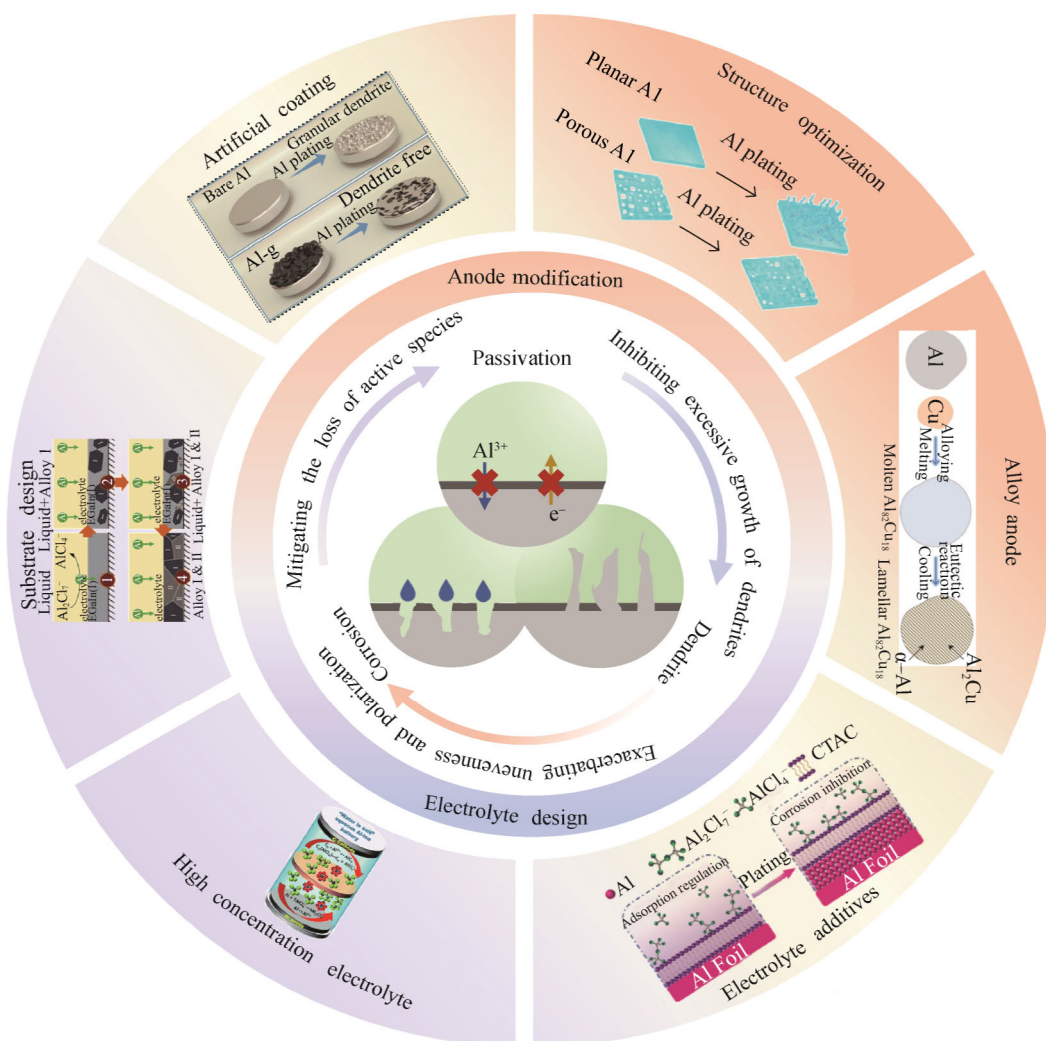


图3 铝金属负极面临挑战与改性策略

Fig. 3 Challenges and strategies for Al metal anodes

1.1 钝化

铝金属是一种极为活泼的金属, 其在空气中存放就可以与空气中的氧反应(反应时间 $<1\text{ ms}$), 在铝金属表面生成一种极薄($2\sim 3\text{ nm}$)、致密、覆盖性能良好且能够牢固地吸附在铝金属表面上的氧化铝(Al_2O_3)钝化膜(称为原生性钝化)^[27]。由于 Al^{3+} 极高的电荷密度(365 C/mm^3 , Li^+ 的 7 倍)和极强的吸电子能力(即强 Lewis 酸性), Al^{3+} 在 Al_2O_3 中的迁移势垒高达 45 eV ^[28], 而 Li^+ 在 Li_2O 钝化层中的迁移势垒仅有 0.21 eV ^[29], 所得 Al_2O_3 钝化膜具有离子绝缘性质, 会直接阻碍电池充/放电过程中负极侧的沉积/溶解反应, 增大反应过电位。此外, 即使是新鲜暴露的铝金属电极, 在水系和有机电解液体系中, 也可能存在钝化问题。对于水系电解液而言, 表面没有钝化层的 Al 在水溶液中热力学不稳定, 会自发发生析氢反应, 生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 副产物会导致铝负极的钝化, 阻碍沉积/溶解反应的进行; 对于有机电解液而言, 在铝沉积过程中电解液组分(如阴离子、溶剂等)极易发生还原反应, 而生成的还原产物大多不具有良好的铝离子导通能力, 进而导致界面的钝化。且目前尚缺乏良好的导 Al^{3+} 界面层设计, 以无机氟化物固体电解质层为例, Al^{3+} 在 AlF_3 中的扩散势垒为 1.8 eV , 这比 Li^+ 在 LiF 中的扩散势垒高 2.5 倍^[30]。因此, 要解决铝负极的钝化问题, 其关键在于消除原生钝化层后实现负极的持续保护, 抑制副反应的发生, 以实现铝金属负极的高可逆沉积/溶解。

1.2 腐蚀

对于铝金属负极而言, 负极/电解液界面处的腐蚀副反应是界面失稳的主要原因, 尤其是在水系电解液和以氯铝酸盐为活性物种的离子液体体系中, 铝负极的腐蚀副反应十分严重且复杂。具体而言, 在水系电解液中, Al 具有远低于标准氢电极电位的氧化还原电位, 在水中的热力学不稳定, 会自发发生析氢反应, 导致铝金属负极的腐蚀。而上述析氢反应在铝沉积过程中会更加严重, 这在造成铝金属负极和电解液持续消耗的同时, 还会生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 副产物, 导致铝负极钝化失活。此外, 氢气的积累会造成电池鼓胀, 甚至带来电池爆炸等安全性问题。在非水系电解液中, 相比于碱金属和其他多价金属电池, Al 的沉积/溶解活性强烈依赖于腐蚀性的 $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$, 虽然腐蚀性的离子液体电解液可以与原生性的 Al_2O_3 钝化层进行反应而暴露出新鲜的表面, 利于 Al 的

沉积/溶解反应。但是离子液体的强腐蚀性导致其不仅会腐蚀铝金属负极, 造成负极的不可逆损失, 而且还会对金属集流体、极耳和不锈钢壳体造成严重的腐蚀^[31-32], 极大地限制了离子液体电解液的实用性。

1.3 枝晶

枝晶生长是指在金属沉积过程中, 由于电极表面平整度与化学性质等差异导致金属沉积过程中电极表面发生不均匀成核的核的快速生长, 导致金属的不均匀沉积, 并在尖端效应的作用下生长为枝晶, 会导致电池应发生内部短路而失效。枝晶的生长本质上受到热力学和动力学双重控制^[33]。从热力学上来看, 根据金属原子自扩散势垒理论, 即不考虑电解液环境的影响, 只从金属的本质性质来看, Al 原子在铝表面上的表面扩散势垒远低于 Li 原子在锂表面上的扩散势垒, 热力学上铝的沉积具有无枝晶生长的趋势^[34]。并且与具有易形成枝晶的体心立方 Li 相比, 具有最密堆积结构的面心立方的 Al 更倾向于平面或球面沉积。然而, 在长时间充放电和大电流、大面容量条件下循环后铝负极上仍会生长枝晶^[35-36]。这是因为与具有均匀的高导 Li^+ 界面层的锂离子电池负极相比, Al 负极表面离子绝缘的 Al_2O_3 使得活性物种在电极表面扩散过程中更容易在低沉积能垒区域富集, 进而导致铝的不均匀成核和生长, 最终形成铝枝晶^[37]。此外, 在电沉积过程中, Al_2Cl_7^- 阴离子沉积溶解机制导致活性物种在沉积时存在背离电极表面运动的趋势, 更容易形成离子耗散层, 加剧浓差极化, 导致枝晶生长^[38]。

2 铝金属负极改性策略

2.1 水系电解液

水系 RAMB 因使用绿色环保和机制安全的水系电解液而受到广泛关注。然而, 受限铝金属较负的氧化还原电位(相对于标准氢电极为 -1.66 V), 铝金属在水溶液中存在严重的析氢、钝化和腐蚀问题, 导致了 Coulomb 效率低、循环寿命差的问题。为此, 研究人员发展了负极结构优化^[39]、人工涂层构造^[14, 40-41]、合金负极开发^[42-44]和电解液改性^[12, 45]等方法, 有效改善了铝金属负极在水系电解液中的可逆性和稳定性。

2.1.1 结构优化 金属铝的微观结构可通过调节晶粒大小、晶体取向和原子排列来实现, 具有更多晶界的铝负极可以提供更多的活性位点, 从而提

高其电化学活性。此外,晶粒细化还能产生更均匀的微观结构,抑制电位波动的同时改善铝金属负极的自腐蚀现象。这一策略最早应用于铝-空气电池中^[46]。近日,Yan等^[39]将铝负极的非晶化策略引入RAMB研究中,他们通过原位锂化/去锂化方法,在铝基底表面设计了多孔非晶金属铝中间层(图4)。该非晶中间层可以降低铝的成核能垒,降低铝的沉积过电位,实现铝的均匀沉积,Al//Al对称电池在低成本的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 电解液中可以稳定循环800 h。尽管该策略可以有效抑制铝的枝晶生长,但铝沉积过程中仍然伴随着较为严重的析氢副反应,导致铝负极的可逆性较差。

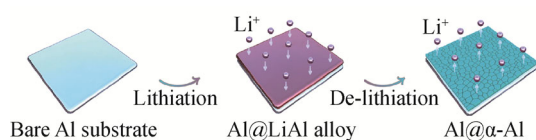


图4 非晶Al负极的制备示意图^[39]

Fig. 4 Schematic illustration of the design and preparation of the Al@α-Al anode^[39]

2.1.2 人工涂层 电极/电解液界面是离子交换和电化学反应发生的关键场所,在离子传输和减轻

有害的副反应中起着关键作用。Zhao等^[14]通过将铝金属负极在腐蚀性离子液体中进行浸泡,在铝金属负极表面形成了一层富含有机官能团的人工固态电解质界面相,实现了铝金属负极在水系电解液中的循环(50 h),其与二氧化锰组装的全电池提供了 $380 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量和1.3 V的高平均放电电压。然而,Dong等^[30]在随后的研究中认为该人工界面层在水系电解液中并不稳定(图5a),上述离子液体中对铝金属负极浸泡处理的主要作用是去除了铝金属负极表面的原生致密氧化铝钝化层(图5b),但是由活性水带来的析氢等问题依然没有得到根本解决。Zhang等^[47]随后的研究也显示上述方法所构建的人造界面层在抑制析氢和促进界面 Al^{3+} 输运方面的效果并不理想。为解决铝沉积过程中严重的析氢问题,Hu等^[48]在铝金属负极表面构建了多种金属的单原子催化剂涂层,结果显示锡(Sn)单原子催化剂可以抑制析氢副反应的同时,可以促进 Al^{3+} 的欠电位沉积(图5c)。能量色散X射线能谱(EDS)进一步证实了铝在Sn单原子催化剂涂层上的欠电位沉积行为(图5d),然而X射线光电子能谱(XPS)中可以明显观测到铝氧化物的信号(图5e),表明沉积过程仍然伴随副反应的发生。

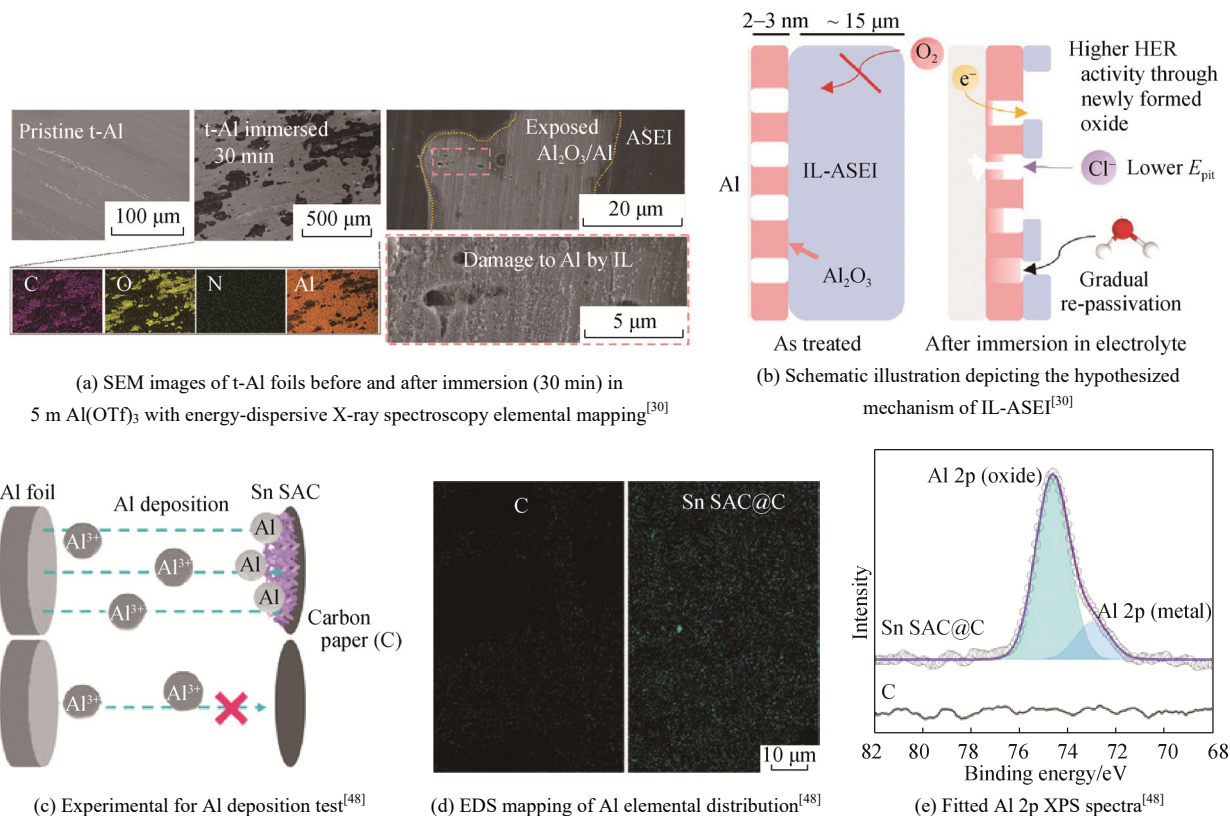


图5 人工涂层策略
Fig. 5 Artificial coatings

2.1.3 合金负极 使用铝合金负极, 是提升铝负极在水系电解液中的有效手段, 合金中的第二相不仅可以抑制铝的自腐蚀, 还能防止 Al 表面形成钝化层, 提高铝负极的活性。在一次铝//空气电池中, 常用的二元铝合金有 Al-Sn、Al-Zn^[49-50]、Al-In 和 Al-Ga^[51]。在水系 RAMB 中, Yan 等通过在锌(Zn)箔上沉积铝制备了 Al-Zn 合金负极, 实现了 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的共沉积(图 6a), 显著提升了负极的循环稳定性(1500 h)^[42]。Ran 等^[43-44]通过设计制备周期性排列的金属/金属间化合物合金负极也展现出较好的电化学性能。具体地, 交替出现的 α -Al 和金属间化合物纳米薄片相互配对, 通过利用它们不同的腐蚀电位, 形成周期性的局部电偶, 电位较负的 α -Al 薄片作为电活性材料来供应 Al^{3+} 而电位更正的金属间化合物则用作二维纳米模板, 以引导后续铝的剥离和欠电位沉积。由于金属的欠电位沉积发生在更正的电位下, 因而可以一定程度上减弱电化学析氢副反应。然而, 大多欠电位沉积仅能实现单层沉积, 沉积的金属一旦全部覆盖基底后, 则无法再发生欠电位沉积, 导致析氢副反应的再次发生。对此, Jia 等^[52]采用可扩展的折叠和滚动方法来制备 Sn-Al 层

压电极, 可以为铝欠电位沉积提供更多位点, 并有效降低了电池内阻, 改善了电荷转移动力学(图 6b)。

2.1.4 电解液设计 由于铝金属负极面临的钝化、腐蚀和枝晶等问题均发生在电极/电解液界面, 除了在电极侧开展工作外, 进行电解液设计也被认为是解决上述问题有前途的策略, 并在其他水系电池中得到了验证和广泛应用^[53]。其中, 具有里程碑意义的工作之一则是设计制备“盐包水”高浓度电解液, 有效降低了电解液中自由水的含量, 并通过将水分子束缚在阳离子周围, 显著降低了水分子的活性, 拓宽了电化学窗口^[54]。在 RAMB 中, 受限铝盐的溶解度, 目前被报道的高浓度电解液主要是由 Zhou 等和 Pan 等^[12-13]分别提出的三氟甲烷磺酸铝(5 m $Al(OTf)_3$)和氯化铝(3.3 m $AlCl_3$)水系电解液(图 7a 和图 7b)。此外, 开发合适电解液添加剂也是改善铝金属负极性能的有效手段。Lv 等^[45]发现在 $Al(OTf)_3$ 电解液中加入 H_3PO_4 后, 可以在铝金属负极表面生成薄的致密 $AlPO_4$ 保护层, 进而抑制 Al 表面厚钝化膜的形成(图 7c), 实现了铝金属负极在水系电解液中 160 h 的稳定循环, 所得铝//聚苯胺全电池可以循环 3850 圈。

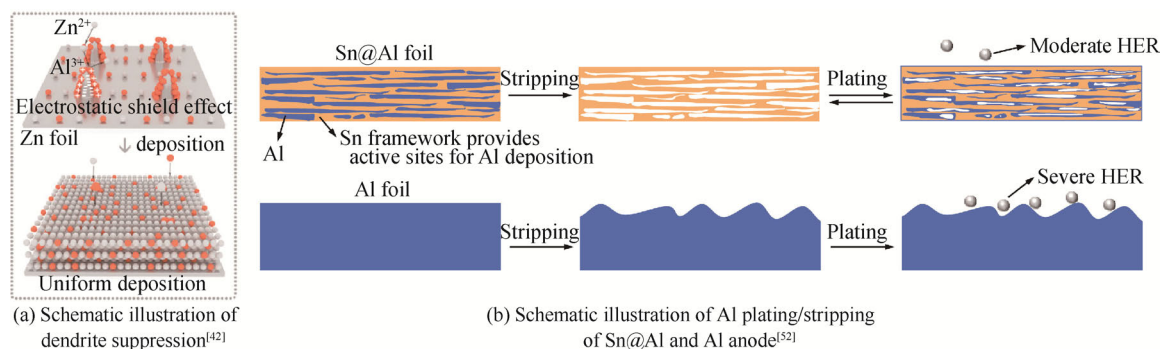


图 6 合金化策略

Fig. 6 Alloy anodes

2.2 离子液体

室温离子液体体系因其高的铝金属负极沉积/溶解可逆性、高离子电导率和不易燃等优点, 是目前主流的 RAMB 体系之一。然而, 离子液体的强腐蚀性以及其中的枝晶生长问题严重阻碍了其实用化发展。针对铝金属负极在离子液体电解液中的腐蚀和枝晶生长问题, 研究人员主要从负极结构优化、人工界面涂层、基底设计和电解液改性等方面开展了研究工作。

2.2.1 结构优化 在平板铝金属负极上, 受扩散控制的铝电沉积很容易形成枝晶, 持续的枝晶生长

会刺穿隔膜引起短路使电池失效。构建三维多孔结构或纳米结构的铝金属负极可以提供丰富的成核位点, 有利于其均匀电沉积^[55-56]。为此, 本课题组利用阳极氧化的方法制备了多孔铝金属负极, 其互连的孔隙结构降低了局部电流密度并均匀了离子通量, 有助于铝的均匀沉积和剥离(图 8a), 所得铝//石墨全电池可以稳定循环 18 000 次^[57]。理想情况下, 铝的沉积/溶解过程应当是自下而上沉积, 自上而下剥离, 这可以最大程度抑制铝枝晶生长刺穿隔膜^[58]。Wang 等^[59]通过阳极预氧化的方法在三维电极的表面和微孔内部生长了氧化铝钝化层, 使电极

的活性位点从电极靠近电解液侧的电极顶部转移至远离电解液侧的电极底部。这种电极结构底部具有更高电场强度,从而诱导铝向底部优先沉积,而三维多孔电极结构拥有的大比表面积可以为铝沉积提供丰富的成核位点,降低成核壁垒,并缓解了铝沉积/溶解过程中的体积膨胀问题(图 8b)。因此,所得铝金属负极可以在 $5 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的大容量下稳定循环超过 1200 h。沉积层的结构与电结晶过程中晶粒的成核和生长以及基底表面的结晶状态密

切相关。Zheng 等^[60]利用低晶格失配的基底实现了(002)取向的初始锌沉积层和后续的外延生长,获得了无枝晶的锌金属负极。铝因其表面能较低,在电沉积过程中倾向形成更稳定的(111)晶面^[61]。Wang 等^[62]通过简单的碾压及退火工艺制备了具有(111)择优取向的铝金属负极,显著降低了铝的成核势垒,提高了铝沉积的均匀性(图 8c),使得(111)择优晶面铝//三维石墨全电池在 5 A/g 的电流密度下稳定循环 25 000 次,容量保持率超过 80%。

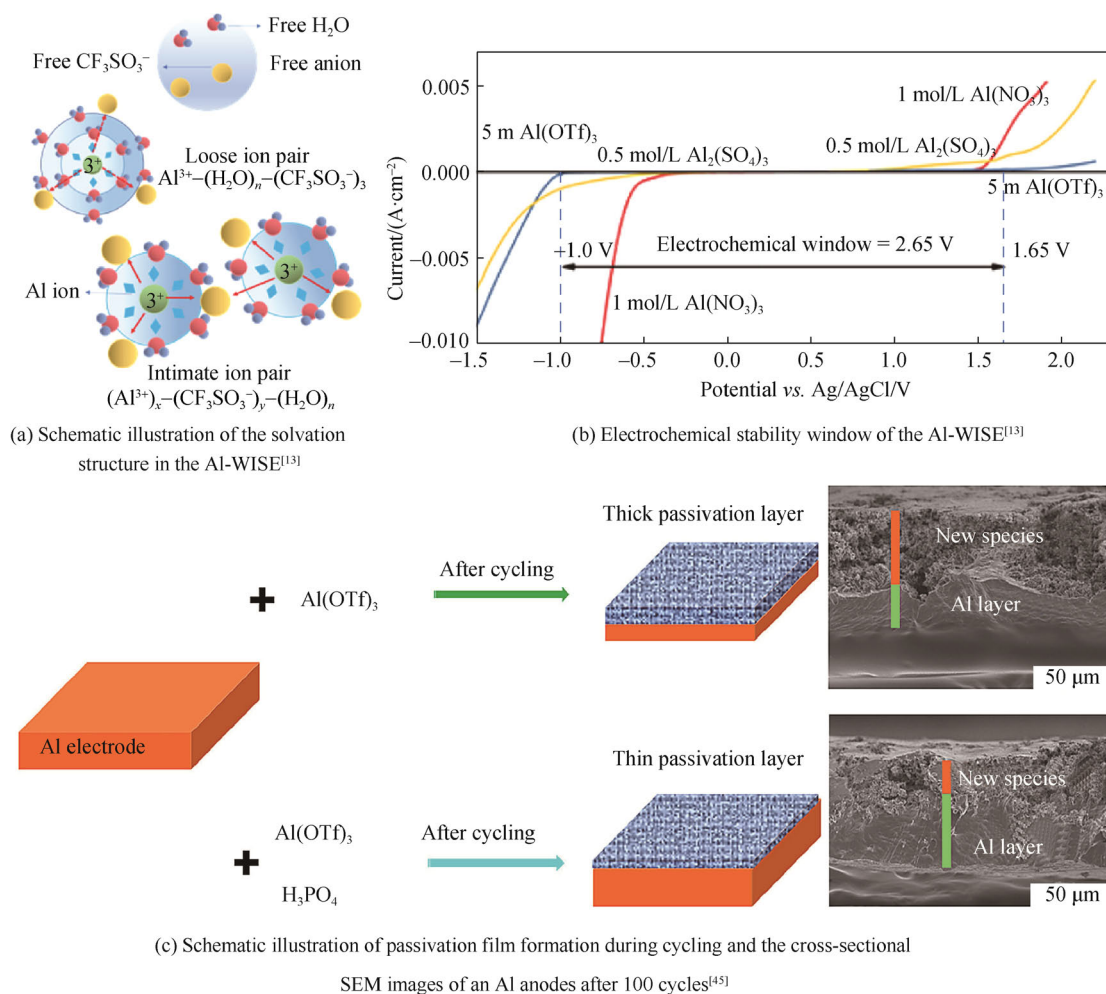


图 7 电解质设计策略

Fig. 7 Electrolyte design

2.2.2 人工涂层 强腐蚀性的离子液体会持续消耗铝金属负极,造成活性物质损失,并且会使表面钝化层薄弱部分的活性沉积位点优先暴露,导致不均匀的铝负极表面,从而致使铝的非均匀成核和严重的枝晶生长问题。设计能够均匀电场强度的人工涂层可以促进铝的均匀成核生长,He 等^[63]研究表明石墨涂层能有效抑制铝枝晶的生长。具体而言,金属铝会优先沉积在石墨层而非铝基底上,相

对粗糙的石墨涂层不仅可以降低局部电流密度,促进铝的均匀沉积,而且石墨颗粒间丰富间隙可以缓解金属铝沉积/溶解过程中的体积变化(图 9a)。因此,所得铝负极在 $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下表现出更低的过电位(35 mV)、更高的 Coulomb 效率(99.4%)和更长的循环寿命(240 h)。除了高导电涂层外,可以隔绝电解液和负极直接接触并具有高离子导通性的人工涂层也被报道用来抑制腐蚀和枝晶

生长。Wang 等^[64]通过简单的沸水处理和磷酸浸泡制备了具有稳定电极/电解液界面的铝金属负极, 均匀了电流密度分布, 加速了离子迁移, 显著提高了铝金属负极的循环性能。具体而言, 通过扫描电子显微镜(SEM)照片可以看出, 循环后的裸铝金属负极表面出现了明显的不均匀沉积物, 而处理后的铝负极(BPA@Al)表面的铝沉积物呈均匀分布的小颗粒,

没有明显的枝晶生长(图 9b), 且理论计算表明 BPA@Al 电极对 Al_2Cl_7^- 的吸附能比纯铝电极更负, 表明其具有与 Al_2Cl_7^- 更好的亲合力, 有利于促进铝的均匀沉积, 使其在 $10 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的大容量下仍能稳定循环 480 h。近日, Xie 等^[65]报道了以 AlCl_3/Sn 为基础的混合离子/电子导体界面(图 9c 和图 9d), 有效改善了电荷转移动力学, 降

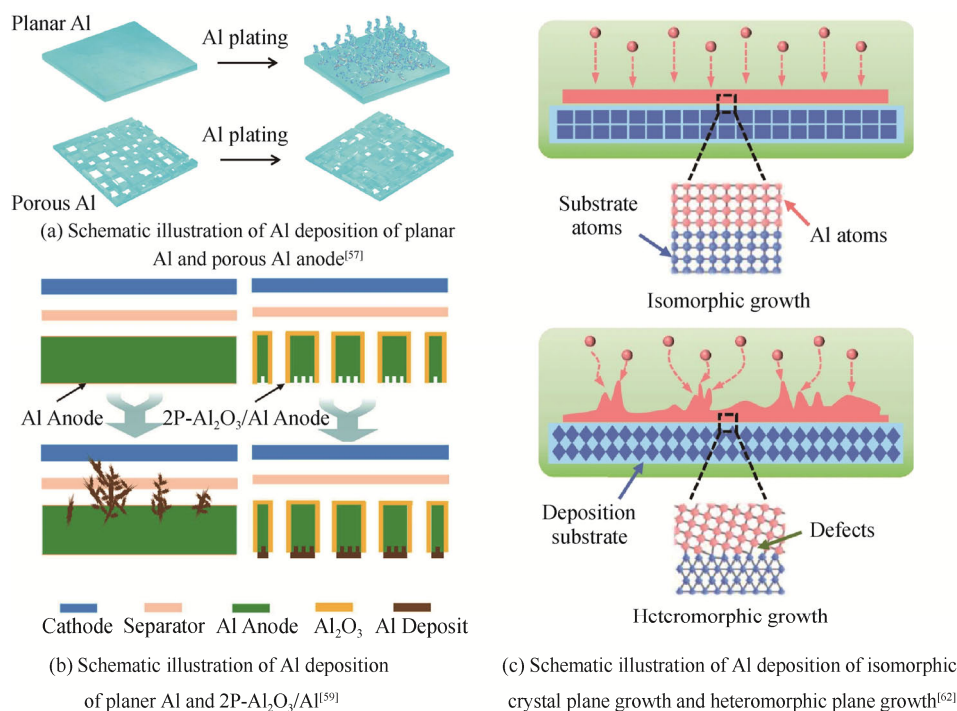


图 8 结构优化策略

Fig. 8 Structure optimization

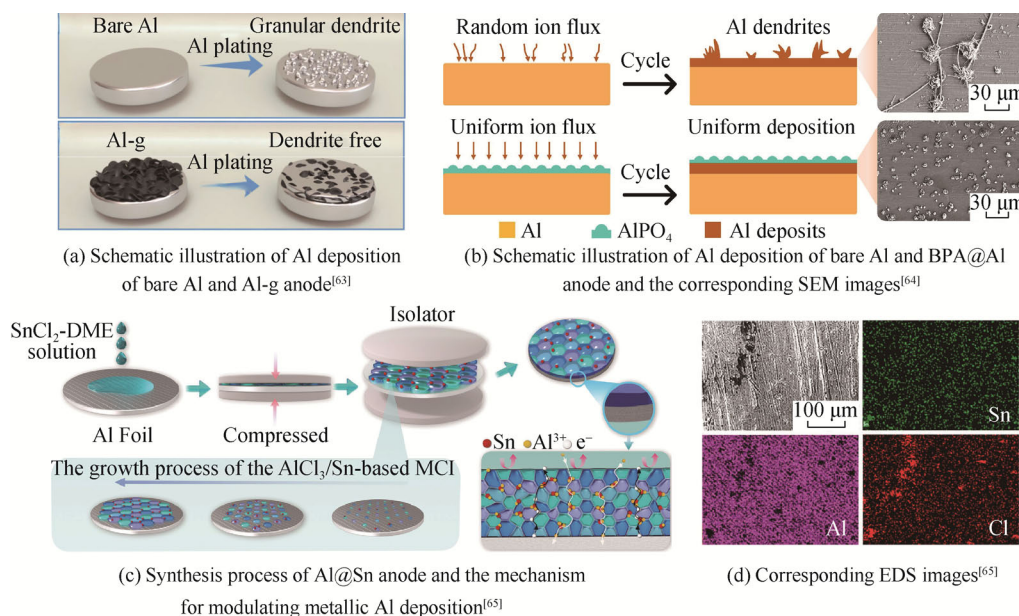


图 9 人工涂层策略

Fig. 9 Artificial coatings

低了沉积过电位,抑制了铝金属负极的腐蚀,提升了铝金属负极的循环稳定性,所得铝金属负极可以在 0.1 mA/cm^2 的电流密度下以 10.2 mV 的低过电位稳定循环 700 h 。

2.2.3 基底设计 铝枝晶的生长问题在大容量、高电流密度的沉积条件下更为严重,为此,通过基底设计,调控铝的沉积行为,是实现大容量、高电流密度等严苛条件下铝均匀沉积的有效手段。碳材料因其具有高导电性、高强度和耐腐蚀等优点,使其成为强腐蚀性离子液体电解液中铝的良好沉积基底。 $\text{Mu\~{n}oz-Torrero}$ 等^[66]首次采用膨胀石墨和碳纸等作为铝金属负极的基底,实现了金属铝在其上的均匀沉积,但可逆性较差, Coulomb 效率低于 90% 。随后, Zheng 等^[67]提出通过氧介导的金属-基底键合作用实现均匀 Al 沉积的策略(图 10a),不仅实现了金属铝的高度可逆沉积/溶解(Coulomb 效率高达 99.96%),且能在 40 mA/cm^2 的超高电流密度下稳定循环 300 h 。除了碳材料外,与铝具有良好亲和能力的异质金属也尝尝被用作金属铝沉积的基底。特别地,通过选择与 Al 具有低晶格失配的基底材料,还会促进均匀成核和外延生长,有效抑制铝枝晶的生长。 Zhao 等^[68]发现与 Al(111)晶面具有低晶格失配度的 Au(111)作为基底时可以促进 Al(111)的择优取向沉积,展现出 99% 的高 Coulomb 效率。 Meng 等^[69]使用 Pt(111)作为基底更是在 $50 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的超高面容量下实现了 99.16% 的

Coulomb 效率(图 10b)。除了常规的固态基底,使用具有自修复能力的液态金属作为基底同样可以提高铝金属负极的循环稳定性。例如,镓(Ga)基液态金属/合金由于其卓越的流动性和自修复特性,在 Li/Na 金属电池中得到了广泛的研究^[70]。在 RAMB 中, Xu 等^[71]通过将共晶镓铟液态金属合金(EGaln)均匀涂刷在 Mo 箔上制备了 EGaln@Mo 电极。在铝电沉积过程中,发现当 Al 沉积到 EGaln 层上时,会发生双合金化反应。具体地,随着铝的沉积,固相合金 I(面心立方的以 Al 为主的 Al-Ga-In 合金)从液相中析出,形成固液混合物;随着铝沉积量的进一步增加,另一种固相合金 II(正方晶型的以 In 为主的 Al-Ga-In 合金)析出,形成了固-固-液三相混合物;最后,液相完全耗尽,形成由合金 I 和合金 II 组成的完全固相混合物(图 10c)。这种双重合金化过程可通过液相或异质合金之间的晶界实现铝的快速转化。此外,合金化反应使亲铝元素均匀地分布在合金中,避免了固态基底上亲铝位点被持续积累的铝所覆盖的问题。因此,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的大容量下,EGaln@Mo 电极可稳定循环超过 $10\,000 \text{ h}$,平均 Coulomb 效率高达 99.6% ;即使在 $50 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的超高面容量下仍能稳定循环超过 1200 h 。

2.2.4 电解液改性 利用添加剂改性电解液或者开发新型电解液,是提升铝金属负极在离子液体中可逆性与稳定性的常用方法。特别地,电解液添

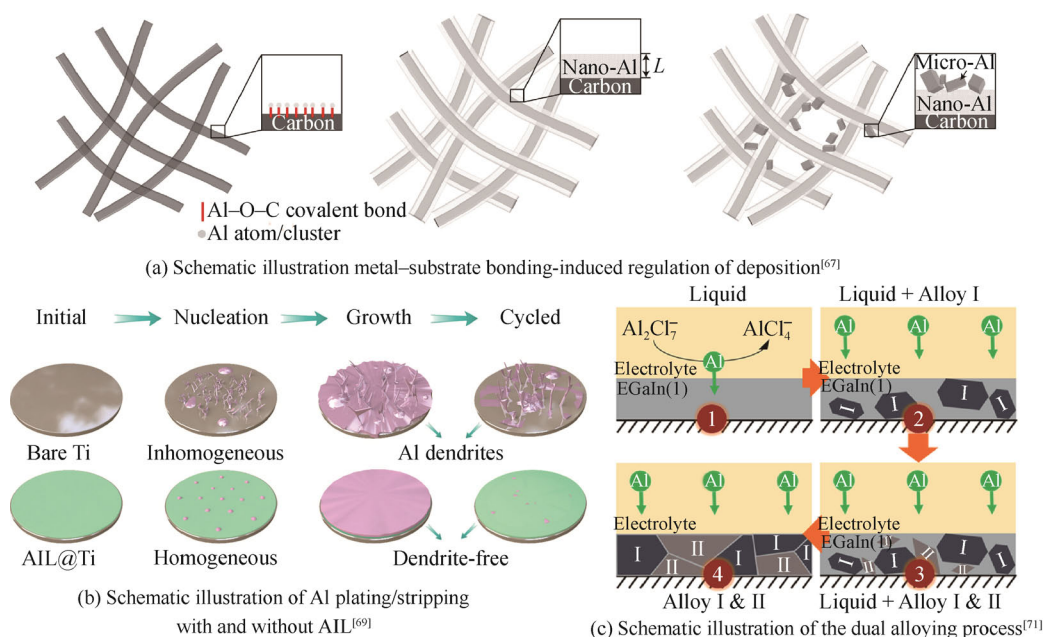


图 10 基底设计策略

Fig. 10 Substrate design

加剂方案具有简单、高效等优点, 在电池领域及工业电镀铝过程中被广泛采用^[72]。最近, Xie 等^[73]通过向离子液体电解液中引入十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)阳离子表面活性剂来调节电极/电解质界面。该表面活性剂添加剂可以在电场作用下于电极表面形成动态分子吸附层(图 11a), 不仅可以有效地延缓电解液对铝负极的腐蚀, 同时有助于均匀离子通量, 促进铝的均匀沉积。此外, CTAC 表面活性剂还可以增强了正、负极和电解液之间的润湿性, 促进界面处的物质扩散, 提高全电池的电化学性能。非离子型表面活性剂(Pluronic)也在随后的研

究中被证实同样可以延缓电解液对铝金属负极的腐蚀, 并抑制铝枝晶生长^[74]。基于氯铝酸盐活性物种的离子液体电解液具有强腐蚀性, 而普遍认为该类电解液中大量氯的使用是导致其具有强腐蚀性的主要原因^[30], 因此开发低氯或无氯的离子液体电解液有望解决氯基离子液体的强腐蚀性难题。Wang 等^[75]通过将 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 盐和 $[\text{BMIM}]\text{OTf}$ 耦合, 制备了不含氯的离子液体电解液 $\text{Al}(\text{OTf})_3/[\text{BMIM}]\text{OTf}$, 其具有良好的无腐蚀性且空气稳定的优点, 但其铝的沉积/溶解活性较差, 且需要对铝钝化层进行预处理(图 11b)。

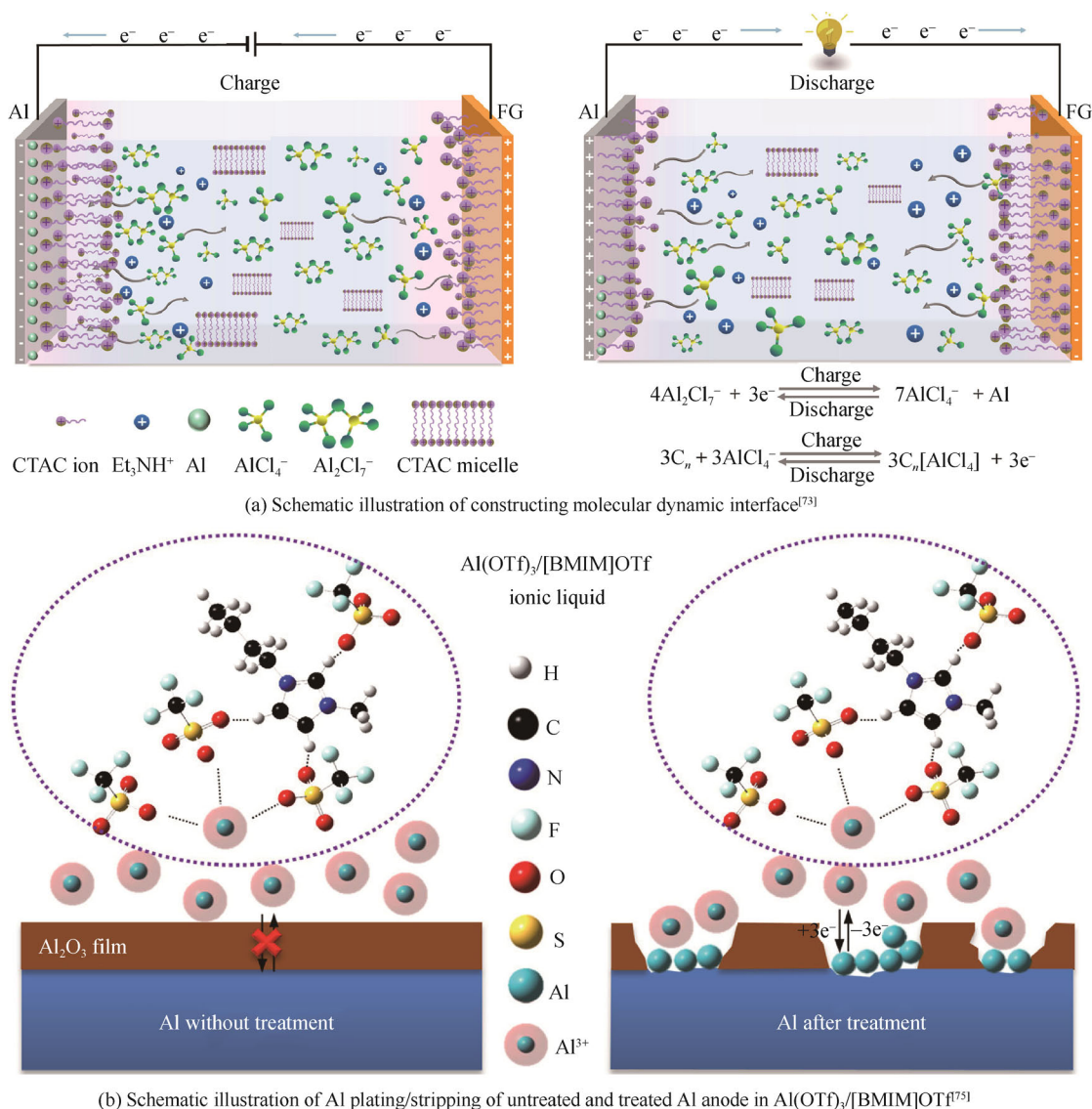


图 11 电解液设计策略

Fig. 11 Electrolyte design

2.3 有机电解液

相较于水系电解液和离子液体而言, 有机电解液具有稳定性高和功能多样丰富等特点。特别地,

多数有机溶剂的热力学还原电位低于铝的电极电位, 可以有效避免铝金属与有机电解液由化学反应导致的界面钝化问题, 赋予有机电解液在铝金属电

池中得天独厚的优势。因此,有机电解液是构建高性能实用化铝金属电池的重要研究方向,极具发展潜力和应用前景。然而,基于有机电解液体系的 RAMB 还处在萌芽阶段。 Al^{3+} 的本征高电荷密度是发展有机电解液最大的阻碍。高电荷密度 Al^{3+} 与阴离子之间极强的库伦相互作用使得铝盐在常规有机溶剂中的溶解度较低,虽然一些高介电常数的有机溶剂可以提高铝盐的溶解度,但完全溶剂化的 Al^{3+} 具有很大的脱溶剂化能垒,从而导致反应动力学缓慢。实际上,早在 1980 年研究人员就已经探究过铝金属在有机溶剂中的沉积溶解行为。之后人们也不断对电解液和全电器件进行尝试,但普遍存在极化大和可逆性差的问题^[76–78]。直至最近,

Kumar 等^[26]先后提出了 2 款具有较低过电位且具有长循环稳定性的有机电解液。他们首先在 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 与二甘醇的电解液体系中添加丁基氯化铵作为电解液添加剂(图 12)。 Cl^- 的引入对电池循环至关重要,一方面,可以产生电化学活性的 Al_2Cl_7^- 使得可逆地进行铝的沉积/溶解;另一方面,可以破坏 Al 表面的钝化层,使得电化学反应得以持续进行。其随后引入 BiCl_3 金属盐作为电解液添加剂,在形成电化学活性的 Al_2Cl_7^- 的同时,也形成了防止 Al 钝化的 Bi 基保护层。实现了 Al 在有机电解液体系中的稳定循环^[79]。但是,上述电解液都存在对纽扣电池不锈钢壳的腐蚀现象,表明其仍然具有较强的腐蚀性,可能与引入的含氯添加剂有关。

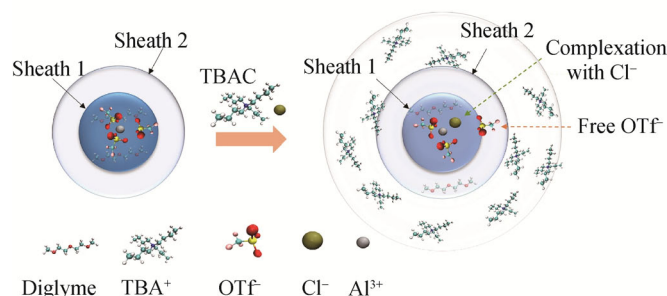


图 12 加入 TBAC 后铝离子周围溶剂化结构演变示意图^[26]

Fig. 12 Schematic illustration of the solvation sheath evolution around Al-ion after adding TBAC^[26]

3 总结与展望

得益于铝金属负极低成本、高容量、高安全和储量丰富等优势, RAMB 被认为是可与现有电池技术竞争的最具吸引力的可替代技术之一。然而, RAMB 的发展依然面临着诸多挑战,其中如何构建高可逆、长寿命的铝金属负极是关键瓶颈之一。本文系统回顾了铝金属电池的发展历程,分析了不同(水系、离子液体、有机)电解液体系中铝金属负极所面临的钝化、腐蚀和枝晶生长挑战,并系统总结了各电解液体系下的改进策略,包括结构优化、基底设计、人造涂层和电解液改性等。

1) 在水系电解液中铝负极面临原生性的钝化与界面失稳的严峻挑战。首先,铝金属表面原生 Al_2O_3 钝化膜阻碍了 Al 的高可逆沉积/溶解反应。为了消除钝化,需要对铝金属负极进行预处理和人工界面层的保护,然而,由于铝在水溶液中热力学不稳定,沉积过程中会伴随严重的析氢反应,加之人工保护界面会随着负极循环而被破坏,暴露出来的铝金属会被再次钝化,造成界面电场分布不均,进一步导致铝沉积不均匀和枝晶生长。上述负极界面

失稳问题严重阻碍了铝负极的可逆性。针对上述问题,一方面对铝负极进行结构优化和构建高性能修饰层(合金、涂层等)可以有效缓解副反应,提升铝负极的循环寿命;另一方面,对电解液组分和浓度进行优化可以生成更为高效的固体电解质界面膜(SEI)层,有效避免铝负极因析氢、枝晶导致电池循环寿命衰减的问题。但是上述策略很难真正跨越铝负极在水溶液中的热力学“鸿沟”。

2) 在室温离子液体中铝负极主要面临腐蚀和枝晶的关键挑战。铝金属良好的沉积/溶解活性严重依赖于 $\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}^-$, 但是含高浓度 AlCl_3 盐的离子液体存在严重的腐蚀性,由于界面处没有溶剂和阴离子的分解来形成高效的 SEI,铝负极会持续被腐蚀,造成负极的不可逆损失。这种腐蚀会导致电极表面的不均匀性,进一步加剧沉积过程中铝的不均匀成核和生长,最终形成铝枝晶。针对上述问题,除了常用的负极和宿主结构设计与界面涂层修饰策略之外,铝的合金化和择优晶面取向调控策略可以有效提高铝的耐蚀性和降低铝的成核势垒,实现均匀沉积,有效缓解枝晶问题。此外,在电解液中加入整平剂等功能添加剂组分也是一种有效的思路,添

加剂能对形貌起到稳定作用, 并有效抑制电解液对铝金属的腐蚀。更重要的是, 有望通过分子设计调控电解液化学在保证铝负极可逆沉积/溶解活性的同时降低氯铝酸盐对于负极和金属器件的腐蚀性。

3) 在有机电解液中实现高可逆的铝金属负极目前仍存在较大挑战, 缓慢的脱溶动力学和界面钝化成为铝负极在有机电解液中的关键瓶颈。由于 Al^{3+} 极高的电荷密度和极强的吸电子能力, 使得其与阴离子、有机溶剂等组分具有强的相互作用, 这不仅造成铝盐普遍难以解离, 在有机溶剂中溶解度较低, 而且还造成溶剂化铝离子的去溶剂化能垒较高, 导致大的沉积过电位。特别地, 相较于自由溶剂分子, 参与溶剂化的溶剂分子的最低未占据分子轨道(LUMO)能级会降低, 表现出更易被还原的特性。因此, 即使采用还原电位高于铝电极电位的有机溶剂, 仍有可能发生还原分解(在高过电位下更甚), 在金属铝负极表面形成钝化层, 阻碍电化学反应的继续进行。针对该问题, 可以通过在有机电解液中额外引入氯离子来提升负极可逆性, 一方面额外引入的氯盐可以一定程度上破坏钝化层, 更重要的是为了构建 Al_2Cl_7^- 活性阴离子改善有机电解液中 Al^{3+} 的脱溶动力学缓慢的问题, 但是腐蚀性问题仍然没有得到根本解决。

对铝金属负极而言, 尽管目前已经取得众多令人振奋的研究进展, 但相关研究尚处于起步阶段, 仍需进一步深入, 未来可以在以下方面开展研究工作: 1) 铝金属负极界面失效机制揭示与稳定性提升。首先, 不论是合金负极设计、基底、涂层还是电解液策略, 其内在作用机制有待深入揭示, 尤其是对负极界面失效机制与稳定性的研究。未来重点需要将原位表征技术与电化学测试相结合, 深入揭示界面失效的根本性原因。此外, 需要进一步完善负极稳定性评估方法, 建立理性的性能描述参数和标准。2) 探索高性能、无腐蚀、低成本的 RAMB 新体系。具体而言, 长寿命铝金属电池的构建严重依赖于电解液的性质及其与铝负极的兼容性, 考虑到铝负极和金属辅材在氯化铝基离子液体中的腐蚀问题, 未来开发无腐蚀性的电解液对于实用化至关重要。但是如果使用上述无腐蚀性的电解液, 就需要解决铝负极的原生性钝化问题, 例如通过预处理、功能性添加剂的设计消除钝化, 提升负极界面的稳定性等。3) 开发大容量、高稳定的新型正极材料。受限于 Al^{3+} 极高的电荷密度, Al^{3+} 与插层型正极材料间存在极强的库伦相互作用。这不仅使 Al^{3+}

本身脱/嵌动力学迟缓, 还易导致材料结构的不可逆破坏。因此, 当前氯化铝基离子液体中在石墨正极层间进行脱嵌的是 AlCl_4^- 阴离子而非 Al^{3+} , 而大体积的 AlCl_4^- 阴离子存在容量限制, 每个插入的 AlCl_4^- 阴离子需要 8~72 个碳原子与之形成插层化合物(与锂离子电池中的 LiC_6 不同), 因此上述机制导致整个电池的能量密度受到严重限制。对于常规的转化型正极, 同样需克服其与 Al^{3+} 的强键合作用, 氧化还原的可逆性严重受限。因此, 未来开发能高效利用 Al^{3+} 三电子转移机制和具有快速动力学的新正极材料十分重要。例如在转化型正极材料的基础上引入分子催化载体, 加速反应速率, 提高氧化还原可逆性等。

总之, 今后的工作可以聚焦于厘清铝负极界面失效关键因素, 探索新型高性能 RAMB 体系、开发大容量、高稳定的新型正极材料, 进而提出高可逆、长寿命铝金属电池的构建方法与设计原则, 为 RAMB 在储能领域的规模应用提供理论基础和技术支撑。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [2] WEISS M, RUESS R, KASNATSCHIEW J, et al. Fast charging of lithium-ion batteries: A review of materials aspects[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(33): 2101126.
- [3] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 7020–7063.
- [4] ZHANG Y, LIU S Q, JI Y J, et al. Emerging nonaqueous aluminum-ion batteries: Challenges, status, and perspectives[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(38): e1706310.
- [5] TU J G, SONG W L, LEI H P, et al. Nonaqueous rechargeable aluminum batteries: Progresses, challenges, and perspectives[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(8): 4903–4961.
- [6] JIANG M, FU C P, MENG P Y, et al. Challenges and strategies of low-cost aluminum anodes for high-performance Al-based batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(2): e2102026.
- [7] MENG P Y, YANG Z H, ZHANG J, et al. Electrolyte design for rechargeable aluminum-ion batteries: Recent advances and challenges[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 102953.
- [8] MA D W, YUAN D, DE LEÓN C P, et al. Current progress and future perspectives of electrolytes for rechargeable aluminum-ion batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(1): e12301.
- [9] LI Q F, BJERRUM N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review[J]. *J Power Sources*, 2002, 110(1): 1–10.
- [10] ZAROMB S. The use and behavior of aluminum anodes in alkaline primary batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1962, 109(12): 1125.
- [11] 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.

- [12] PAN W D, WANG Y F, ZHANG Y G, et al. A low-cost and dendrite-free rechargeable aluminium-ion battery with superior performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(29): 17420–17425.
- [13] ZHOU A X, JIANG L W, YUE J M, et al. Water-in-salt electrolyte promotes high-capacity $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cathode for aqueous Al-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(44): 41356–41362.
- [14] 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): eaau8131.
- [15] HAO Q F, CHEN F, CHEN X T, et al. Highly stable Al metal anode enabled by surface chemical passivation for long-life aqueous Al metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(28): 34303–34310.
- [16] DEL DUCA B S. Electrochemical behavior of the aluminum electrode in molten salt electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 1971, 118(3): 405.
- [17] HOLLECK G L. The reduction of chlorine on carbon in $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ melts[J]. *J Electrochem Soc*, 1972, 119(9): 1158.
- [18] PANG Q Q, MENG J S, GUPTA S, et al. Fast-charging aluminium-chalcogen batteries resistant to dendritic shorting[J]. *Nature*, 2022, 608(7924): 704–711.
- [19] GIFFORD P R, PALMISANO J B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 135(3): 650–654.
- [20] LIN M C, GONG M, LU B G, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 325–328.
- [21] 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.
- [22] SUN X G, FANG Y X, JIANG X G, et al. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(2): 292–295.
- [23] KIM D J, YOO D J, OTLEY M T, et al. Rechargeable aluminium organic batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 51–59.
- [24] TIAN H J, ZHANG S L, MENG Z, et al. Rechargeable aluminum/iodine battery redox chemistry in ionic liquid electrolyte[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(5): 1170–1176.
- [25] GÁLOVÁ M. Electrodeposition of aluminium from organic aprotic solvents[J]. *Surf Technol*, 1980, 11(5): 357–369.
- [26] KUMAR S, RAMA P, YANG G L, et al. Additive-driven interfacial engineering of aluminum metal anode for ultralong cycling life[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 15(1): 21.
- [27] LEISEGANG T, MEUTZNER F, ZSCHORNAK M, et al. The aluminum-ion battery: A sustainable and seminal concept?[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 268.
- [28] RAKOV D A, AHMED N, KONG Y Q, et al. Exploring the impact of in situ-formed solid-electrolyte interphase on the cycling performance of aluminum metal anodes[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(41): 28456–28468.
- [29] JABERI A, SONG J, GAUVIN R. Study of lithium transport in Li_2O component of the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries[J]. *Comput Mater Sci*, 2024, 237: 112914.
- [30] DONG T, NG K L, WANG Y J, et al. Solid electrolyte interphase engineering for aqueous aluminum metal batteries: A critical evaluation[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(20): 2100077.
- [31] LI C, PATRA J, LI J, et al. A novel moisture-insensitive and low-corrosivity ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(12): 1909565.
- [32] REED L D, MENKE E. The roles of V_2O_5 and stainless steel in rechargeable Al-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(6): A915–A917.
- [33] ZHENG J X, YIN J F, ZHANG D H, et al. Spontaneous and field-induced crystallographic reorientation of metal electrodeposits at battery anodes[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(25): eabb1122.
- [34] JÄCKLE M, HELMBRECHT K, SMITS M, et al. Self-diffusion barriers: Possible descriptors for dendrite growth in batteries?[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(12): 3400–3407.
- [35] YAO L, JU S L, XU T, et al. MXene-based mixed conductor interphase for dendrite-free flexible Al organic battery[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(24): 25027–25036.
- [36] JU S L, QIAO Q, XU T, et al. Stable aluminum metal anode enabled by dual-functional molybdenum nanoparticles[J]. *Small*, 2024, 20(17): e2308632.
- [37] SHEN X J, SUN T, YANG L, et al. Ultra-fast charging in aluminum-ion batteries: Electric double layers on active anode[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 820.
- [38] ZHANG Y, ZUO T T, POPOVIC J, et al. Towards better Li metal anodes: Challenges and strategies[J]. *Mater Today*, 2020, 33: 56–74.
- [39] YAN C S, LV C D, JIA B E, et al. Reversible Al metal anodes enabled by amorphization for aqueous aluminum batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(25): 11444–11455.
- [40] WEI M H, WANG K L, ZUO Y Y, et al. A Prussian-blue bifunctional interface membrane for enhanced flexible Al–air batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(37): 2302243.
- [41] CHENG T T, HU J S, ZHOU C H, et al. Luminescent metal-organic frameworks for nitro explosives detection[J]. *Sci China Chem*, 2016, 59(8): 929–947.
- [42] YAN C S, LV C D, WANG L G, et al. Architecting a stable high-energy aqueous Al-ion battery[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(36): 15295–15304.
- [43] RAN Q, ZENG S P, ZHU M H, et al. Uniformly MXene-grafted eutectic aluminum-cerium alloys as flexible and reversible anode materials for rechargeable aluminum-ion battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(1): 2211271.
- [44] RAN Q, SHI H, MENG H, et al. Aluminum-copper alloy anode materials for high-energy aqueous aluminum batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 576.
- [45] LV H M, YANG S, LI C, et al. Suppressing passivation layer of Al anode in aqueous electrolytes by complexation of H_2PO_4^- to Al^{3+} and an electrochromic Al ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 39: 412–418.
- [46] FAN L, LU H M, LENG J, et al. The effect of crystal orientation on the aluminum anodes of the aluminum–air batteries in alkaline electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2015, 299: 66–69.
- [47] ZHANG Y L, BIAN Y H, LV Z C, et al. Aqueous aluminum cells: Mechanisms of aluminum anode reactions and role of the artificial solid electrolyte interphase[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(31): 37091–37101.
- [48] HU E H, JIA B E, NONG W, et al. Boosting aluminum adsorption and deposition on single-atom catalysts in aqueous aluminum-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(34): 2401598.
- [49] EL SHAYEB H A, ABD EL WAHAB F M, ZEIN EL ABEDIN S. Electrochemical behaviour of Al, Al–Sn, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in chloride solutions containing stannous ions[J]. *Corros Sci*, 2001, 43(4): 655–669.
- [50] KHIREECHE S, BOUGHRARA D, KADRI A, et al. Corrosion mechanism of Al, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in 3wt.% NaCl

- solution[J]. *Corros Sci*, 2014, 87: 504–516.
- [51] EL ABEDIN S Z, ENDRES F. Electrochemical behaviour of Al, Al: In and Al–Ga–In alloys in chloride solutions containing zinc ions[J]. *J Appl Electrochem*, 2004, 34(10): 1071–1080.
- [52] JIA B E, HU E H, HU Z Y, et al. Laminated tin–aluminum anodes to build practical aqueous aluminum batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103141.
- [53] GENG Y F, PAN L, PENG Z Y, et al. Electrolyte additive engineering for aqueous Zn ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 733–755.
- [54] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938–943.
- [55] LI J F, HUI K S, JI S P, et al. Electrodeposition of a dendrite-free 3D Al anode for improving cycling of an aluminum–graphite battery[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(2): 155–169.
- [56] LINDAHL N, BITENC J, DOMINKO R, et al. Aluminum metal–organic batteries with integrated 3D thin film anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(51): 2004573.
- [57] LONG Y, LI H, YE M C, et al. Suppressing Al dendrite growth towards a long-life Al-metal battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 194–202.
- [58] WANG S X, GUO Y, DU X F, et al. Space limited growth strategy for ultra-high areal capacity rechargeable aluminum batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 60: 102826.
- [59] WANG S X, GUO Y, DU X F, et al. Bottom growth strategy for high areal capacity rechargeable aluminum batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108626.
- [60] ZHENG J X, ZHAO Q, TANG T, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. *Science*, 2019, 366(6465): 645–648.
- [61] NAGY K S, KAZEMIABNAVI S, THORNTON K, et al. Thermodynamic overpotentials and nucleation rates for electrodeposition on metal anodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(8): 7954–7964.
- [62] WANG S X, GUO Y, DU X F, et al. Preferred crystal plane electrodeposition of aluminum anode with high lattice-matching for long-life aluminum batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 6476.
- [63] HE S M, WANG J, ZHANG X, et al. Aluminum dendrite suppression by graphite coated anodes of Al-metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(32): 17020–17026.
- [64] WANG S X, GUO Y, DU X F, et al. Stable aluminum metal anodes with high ionic conductivity and high aluminophilic site[J]. *Chem Eng J*, 2024, 494: 153194.
- [65] XIE C, WU F, LV Z K, et al. A mixed ionic/electronic conductor interphase enhances interfacial stability for aluminium-metal anode[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408296.
- [66] MUÑOZ-TORRERO D, LEUNG P, GARCÍA-QUISMONDO E, et al. Investigation of different anode materials for aluminium rechargeable batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 374: 77–83.
- [67] ZHENG J X, BOCK D C, TANG T, et al. Regulating electrodeposition morphology in high-capacity aluminium and zinc battery anodes using interfacial metal–substrate bonding[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(4): 398–406.
- [68] ZHAO Q, ZHENG J X, DENG Y, et al. Regulating the growth of aluminum electrodeposits: Towards anode-free Al batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(44): 23231–23238.
- [69] MENG Y H, WANG M M, LI K, et al. Reversible, dendrite-free, high-capacity aluminum metal anode enabled by aluminophilic interface layer[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(6): 2295–2303.
- [70] GUO X L, DING Y, XUE L G, et al. A self-healing room-temperature liquid-metal anode for alkali-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(46): 1804649.
- [71] XU T, YAO L, XIA G L, et al. Self-healing liquid metal layer as high-capacity and long cycle life anode for Al-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103057.
- [72] WANG Q, ZHANG Q Q, CHEN B, et al. Electrodeposition of bright Al coatings from 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids with specific additives[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(8): D320–D324.
- [73] XIE Y H, DU X F, MENG Y, et al. Dynamic molecular adsorption interface strategy for stable aluminum batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 70: 103545.
- [74] XIE Y H, MENG Y, LIU M X, et al. Optimized electrode/electrolyte interface engineering for dendrite-free Al anode and self-activated graphite cathode[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2411395.
- [75] WANG H L, GU S C, BAI Y, et al. High-voltage and noncorrosive ionic liquid electrolyte used in rechargeable aluminum battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(41): 27444–27448.
- [76] REED L D, ARTEAGA A, MENKE E J. A combined experimental and computational study of an aluminum triflate/diglyme electrolyte[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(39): 12677–12681.
- [77] REED L D, ORTIZ S N, XIONG M, et al. A rechargeable aluminum-ion battery utilizing a copper hexacyanoferrate cathode in an organic electrolyte[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(76): 14397–14400.
- [78] MANDAI T, JOHANSSON P. Haloaluminate-free cationic aluminum complexes: Structural characterization and physicochemical properties[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(38): 21285–21292.
- [79] KUMAR S, RAMA P, LIEU W Y, et al. A bi-based artificial interphase to achieve ultra-long cycling life of Al-metal anode in non-aqueous electrolyte[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103087.

Aluminum Metal Battery Anodes: Challenges and Progresses

HE Qing^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, LIU Yiyuan^{1,2}, HAN Daliang^{1,2}, WENG Zhe^{1,2}, YANG Quanhong^{1,2}

(1. Tianjin Key Laboratory of Advanced Carbon and Electrochemical Energy Storage, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. National Industry-Education Integration Platform of Energy Storage, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Extended Abstract

Rechargeable aluminum (Al) metal batteries (RAMBs) are considered as one of the most attractive alternatives to the existing battery technologies because of their low cost, high safety, high abundance of Al (the most earth-abundant metal element, over 3 700

times that of lithium), and the well-established Al industry. Furthermore, Al anode has a high theoretical gravimetric capacity of $2981 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and the highest theoretical volumetric capacity of $8056 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, as well as a relatively low redox potential of -1.66 V versus the standard hydrogen electrode, thus enabling RAMBs to have a potentially high energy density. The importance of reversible Al plating and stripping is particularly pronounced for RAMBs. However, it is still non-trivial to achieve high Al plating/stripping reversibility and superior lifespan, regardless of whether in aqueous, ionic liquid (IL) or organic electrolytes. Therefore, the reversibility and development of Al anodes await a breakthrough in addressing significant challenges, i.e., passivation, corrosion, and dendritic growth. Unfortunately, there is still a lack of systematic discussions on the strategies for achieving highly reversible and long-life Al anodes.

This review discusses some challenges facing Al anodes in current electrolyte systems, analyzes failure mechanisms, and presents some advanced solutions. Specifically, in aqueous electrolytes, the passivation of Al by the formation of a thin yet dense Al_2O_3 layer on the Al surface hinders reversible stripping and plating. Moreover, the thermodynamic instability of Al in aqueous electrolytes induces and exacerbates the corrosion and hydrogen evolution side reactions during resting and cycling. To solve these problems, the structural optimization of Al anode and the development of high-performance modification layers can effectively alleviate side reactions and enhance cycling stability. Also, regulating electrolyte components and concentrations can facilitate the formation of a more efficient solid electrolyte interphase (SEI), thus preventing the performance degradation caused by hydrogen evolution and dendrite growth. Room-temperature ILs with high concentrations of AlCl_3 salt can promote reversible Al plating and stripping under ambient conditions. However, their notorious corrosion nature causes continuous consumption of Al, and exacerbates the uneven nucleation and growth during deposition, thus resulting in Al dendrites. In addition to conventional strategies (i.e., anode structure modification, host design, and interfacial coating), Al alloying and control of preferential crystal orientation are proved as effective approaches to enhance the corrosion resistance of Al and reduce nucleation barriers. These approaches promote uniform deposition and mitigate dendrite growth. The incorporation of functional additives, such as leveling agents, into the electrolyte also offers an effective approach. These additives stabilize Al morphology and suppress corrosion. In the case of organic electrolytes, the high-volumetric-charge density and intense electron-withdrawing nature of Al^{3+} result in slow de-solvation kinetics and severe interface passivation, which represent major bottlenecks for Al anodes. To address these challenges, the introduction of chloride ions into organic electrolytes can enhance the reversibility of Al. Chloride ions partially disrupt the passivation layer and, more importantly, facilitate the formation of Al_2Cl_7^- active anions, thereby improving the de-solvation kinetics of Al^{3+} in organic electrolytes.

Summary and Prospects RAMBs are regarded as one of the most promising alternatives to the existing battery technologies for large-scale energy storage due to their low cost, high capacity, superior safety, and abundant availability of aluminum. However, RAMBs still encounter significant challenges, with the lack of highly reversible, long-lifetime Al anodes being a critical bottleneck. Although considerable progress has been made in this field, it remains in its early stages and requires further comprehensive investigation. A future research can focus on the following aspects, 1) Revealing the in-depth failure mechanisms and enhancing the stability of Al metal anodes. Whether through anode modification or electrolyte optimization, the underlying mechanisms must be thoroughly investigated, with particular attention to the failure processes and stability of the anode interface. *In-situ* characterization techniques are highly preferred to identify the fundamental causes of interface failure. Also, there is a need to refine some methods for evaluating anode stability and to establish standardized performance parameters and evaluation criteria. 2) Exploring high-performance, non-corrosive, and cost-effective RAMBs systems. The performance of RAMBs is highly depended on the properties of the electrolyte and its compatibility with Al anodes. To address the corrosion challenges posed by chloride-based ILs on both Al and other metallic parts, the design of non-corrosive electrolytes is essential for practical applications. However, employing such non-corrosive electrolytes necessitates overcoming an issue of natural Al_2O_3 passivation layer on Al anode. 3) Developing high-capacity and stable cathode materials. The extremely high charge density of Al^{3+} results in an intense Coulomb interaction with intercalation-type cathode materials, which slows down the intercalation/deintercalation kinetics of Al^{3+} and leads to an irreversible structural damage to the cathode. For conventional conversion-type cathodes, their intense bonding with Al^{3+} severely limits the reversibility of redox reactions. It is thus critical for advancing RAMBs to develop novel cathode materials that can efficiently utilize the three-electron-transfer mechanism of Al^{3+} and exhibit fast kinetics.

In this review, we emphasize the critical importance of the fundamental failure mechanisms of Al anodes and clarify Al^{3+} solvation and de-solvation behaviors and breakthroughs in the design of pivotal materials such as non-corrosive and high-performance electrolytes and high-capacity cathodes. This review provides valuable insights for the development of next-generation RAMBs and contributes to accelerating their practical application.

Keywords: rechargeable aluminum metal battery; aluminum anode; passivation; corrosion; dendrite