

二次化学电池家族的新成员——铝离子电池

刘玉平, 李彦光*

苏州大学功能纳米与软物质研究院, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: yanguang@suda.edu.cn

2015 年 4 月 6 日, *Nature* 在线发表了美国斯坦福大学戴宏杰教授团队关于铝离子电池的论文“An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery”^[1], 一时间引起了人们对这种新型电池的广泛关注. 目前, 该团队的研究成果已经在美国获得了多项专利保护, 并有多家国际知名企业致力于买断这些专利. 尽管该团队目前制备的只是铝离子电池的雏形, 但其廉价的原材料以及优异的循环性能使得人们确信, 在不久的将来铝离子电池将会成为新能源领域的新宠.

1 背景

在过去的数十年里, 化石燃料的持续消耗, 温室气体的急剧排放以及 $\text{PM}_{2.5}$ 的骤升引起了人们广泛的关注. 为此, 人们开始寻求和发展可再生的绿色新能源, 如: 风能、太阳能等. 由于这些可再生能源在时间和空间上分布的不均匀性, 它们通常需要与高效的能量存储装置配套使用. 从 20 世纪 90 年代以来, 以石墨为负极、钴酸锂为正极的锂离子电池得到了空前的发展和应用^[2]. 但同时也暴露了一些不足之处, 诸如安全性较差、成本昂贵等. 制备锂离子电池所必要的锂资源在地壳中储量有限, 且分布不均匀, 这在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. 在过去 10 年中, 锂离子电池的广泛生产和使用已经导致了锂资源价格的急剧上升. 从可持续发展的战略高度来看, 利用地球储量更丰富的元素发展低成本、高安全和长循环寿命的化学电源体系势在必行. 相对于锂元素, 钠和镁在地壳中的储量更加丰富. 因此, 基于钠或镁的二次电池成为人们研究的新热点^[3,4]. 特别是由于钠离子具有与锂离子接近的电化学性质, 许多锂离子电池的成功经验能够为钠离子电池技术的发展提供有效借鉴, 因此钠离子电池被人们寄予额外的厚望. 但是需要指出的是, 在目前, 不管是钠离子电池还是镁离子电池, 它们的充放容量和循环性能还远远达不到预期, 更谈不上与锂离子电池形成有效的竞争.

2 铝离子电池

铝在地壳中的含量位列各种金属之首, 其每年的全球开采量是锂的 1000 多倍. 以铝作为二次电池的电荷载体能够大幅降低电池的生产成本. 在过去 30 多年里, 人们对



李彦光 苏州大学功能纳米与软物质研究院教授. 2015 年第六批青年“千人计划”入选者, 研究领域主要涉及无机纳米功能材料在能源转换和存储中的应用探索, 包括电催化、新型电池和水的电解裂解等.

铝离子电池的研究从未中断, 但取得的研究成果甚少. 早在 1988 年美国新泽西州 Allied-Signal Incorporated 公司就报道过可充放电的铝离子电池, 但由于其阴极材料容易分解, 在当时并没有引起足够的关注^[5]; 2011 年, 美国康奈尔大学 Archer 教授研究组^[6]也报道了可充放电的铝离子电池, 美中不足的是其放电电压较低. 由于这些不足, 早期对铝离子电池的研究举步为艰. 到目前为止, 大部分与铝相关的化学电池还更多的是把铝作为一次性金属燃料使用, 无法实现有效的充放电循环. 而此次斯坦福团队报道的这篇关于铝离子电池的文章在材料及循环性能上的突破都让人们耳目一新.

如图 1 所示, 该篇论文报道的铝离子电池以金属铝为负极、三维泡沫石墨烯为正极, 以含有四氯化铝阴离子 (AlCl_4^-) 的离子液体为电解液, 在室温下实现了电池长时间可逆充放电. AlCl_4^- 是电池中的电荷载体, 而石墨烯材料的层状结构能够像容纳锂离子 (Li^+) 和其他阳离子一样, 可逆地容纳 AlCl_4^- , 这是该铝离子电池能够高效运行的材料结构基础. 在放电过程中, AlCl_4^- 从石墨烯正极中脱嵌出来, 同时在金属铝负极反应生成 Al_2Cl_7^- . 在充电过程中, 上述反应发生逆转, 从而实现充放电循环.

这种铝离子电池相比于传统二次电池具有一些鲜明的优势, 主要体现在以下几个方面: 首先, 铝离子电池具有快速充放电的特性和超长循环寿命. 该团队通过实验发现, 用三维泡沫石墨烯作为电池负极材料, 利用它优良的导电性能和巨大的表面积, 能够大大缩短电池的充放时间并提高它的循环性能. 例如, 在 5000 mAh/g 的电流下, 电池不到 1 min 就能被充满, 同时, 循环 7500 次后, 电池的容量几乎没有衰减. 7500 次循环意味着如果每天充放电一次, 20 年后电池依然完好如初, 这远远超过了人们对锂离子

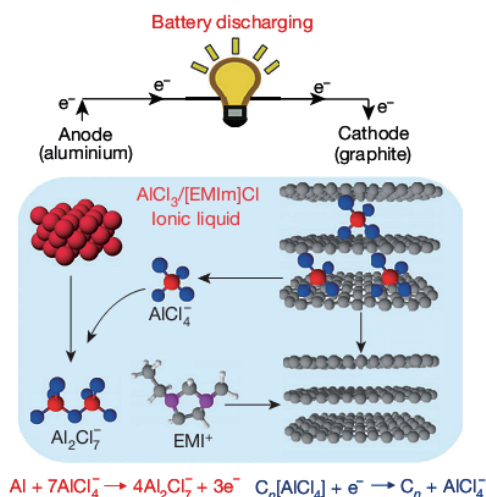


图1 铝离子电池放电工作示意图^[1]
Figure 1 Rechargeable Al/graphite cell

子电池 1000 次左右的预期循环寿命。其次, 铝离子电池的安全性突出。安全性能差一直是锂离子电池被诟病的致命缺陷之一。和锂离子电池不同的是, 该论文中展示的铝离子电池采用离子液体电解液, 不存在易燃易爆等安全问题。在一段展示视频中, 该团队成员将电钻钻入正在使用的铝离子电池, 电池没有燃烧, 仍能继续工作。此外, 生产铝离子电池的原材料更容易获取, 成本低。尽管通过化学气相沉积生长的三维泡沫石墨烯在目前不能算是廉价的电极材料, 但是可以预计的是, 其生产成本会随着规模经济的实现而大幅下降。最后, 这类铝离子电池还具有柔性、可折叠的特点, 这在未来的可穿戴设备上将大有应用

前景。

不可否认, 这类铝离子电池也同样存在一些缺点。目前, 该电池只能产生约 2 V 电压, 低于传统锂离子电池的 3.6 V; 其只考虑活性物质计算得到的能量密度只有 40 Wh/kg, 低于传统锂离子电池的 100~150 Wh/kg。从工作电压和能量密度上看, 这类铝离子电池更接近我们熟悉的铅酸电池、碱性镍镉电池等水相电池, 而与锂离子电池甚至是目前正处在研发阶段的钠离子电池相比具有很大的差距。此外, 依赖于昂贵的离子液体电解液也是该铝离子电池的一个不足之处。

3 未来展望

尽管此次报道的铝离子电池目前还只是一个雏形, 但是却为未来铝离子电池的研究吹响了号角。今后的研究工作可能会集中在设计和具有更高工作电压和更大存储容量的新型正极材料, 以提高铝离子电池整体的工作电压、能量和功率密度。寻找更廉价的电解液也是铝离子电池发展一个迫切需要考虑的问题。如果这些问题得到充分解决, 再加上其他技术指标的优势和成本, 这类廉价、安全、高速充电、灵活和长寿命的铝离子电池将会在我们的日常生活中普及使用。特别需要强调的是, 由于铝离子电池自身的特性, 它们不太可能在一些需要高能量密度的应用领域与锂离子电池形成直接竞争。相反, 它们的低成本、良好的循环寿命和安全性使得它们会在例如大规模智能电网储能(grid storage)等对成本、循环寿命和安全性格外强调的应用领域大显身手。不管成功与否, 铝离子电池的出现为人们提供了一种新的可能与选择。

推荐阅读文献

- 1 Lin M C, Gong M, Lu B A, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, 2015, 520: 325–328
- 2 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 3 Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636–11682
- 4 Kim D Y, Lim Y, Roy B, et al. Operating mechanisms of electrolytes in magnesium ion batteries: Chemical equilibrium, magnesium deposition, and electrolyte oxidation. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 25789–25798
- 5 Gifford P R, Palmisano J B. An aluminum chlorine rechargeable cell employing a room-temperature molten-salt electrolyte. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 650–654
- 6 Jayaprakash N, Das S K, Archer L A. The rechargeable aluminum-ion battery. *Chem Commun*, 2011, 47: 12610–12612