

鋁離子電池發展現況

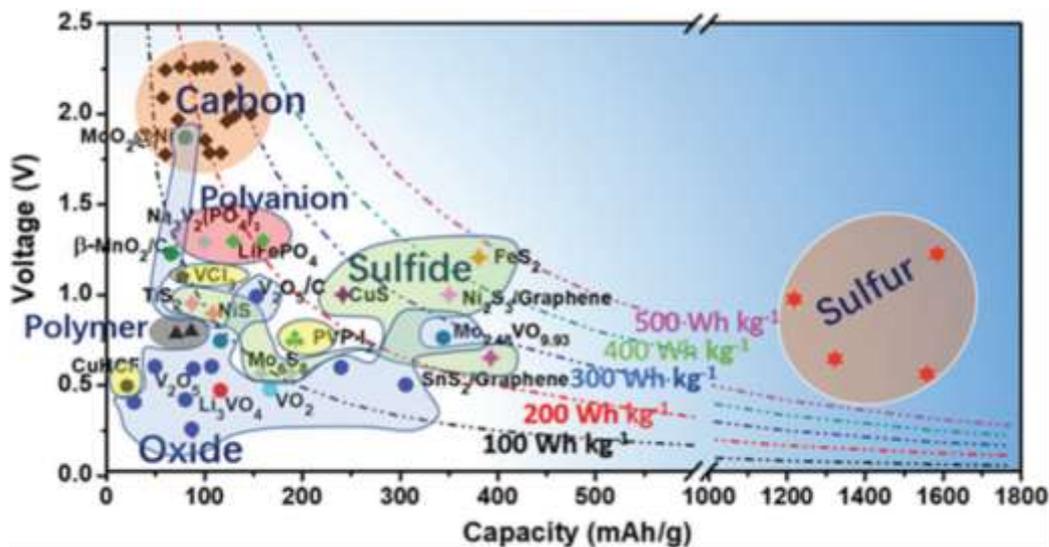
摘要

鋁電池具有低可燃性、低成本、礦物存量多及高理論能量密度等優點，因此受到各方研究團隊的關注。已有多篇鋁電池原件的相關文獻嘗試、研發不同材料應用於鋁電池。其中，關於電極、電解質、集流板等更是各學研單位聚焦之所在。目前鋁電池面臨的挑戰包含正極材料的穩定性差、低放電電位以及電量快速衰退等問題。透過電極材料設計與改質、電解液配方研析，可大幅影響鋁電池之性能。探討正極材料與電解質類型之間的電化學機制是開發新型正極材料時需研究的重要議題，開發新型正極材料的同時匹配適當之電解質，可達最佳電池性能。

➤ 鋁電池發展現況—正極材料

目前已開發的非水系鋁電池系統之正極材料，包括碳材、氧化物、硫化物、導電聚合物、氯化物、普魯士藍和聚陰離子材料。石墨正極放電電位約為 2 V，是目前非水系鋁電池中最高的正極材料。而近年發現的 MoO_2 具有相對較高的電壓(約 1.9 V)，是碳材以外放電電壓最高的材料。其他材料如： V_2O_5 、 CuHCF 和硫化物，輸出電壓大部分低於 1 V，而鋁-硫電池系統的輸出電壓約為 1.3 V。

石墨系統的電容量約為 100 mAhg^{-1} ，在能量密度上較低。反之，其他材料包含硫化物(如 Ni_3S_2 、 SnS_2 和 FeS_2)、摻雜的氧化鈮(如 Mo_xVO_y)，展現較高的電容量。其中鋁-硫電池的電容量可超過 $1,500 \text{ mAhg}^{-1}$ ，若循環壽命提升將有廣泛的應用性，滿足日益增長的儲能需求。



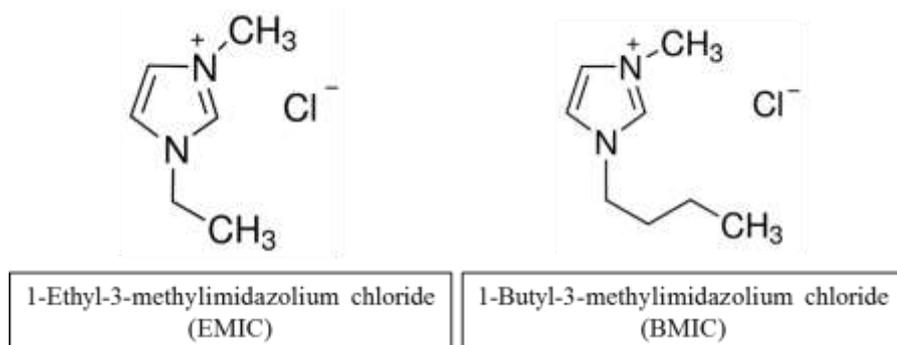
圖一、鋁電池正極材料之工作電壓與電容量分佈[1]

➤ 鋁電池發展現況—電解質

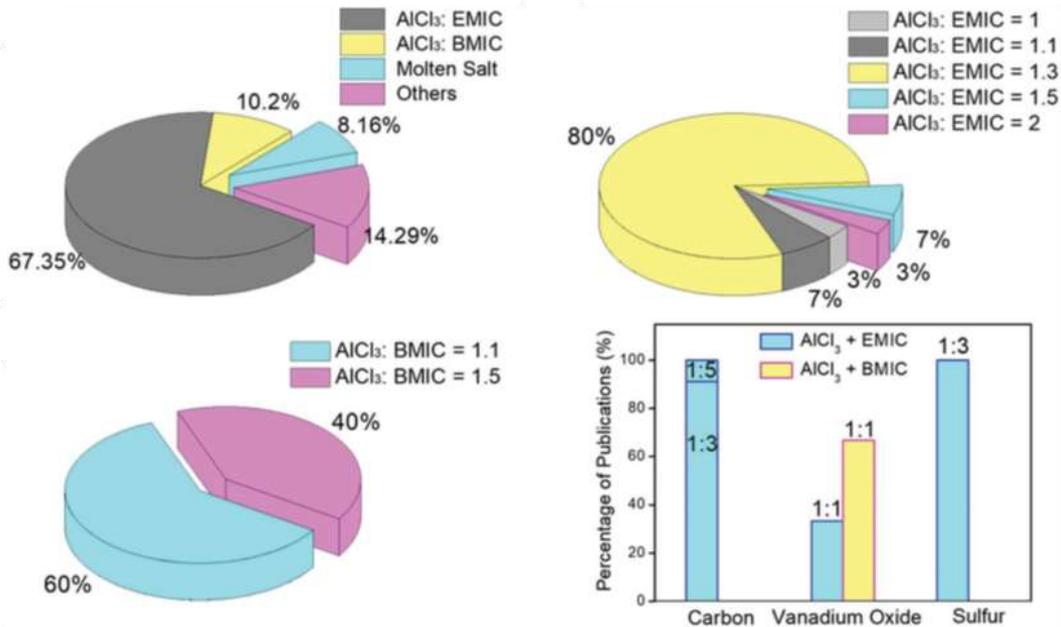
EMIC 或 BMIC 與 AlCl_3 混合而成的離子液體是非水系鋁電池中最廣泛使用的電解質系統， $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 是最常用的電解質，佔所有電解質系統的 67.35%，而 $\text{AlCl}_3/\text{BMIC}$ 約佔 10%。此外，新型和成本較低的熔鹽系統 (如 $\text{AlCl}_3/\text{尿素}$ 或添加 NaCl)，在文獻中約有 8%，而熔鹽系統文獻報導多為搭配碳系正極在高溫下進行測試。

電解質的酸度是電池中重要的參數，其同時影響正極的電化學性能和電池的整體設計。最常用的電解質莫耳比是 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.3$ ，佔所研究體系的 80%。碳材的研究顯示 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 電解質莫耳比在 1~2 的應用具可行性，其放電電壓和容量會隨電解質比例而變化，而超過 90% 的文獻使用的是比例為 1.3 的電解質。在 V_2O_5 系統中，2/3 的報導使用 $\text{AlCl}_3/\text{BMIC} = 1.1$ 的電解質。而鋁-硫電池僅使用 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.3$ 的電解質。

不同正極需搭配不同電解質，顯示有機鏈上的烷基類型對於電極的電化學反應有很大的影響。目前尚未看到針對該主題研究的相關報導。探討正極材料與電解質類型之間的相互關係應是理解電化學機制和進一步發現新型正極材料重要的研究方向。



圖二、EMIC 與 BMIC 化學式



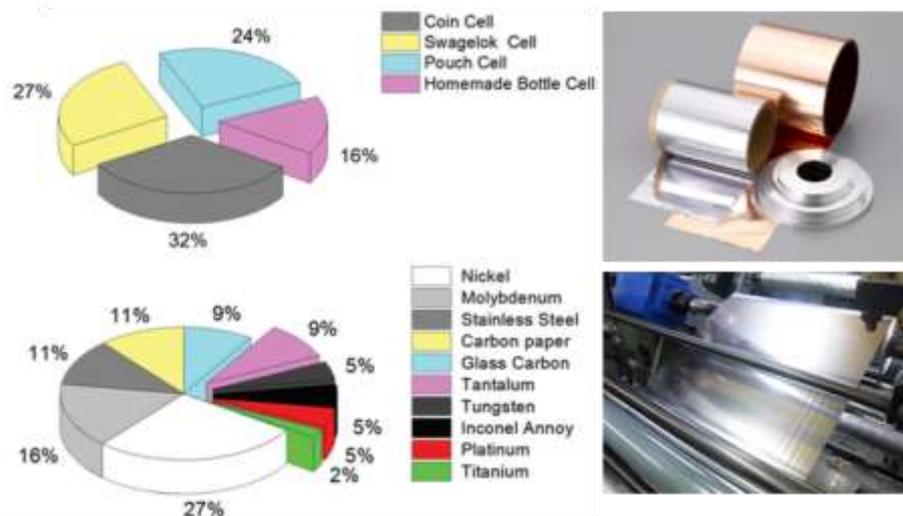
圖三、鋁電池電解液之種類與配比統計圖[1]

➤ 鋁電池發展現況—電池&集流板

電解質的高反應性和腐蝕性使非水系鋁電池應用在鈕扣型電池時受到阻礙，因為鈕扣型電池原件的不銹鋼蓋會被氯鋁酸鹽的電解質腐蝕。多數研究使用軟包或 Swagelok 型電池代替鈕扣型電池，因為這些類型的電池不使用不銹鋼蓋。而使用鈕扣型電池的文獻，則會進行多次防腐蝕處理，例如：在正負極兩側附蓋鈦箔、或者在不鏽鋼蓋上鍍金以避免腐蝕。

市售鋰電池集流板為鋁箔和銅箔，兩者在氯鋁酸鹽電解質中電化學穩定性不佳所以無法應用於鋁電池。Al₂Cl₇⁻具有很強的氧化能力，限制了鋁電池集流板的選擇。有報導提出實驗所觀察到的活性材料的比容量，可能因為集流板與電解質的腐蝕反應而失準，這些研究顯現了穩定集流板的重要性。鎳是非水系鋁電池中最廣泛使用的集流板，其次是鈾、不銹鋼和碳紙。

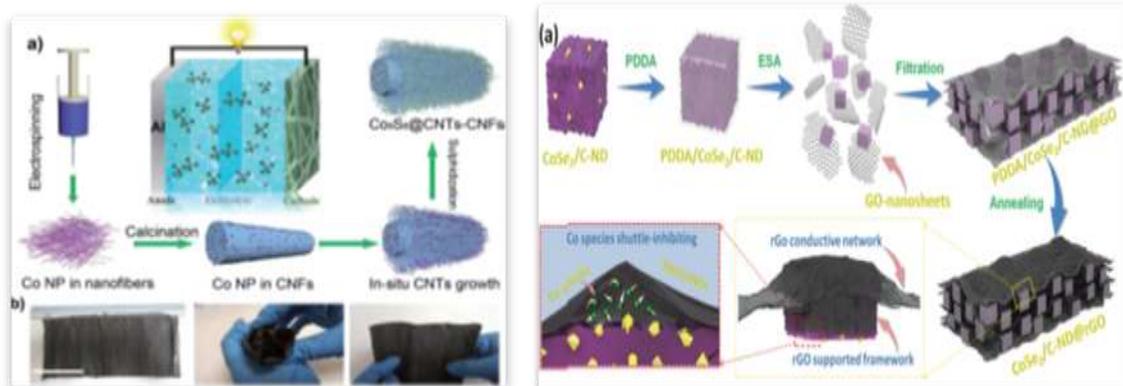
儘管鎳是最常用的集流板，已有實驗證明鎳在電位 1~1.1 V(vs. Al / Al³⁺) 在氯鋁酸鹽中有腐蝕現象。因此在未來的研究中，使用鎳作為集流板的電池應審慎評估與使用，或是開發其他新型材料取而代之。



圖四、(左)鋁電池包裝與集流板統計圖[1]，(右)常見金屬集流板

➤ 2018 鋁電池學術文獻

2018 發表的鋁電池相關文獻主題聚焦在正極材料的開發與改質，目的是增加電極穩定性、延長電池循環壽命。發表國家包含中國、澳洲、西班牙、新加坡，多數論文為中國學研單位發表。多數文獻以奈米結構設計複合材料，以增加電極穩定度、延長電池循環壽命、提升放電電容量以及快充性能；部分研究以雙離子電池形式，企圖解決鋁電池低放電電位之特性，以及挑戰高於鋰電池之操作電位 ($>3.7V$)。



圖五、(左)奈米碳管複合正極材料[4]，(右) rGO 包覆之奈米 CoSe₂ 複合正極材料[5]

探討正極材料與電解質類型之間的電化學機制是開發新型正極材料時需研究的重要議題，開發新型正極材料的同時考慮電解質之匹配性，可達最佳電池性能。尋找更適用的集流板，在未來鋁電池的應用中也是相當重要的一環。上述之研發方向持續研發推進，鋁電池將成為價格低廉、安全性高、環境友善及高循環壽命的下世代儲能系統。

➤ 參考資料

1. Y. Zhang, S. Liu, Y. Ji, J. Ma, and H. Yu, *Adv. Mater.*, 30, 1706310 (2018)
2. S. Wang, S. Jiao, W. Song, H. Chen, J. Tu, D. Tian, H. Jiao, C. Fu, D. Fang, *Energy Storage Materials*, 12, 119–127 (2018)
3. F. Nacimiento, M. Cabello, R. Alcantara, C. Perez-Vicente, P. Lavela, and J. L. Tirado, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (13) A2994-A2999 (2018)
4. Y. Hu, D. Ye, B. Luo, H. Hu, X. Zhu, S. Wang, L. Li, S. Peng and L. Wang, *Adv. Mater.*, 30, 1703824 (2018)
5. T. Cai, L. Zhao, H. Hu, T. Li, X. Li, S. Guo, Y. Li, Q. Xue, W. Xing, Z. Yan and L. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 11, 2341 (2018)
6. E. Zhang, W. Cao, B. Wang, X. Yu, L. Wang, Z. Xu, B. Lu, *Energy Storage Materials* 11, 91–99 (2018)
7. X. Tong, F. Zhang, G. Chen, X. Liu, L. Gu, and Y. Tang, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1701967 (2018)