

基于多电子反应机理的二次电池新体系与关键材料

吴锋, 吴川*

北京理工大学化工与环境学院, 环境科学与工程北京市重点实验室, 北京 100081

* 联系人, E-mail: chuanwu@bit.edu.cn

2013-07-22 收稿, 2013-09-16 接受

国家重点基础研究发展计划(2002CB211800, 2009CB220100)资助

摘要 以能源领域的重大需求为背景, 介绍了如何通过多电子反应以及多电子电极材料的设计来构筑新型高比能二次电池, 综述了以多电子反应理论为基础的二次电池新体系及其关键材料的研究进展, 对金属硼化物、金属氟化物、硫复合电极材料、金属铝电极等代表性的多电子电极材料, 以及以这些材料为基础所构筑的二次电池新体系进行了简要介绍. 展望了基于多电子反应机理的电池体系的构筑对新型化学电源体系和相关能源材料发展的指导意义.

关键词二次电池
高比能量
多电子反应
新体系
关键材料

化学电源在目前科学和技术的发展中具有十分重要的地位, 在支撑未来社会发展的能源和环境技术领域越来越受到重视; 特别是新型高比能量、高比功率绿色二次电池, 已成为国际相关研究领域的热点. 二次电池作为一种高效、可循环使用的能量转换与储存方式, 成为可综合缓解能源、资源和环境问题的一种重要技术途径, 是光伏储能、电动车辆、储能调峰电站、不间断电源等重大应用的关键环节, 也是当今便携式时代的主要工作电源, 已被一些发达国家列为重点支持的领域. 然而, 目前二次电池的技术水平, 特别是在能量密度、功率密度、安全性等方面, 还难以满足新能源技术飞速发展的需要, 甚至已成为制约若干重大应用的瓶颈.

近年来, 在基于新构思、新体系、新材料、新技术的新型绿色二次电池研究不断深化的同时, 如何更大幅度提高电池的能量密度与功率密度、更好解决电池的安全性问题, 以及进一步实现电池的低成本化及资源再生等系列问题为能源、材料、化学等学科提出了新的挑战.

多电子电极反应是绿色二次电池新体系中具有关键发展意义的一类电极反应^[1]. 我们研究团队在

2002 年提出通过设计合成多电子材料来发展高比能二次电池新体系. 经过十多年的不断努力, 逐步形成和发展了多电子反应理论; 通过对一系列多电子材料的深入探索, 构筑了一些多电子电池体系. 而通过轻元素多电子反应体系的构筑, 可望使二次电池获得比常规单电子体系更高的能量密度^[2]. 所谓多电子电极材料(亦称多电子反应体系), 即 1 mol 的该活性材料能够在特定的电化学反应过程中实现大于 1 mol 电子的转移反应^[3], 而这种特定的电化学反应就被视为多电子反应. 多电子体系是最有可能实现电池能量密度成倍增长的新概念体系, 一些典型的多电子电极材料如金属硼化物、金属氟化物、复合硫电极、高铁化合物等已经崭露头角.

1 多电子电池体系与多电子电极材料的设计理论基础

作为二次电池最具展示度的应用领域之一, 电动汽车已经经历了超过百年的发展. 从 1899 年铅酸电池电动车的问世, 到目前由二次电池驱动的火车、飞机的出现, 这一历程充分说明了二次电池是电动汽车和新型清洁交通工具发展的主要技术瓶颈.

引用格式: 吴锋, 吴川. 基于多电子反应机理的二次电池新体系与关键材料. 科学通报, 2013, 58: 3246-3253

Wu F, Wu C. New secondary batteries and their key materials based on the concept of multi-electron reaction (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3246-3253, doi: 10.1360/972013-863

对于电池而言,其理论能量密度的估算由下式决定^[4]:

$$ED = \frac{nFE^0}{\sum M_i} \quad (1)$$

其中,ED 是能量密度(energy density),其单位可以用 Wh/kg 或 Wh/L 表示,分别代表质量能量密度和体积能量密度; F 是法拉第常数; n 是每摩尔反应物的电子转移数; E^0 为反应电动势; $\sum M_i$ 为活性物总质量。

由于一般电池体系中正负极材料的活性物基本相当,因此电池的理论能量密度只能达到电极材料能量密度的 50%左右,再考虑到集流极、电解液、隔膜、电池包装所占据的质量,电池的实际能量密度还会更低。大多数情况下,传统的高比能二次电池如锂离子电池的能量密度都难以超过 300 Wh/kg,如图 1 所示。因此要构筑能量密度大于 300 Wh/kg 的新型二次电池体系,从电极材料到电池结构均需要有所创新。

从式(1)中可以看出,提高反应过程中的电子转移数、提高反应电动势、降低活性物质量这三方面都是提高电池能量密度的有效途径。

一般来说,化合物的离子键强度在提高该材料作为电极的电池电压方面发挥有利的作用。通过观察元素周期表,可以发现氟的电负性最强,形成的金属化合物具有很强的离子键特征,其中 Li/F_2 可达到最高的理论电压(约 6.0 V),这可能是化学电源可达到的极限电压。就目前常用的几类锂离子电池正极材料而言, LiFePO_4 的正常充电截止电位约 3.6 V(vs.

Li^+/Li), LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 的上限截止电压为 4.25~4.30 V,这也就意味着通过增加电压来提高电池能量密度的方式具有局限性,继续提升的空间非常有限。

从式(1)中 n 和 m 两个参数入手,我们可以发现一条新的途径。由于任何电化学体系都遵循法拉第定律,因此通过电极的电量 Q 与发生电极反应的活性物质的物质的量 n 之间的关系为

$$Q = nzF, \quad (2)$$

其中, z 为单位摩尔活性物质发生电极反应所转移的电子数。

相应地,对于原电池而言,依据法拉第定律,理论质量比容量的计算式为

$$C_0 = zF/M \text{ (A s/g)} = zF/(3.6M) \text{ (mAh/g)} \\ = 1000/q \text{ (mAh/g)}, \quad (3)$$

式(3)中 M 为活性物质的摩尔质量; q 为活性物质的电化学当量, $q = M/(26.8z)$, 单位 g/(mAh)。

从式(1)和(3)可以看出,为了提高二次电池的能量密度,其正极和负极活性材料必须具备以下条件:(1) 较大的电位差以产生一个高的工作电位;(2) 电极材料具有较轻的分子或原子质量;(3) 活性材料的电极反应中涉及多电子转移。高比能化学电源中的电极材料最好是电化学当量较低的元素。

通过对元素周期表的分析可以发现,在表下方的元素电化学当量都较高,不适合作为电极材料;而上方的元素电化学当量都较低,大部分在化学电源中已得到了广泛应用。然而,除了缺乏反应能力的惰性气体以及氧化性太强的卤素难以得到应用之外,其中仍有一些元素如 B, N, C, Si, S, P, Al 等没有获得很好的利用。由于这些元素电化学当量较低,且反应中涉及的电子迁移数较高,理论比容量都很高,所以若仅从热力学性质考虑,这些非金属元素都有可能用于高能电池体系的电极材料^[6]。事实上,通过挖掘轻元素多电子电极材料本身的电子转移能力可能是更好实现二次电池能量密度跨越式提高的途径。

2 基于水基溶液的多电子反应电池新体系

近年来,经过研究者的不断努力,水体系电池多电子电极材料的研究出现了新的思路。通常情况下,一些过渡轻金属如 V, Ti, Mn, Co, Fe 等没有可利用的电化学容量,是由于这些金属发生表面钝化或者在碱性水溶液中的不稳定,不能发生预期的电化学氧

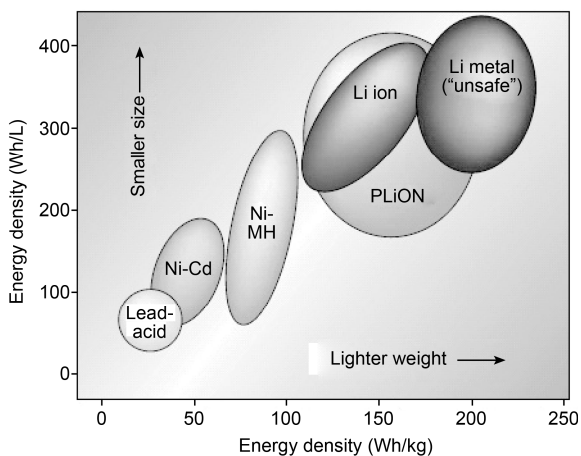


图 1 不同电池体系在体积能量密度和质量能量密度上的比较^[5]

化;而单质硼由于化学稳定性高和电子导电性低,也不能发生电化学氧化.然而,研究发现,过渡金属和硼元素形成超细非晶态合金物质时,两者均得到了活化.当金属硼化物在碱性或中性水溶液里作为负极时,能产生超常的电化学容量,即发生多电子反应.例如 VB_2 和 TiB_2 在碱性溶液中,分别能发生 11 和 6 个电子的氧化反应,电化学容量分别达到 3100 和 1600 mAh/g ^[7];在与高铁酸盐组成的高铁-硼化物电池中^[8,9], VB_2 和 TiB_2 的放电容量甚至可达 2000~3800 mAh/g ,这要比碱性电池常用的负极材料 Zn 的理论容量(820 mAh/g)高很多^[4].

VB_2 和 TiB_2 成功地展示了多电子反应在提升电极材料比容量上的巨大潜力.然而,由于 VB_2 和 TiB_2 在碱性水溶液中容易被腐蚀,在作为二次电池的多电子电极材料时将在循环寿命上受到较大的限制.为了获得在碱性溶液中稳定循环的金属硼化物电极材料, Co-B ^[10-16], Ni-B ^[17], Fe-B ^[2,10] 以及组成更为复杂的 Mg-Co-B ^[3] 等金属硼化物体系均受到了关注,并成功地实现了在碱性二次电池中的可逆循环,为新型高比能二次电池的构筑提供了新的思路.事实上,金属硼化物在碱性溶液中的多电子反应是受到扩散控制的,从循环伏安中可以发现,其不同扫描速度下的峰电流与扫描速度方根之间呈现出线性关系,这是一个有力的证据,如图 2 所示^[2].

从热力学角度分析,硼具有较低的理论电极电势,趋于失去电子而发生氧化反应,但是由于电子导电性太低^[18],实际上硼几乎为惰性物质,不具有电化学活性.当硼与某些过渡金属形成合金时,由于金

属导电性良好,可以为硼提供发生电化学反应的导电骨架;同时,由于两者之间形成了有限的离子键^[19],合金具备了金属硼化物的特性,使得硼的化学稳定性降低,从而容易发生电化学反应.另外,高电负性的硼元素与过渡金属形成合金后,硼元素得到了电化学活化,电极电势因此被钳制在较负的区域,诱使金属元素也被活化,因此两者可同时发生电化学反应并产生超常的电化学容量^[11].实际上,金属硼化物的多电子反应机理是比较复杂的,而目前对于以 Co-B 为代表的金属硼化物在碱性溶液中的电化学反应机制也有电化学储氢、溶解-沉积等不同认识^[20].

此外,对金属硼化物采取一些后处理,比如热处理,能够显著地改变材料的微观结构.例如,近期研究发现对复合金属硼化物 Ni-Co-B 进行热处理后,在其颗粒上会逐渐形成富硼的表面结构^[21],如图 3 所示.而这样的变化对其性能产生了明显的影响.

在化学电源体系中,通常活性材料的利用率与其粒度成反比.由于非晶态金属硼化物合金粒子能够具有纳米尺度和大的比表面积,可大幅降低真实电流密度,从而减小钝化,更有利于提高电化学反应效率.基于这一考虑,作者研究团队采用真空冷冻干燥法来制备金属硼化物的前驱物^[22],使前驱物中的溶剂通过升华作用从固态直接变为气态,并通过抽真空将气体排出;由于在干燥阶段“固桥”代替了颗粒间的“液桥”,颗粒之间的相对位置不易发生改变,严重的团聚现象得到有效地减缓,并且保持了良好的孔结构和比表面.经真空冷冻干燥处理的 Co-B 负极

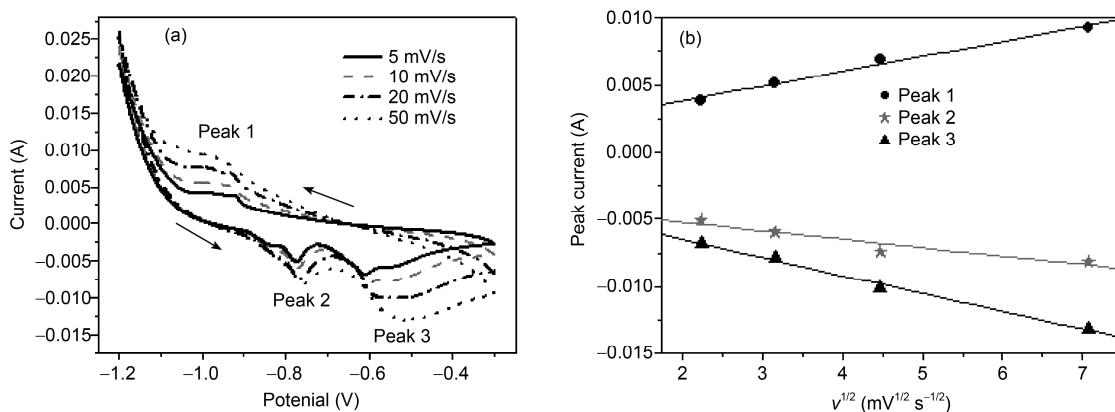


图 2 电弧法制备的 FeB 在不同扫描速度下的循环伏安曲线(a)以及峰电流与扫描速度方根之间的线性关系(b)^[2]
对电极为铂黑涂覆的 Ti 片,参比电极为 Hg/HgO

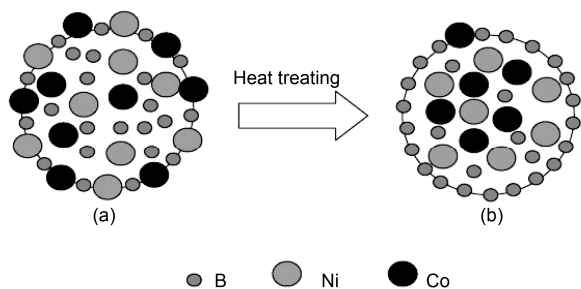


图3 复合金属硼化物 Ni-Co-B 颗粒的表面结构随热处理的变化示意图^[21]

(a) 较低温度下, 颗粒表面的金属和硼均匀分布; (b) 高温下产生富硼的表面结构

在 1.0~1.6 V 之间能够实现 4 电子反应^[23], 在 300 mA/g 的电流密度下表现出比传统化学还原法所制备 Co-B 更为优异的电化学性能, 放电比容量可达 437 mAh/g, 并且具有良好的循环性能。

在水溶液电池体系中, 除了金属硼化物负极材料以外, 还可利用具有多电子反应潜力的高价态铁氧化物如 M_2FeO_4 , $NFeO_4$ ($M=Li^+$, Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ ; $N=Sr^{2+}$, Ba^{2+})^[4,24] 和修饰后的 $\alpha-Ni(OH)_2$ 等正极材料^[25,26] 来构筑一次或二次电池。这些研究工作为大 幅度提高二次电池的比能量提供了有益的参考。

3 基于有机电解质溶液的二次电池新体系

3.1 高铁酸盐

从化学热力学计算看来, 许多化合物如高铁酸盐、单质硫、金属氟化物等, 均具有多电子反应的潜力。其中, 高铁酸盐在有机电解质溶液中也表现出良好的电化学性能。研究发现, K_2FeO_4 , $BaFeO_4$ 在作为锂电池正极材料时, 在放电过程中能发生 3 电子反应, 实际比容量达 300 mAh/g 以上, 表明高铁酸盐系列化合物具备成为新一代高比能二次电池正极材料的潜力^[27]。

3.2 硫电极的多电子反应

从理论上讲, 作为一种轻质元素, 硫在用作正极活性物质时具有低的电化学当量 (0.6 gA/h), 能够与金属锂形成 Li_2S 并伴随 2 个电子的转移, 理论比容量为 1675 mAh/g; 以硫为正极材料构筑的锂硫电池, 其理论比能量可达 2600 Wh/kg。此外, 单质硫还具有自然存储量丰富、价格便宜、环境友好等优点, 因而引起了很多研究者的关注^[28-30]。对大多数氧化还

原电对进行测试表明, Li-S 电对具有惊人的能量密度, 实际能达到一般锂电池的两倍^[29,30]。然而, 在 Li-S 电池研究中也发现一些严重的问题, 由于硫的高绝缘性 (5×10^{-30} S/cm, 25 °C) 以及在电化学反应过程中形成聚硫化锂的中间产物^[31], 尤其是穿梭机制参与整个硫的放电过程, 造成活性物质的利用率低和循环寿命差。可溶性聚硫化锂作为中间产物可能扩散到锂负极被还原, 导致严重的锂电池阳极腐蚀。同时, 被还原的锂硫化物也可以扩散回到阴极被氧化, 因而在通常的 Li-S 电池中都能观察到较低的库仑效率和较差的循环寿命。近期研究表明, 含硫复合材料, 加入掺杂剂和使用不同的电解质, 有可能改善循环性能发挥硫的潜在电化学容量。目前, 我们已研制出能量密度为 378.9 Wh/kg 的高比能锂硫二次电池。

3.3 金属氟化物多电子正极材料

目前, 锂电池正极材料缺乏重要突破的主要原因是发生嵌入/脱嵌反应的过渡金属氧化物或磷酸盐中的每个金属离子只允许不多于一个 Li^+ 嵌入。因此, 为了实现未来锂二次电池能量密度的进一步提高, 有必要开辟新的氧化还原机制和发展新结构材料。对于锂二次电池的正极材料来说, 如果能够充分地利用过渡金属的高价化合物中的氧化态, 就有可能在能量密度上有大的突破; 例如发生 $mnLi^+ + M_nX_m + mne^- \leftrightarrow mLi_nX + nM$ 的可逆反应, 而不是通常的 $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow LiCoO_2$ 的可逆反应。在这个反应式中的 M 指的是过渡金属 Fe, Ni, Cu, Co 等, 而 X 则代表 F^- , O^{2-} , S^{2-} 等。其中, 金属氟化物因有高的金属氧化态和强的 M-F 离子键的特点^[4,32], 在作为锂离子二次电池的正极材料时有望实现高的可逆容量和高的氧化还原电压。

金属氟化物作为锂二次电池正极材料具有高的理论比容量, 如 VF_3 的理论比容量高达 745 mAh/g^[33], 远远超过传统的 $LiCoO_2$ 等正极材料。早期将金属氟化物作为电池正极材料是在 20 世纪 70 年代, 当时 AgF_2 , NiF_2 , CuF_2 , CdF_2 , HgF_2 , CoF_3 , BiF_3 等化合物被用作一次电池的正极材料^[34], 但大部分的金属氟化物只表现出有限的电化学性能。事实上, TiF_3 , VF_3 , FeF_3 等金属氟化物^[33-36] 在 2.0~4.5 V 的电压范围内基于嵌入/脱嵌机理的电化学反应表明, 这些材料的实际可逆容量均低于 100 mAh/g, 远低于传统的 $LiCoO_2$ 等正极材料。

对于金属氟化物来说,如果在循环过程中经历传统的嵌入反应或是新的可逆转化反应,会产生对比鲜明的反应机理,如图4所示.因此,要实现金属氟化物的多电子反应,必须从电化学反应机制上有所改变.近年来,Badway等人^[37]和Li等人^[38]分别证实了金属氟化物通过电化学反应发生多电子反应的潜力.2010年,Raju等人^[34]对TiF₃和VF₃的研究发现,这些材料在室温下能够实现500~600 mAh/g的可逆容量.同年,Li等人^[39]实现了FeF₃/C正极材料的电化学反应,首次放电容量为712 mAh/g,与理论上的3电子反应十分吻合.当然,为了实现如此高的放电容量,必须有较宽的充放电范围,FeF₃/C正极材料在1.0~4.5 V之间充放,而对于TiF₃和VF₃等则要在0.05~4.5 V,显然这样宽泛的充放电区间暂时还不太适合实际应用,更接近实际应用的充放电区间是在2.0~4.5 V之间.Bai等人^[40]最近的研究表明,通过球磨法制备的FeF₃-FeF₂/C复合正极材料在2.0~4.5 V之间能够实现208.6 mAh/g的初始容量,是一类有潜力的高容量正极材料.

3.4 新型多电子体系——铝二次电池及其关键材料

金属铝是一种很高的能量载体,是开发电池的理想电极材料,因而很早就被用在电池中.近年来通过开发各种新型的铝合金电极及相应的电解质添加剂,使铝电池的研究取得突破性进展,电池产品在野外便携装置、应急电源、备用电源、机动车辆和水下潜艇的驱动等方面得到了应用.

近年来,基于金属铝和铝离子之间的3电子可逆反应过程,研究人员提出了铝离子电池的概念^[41],可望为寻求二次电池在能量储存上的突破提供新的思路.由于金属铝的标准电极电位为-1.68 V,是一种非常活泼的金属,因此通常情况下水的电解反应会先于铝的电沉积反应进行,铝的溶解-沉积反应难以在铝盐的水溶液中实现可逆,故更容易构筑成一次性电池而非二次电池.

由于离子液体研究的快速发展,使得室温铝二次电池得以顺利构筑^[42].研究人员已经能够采用离子液体为基的AlCl₃:[EMIm]Cl复合电解液^[41,43]构筑出能够可逆循环的铝二次电池.铝二次电池在钝化

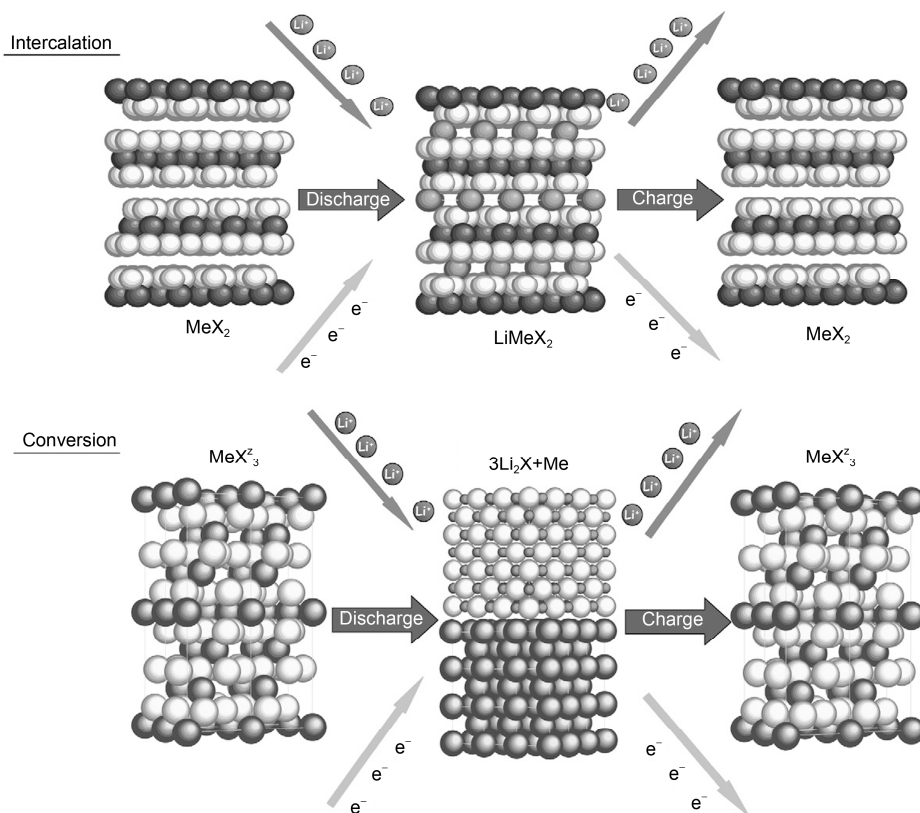


图4 在放电过程中,正极材料经由嵌入反应或可逆转化反应表现出对比鲜明的反应机理^[33]

膜的形成、电极材料与电解液的相容性等方面仍有一些瓶颈问题亟需解决。

4 展望

采用多电子电极材料或许为发展高能量密度新电池体系开创一条最有效的方式。由于电极反应步骤中涉及多个电子,采用多电子反应体系原理上可以获得比常规单电子体系更高的能量密度^[1]。

多电子电极材料的发展,不仅仅为新型二次电池的构筑提供了理论基础和材料储备,也为其他相关能源材料的发展提供了有力的支撑,例如,Co-B, Fe-B

等金属硼化物不仅可用于碱性二次电池的高能负极材料^[2,12,13,23],而且已经被用于燃料电池的制氢催化剂^[44-46],并且能够实现现场的合成和应用。多电子反应理论正在逐步建立和完善,对多电子电极材料和多电子反应的探索还有许多深入的研究工作亟待开展。通过实现多电子反应来构建高比能电池新体系,不仅是化学电源领域发展的新要求,还可望加快绿色电池行业产品结构的更新。虽然目前还有许多难点有待攻克,也有许多问题有待探索,但这一努力的过程将会深化相关基础理论的研究,突破相关工程应用的技术瓶颈,最终满足能源领域的重大社会需求。

参考文献

- 1 吴锋. 绿色二次电池材料的研究进展. 中国材料进展, 2009, 28: 41-49
- 2 Bai Y, Wu C, Wu F, et al. Investigation of FeB alloy prepared by an electric arc method and used as the anode material for alkaline secondary batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 145-148
- 3 Wu C, Bai Y, Wu F, et al. Novel ternary metal boride Mg-Co-B alloys as anode materials for alkaline secondary batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 2173-2176
- 4 Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energ Environ Sci*, 2010, 3: 174-189
- 5 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359-367
- 6 查全性. 化学电源选论. 武汉: 武汉大学出版社, 2005. 83-89
- 7 Yang H X, Wang Y D, Ai X P, et al. Metal borides: Competitive high capacity anode materials for aqueous primary batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A212-A215
- 8 Yu X W, Licht S. High capacity alkaline super-iron boride battery. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 8138-8143
- 9 Yu X W, Licht S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *J Power Sources*, 2008, 179: 407-411
- 10 Wang Y D, Ai X P, Cao Y L, et al. Exceptional electrochemical activities of amorphous Fe₂B and Co₂B alloy powders used as high capacity anode materials. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 780-784
- 11 Wang Y D, Ai X P, Yang H X. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine amorphous Co-B alloy. *Chem Mater*, 2004, 16: 5194-5197
- 12 Wu C, Bai Y, Wu F, et al. Structural evolutions and electrochemical behaviors of Co-B alloys as anode materials for alkaline secondary batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4715-4720
- 13 Wu C, Bai Y, Wu F, et al. Comparisons of Co-B alloys synthesized via different methods for secondary alkaline batteries. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 924-927
- 14 Tong D G, Luo Y Y, Chu W. Effect of low-temperature ethanol-thermal treatment on the electrochemical properties of Co-B alloy as anode materials for alkaline secondary batteries. *Mater Chem Phys*, 2008, 112: 907-911
- 15 Liu Y, Wang Y J, Xiao L L, et al. Structure and electrochemical behaviors of a series of Co-B alloys. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2265-2271
- 16 Lu D S, Li W S, Xiao F M, et al. Drastically enhanced cycle life of Co-B alloy electrode by 8-hydroxyquinoline at elevated temperature. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 362-366
- 17 Yu J X, Wang L, Wang Y D, et al. Electrochemical hydrogen storage in nanosized amorphous Ni₃B particles. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1124-A1127
- 18 Eberhard A, Anorganische C. Walter Stumpe. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. 8th ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 1981. 82
- 19 Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, et al. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides. *Phys Rev B*, 2001, 63: 045115
- 20 杨志, 陈实, 吴川, 等. 二次碱性电池负极材料 Co-B 合金的研究进展. *化工新型材料*, 2012, 40: 4-6
- 21 Wu C, Bai Y, Liu D X, et al. Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH₄ solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells. *Catal Today*, 2011, 170: 33-39

- 22 Wu C, Pang C H, Wu F, et al. Effects of the pre-freezing time on the structures and electrochemical performances of Co-B alloys. *Adv Mat Res*, 2012, 391-392: 1085-1089
- 23 Bai Y, Pang C H, Hu W L, et al. High capacity cobalt boride prepared via vacuum freeze-drying method and used as anode material for alkaline secondary battery. *J Renew Sustain Energ*, 2013, 5: 021401
- 24 Macova Z, Bouzek K, Hives J, et al. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI). *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2673-2683
- 25 Yang L J, Gao X P, Wu Q D, et al. Phase distribution and electrochemical properties of Al-substituted nickel hydroxides. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 4614-4619
- 26 Hu M, Gao X R, Lei L X, et al. Behavior of a layered double hydroxide under high current density charge and discharge cycles. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7448-7455
- 27 吴锋, 杨汉西. 绿色二次电池新体系与研究方法. 北京: 科学出版社, 2009. 5
- 28 Cheon S, Ko K, Cho J, et al. Rechargeable lithium sulfur battery: I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A796-A799
- 29 Akridge J R, Mikhaylik Y V, White N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 2004, 175: 243-245
- 30 He X M, Pu W H, Ren J G, et al. Charge/discharge characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 7372-7376
- 31 Shim J, Striebel K A, Cairns E J. The Lithium/sulfur rechargeable cell effects of electrode composition and solvent on cell performance. *Electrochem Soc*, 2002, 149: A1321-A1325
- 32 Yamakawa N, Jiang M, Grey C P. Identifying the local structures formed during lithiation of the conversion material, iron fluoride, in a Li-ion battery: A solid-state NMR, X-ray diffraction, and pair distribution function analysis study. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10525-10536
- 33 Amatucci G G, Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices. *J Fluorine Chem*, 2007, 128: 243-262
- 34 Raju P, Kumar A M, Arne R, et al. A ferrocene-based carbon-iron lithium fluoride nanocomposite as a stable electrode material in lithium batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1871-1876
- 35 Wu W, Wang X Y, Wang X, et al. Effects of MoS₂ doping on the electrochemical performance of FeF₃ cathode materials for lithium-ion batteries. *Mater Letter*, 2009, 63: 1788-1790
- 36 Wu W, Wang Y, Wang X Y, et al. Structure and electrochemical performance of FeF₃/V₂O₅ composite cathode material for lithium-ion battery. *J Alloys Compd*, 2009, 486: 93-96
- 37 Badway F, Cosandey F, Pereira N, et al. Carbon metal fluoride nanocomposites high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1318-A1327
- 38 Li H, Richter G, Maier J, et al. Reversible formation decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries. *Adv Mater*, 2003, 15: 736-739
- 39 Li T, Li L, Cao Y L, et al. Reversible three-electron redox behaviors of FeF₃ nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 3190-3195
- 40 Bai Y, Yang L W, Wu F, et al. High performance FeF₃/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J Renewable Sustainable Energy*, 2013, 5: 021402
- 41 Jayaprakash N, Das S K, Archer L A. The rechargeable aluminum-ion battery. *Chem Commun*, 2011, 47: 12610-12612
- 42 王华丽, 白莹, 陈实, 等. 室温铝二次电池及其关键材料. *化学进展*, 2013, 25: 1392-1400
- 43 Brown G M, Paranthaman M P, Dai S, et al. Aluminum-ion battery to transform 21st century energy storage. US Patent, 12/895487, 2010-9-30
- 44 Wu C, Bai Y, Wu F, et al. Highly active cobalt-based catalysts *in situ* prepared from CoX₂ (X=Cl⁻, NO₃⁻) and used for promoting hydrogen generation from NaBH₄ solution. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 2675-2679
- 45 Wu C, Bai Y, Liu D X, et al. Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH₄ solution for *in situ* hydrogen supply of portable fuel cells. *Catal Today*, 2011, 170: 33-39
- 46 Wu C, Bai Y, Wu F. Fast hydrogen generation from NaBH₄ solution accelerated by ferric catalysts. *Mater Lett*, 2008, 62: 4242-4244

New secondary batteries and their key materials based on the concept of multi-electron reaction

WU Feng & WU Chuan

Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Facing the significant applications in energy field, this paper introduces how to construct new high specific energy secondary batteries based on the concept multi-electron reaction and by designing multi-electron electrode materials. Recent progress on those new secondary batteries and their key materials based on the theory of multi-electron reaction are overviewed. Representative multi-electronic electrode materials, such as metal borides, metal fluorides, sulfur composite electrode materials and aluminum electrode are briefly introduced, as well as the new secondary battery systems constructed with these materials. Thus gives the significance of the development based on multi-electron reaction mechanism of secondary batteries and their key materials for new chemical battery systems and related energy materials.

secondary batteries, high energy density, multi-electron reaction, new system, key materials

doi: 10.1360/972013-863