

## 深圳先进院等研发出可在室温下稳定工作的新型钙离子电池

近日，中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心研究员唐永炳及其研究团队联合清华-伯克利深圳学院、中科院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心研究员成会明研发出一种高性能的钙离子电池。他们通过对电池结构的创新，使钙离子电池具有全新的电化学反应机理，并实现了室温下稳定的充放电反应。相关研究结果以Reversible calcium alloying enables a practical room-temperature rechargeable calcium-ion battery with a high discharge voltage（《基于钙-锡合金化反应的室温下稳定运行的高电压钙离子电池》）为题在线发表于《自然》子刊《自然-化学》（Nature Chemistry, doi:10.1038/s41557-018-0045-4）上，并申请了中国发明专利（201710184368.1）和PCT专利（PCT/CN2017/078203）。

在碱土金属元素中，钙具有极化低、标准电极电势与锂接近（ $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$ ：-2.868 V vs. SHE，仅比锂高170 mV）、离子为+2价（带电荷数目为锂离子的两倍）、储量丰富、成本较低的优点，因此，钙离子电池具有成为高效低成本储能电池的潜力。然而，1991年Aurbach等人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（J. Electrochem. Soc. 1991, 138, 3536），此后钙离子电池的研究进展缓慢。直到2016年，MIT的Sadoway等人采用熔融态的 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{LiCl}$ 作为电解质，同时利用熔融的Ca-Mg合金和Bi金属分别作为负极和正极材料，研发出了一种新型钙离子液态电池，其工作电压虽然不高（<1V），但在高温下（550-700 °C）表现出良好的循环稳定性（Nat. Commun. 2016, 7, 10999）。而西班牙科学家Palacin等人虽然在室温下未发现钙离子的可逆氧化还原反应，但在75-100 °C温度下发现钙离子在碳酸酯类电解液中能在钙负极表面发生可逆沉积反应，并且在100 °C下能循环30周以上（Nat. Mater. 2016, 15, 169）。虽然高温下的可逆充放电现象的发现为钙离子电池的发展带来了希望，但要想使钙离子电池具有实用价值，其工作温度还须降低到室温附近，需要找到能实现可逆钙离子嵌入/脱出的正负极材料并提高其电化学性能，包括室温循环特性、倍率特性和工作电压（目前<2V）。

该团队通过研究二元相图后发现钙与钠、锌、锡等多种金属能形成合金相，进一步对多种金属负极在含有 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 的碳酸酯类电解液中的充放电特性进行了研究，发现锡在钙离子电解液中具有较好的可逆反应和比容量，在首次充电过程中电解液中的钙离子和锡负极发生合金化反应形成 $\text{Ca}_7\text{Sn}_6$ 合金，放电时 $\text{Ca}_7\text{Sn}_6$ 发生去合金化反应。理论模拟计算与原位电化学应力测试表明，钙和锡在 $\text{Ca}_7\text{Sn}_6$ 合金相中的四种成键情形都具有较低的结合能，而且钙离子嵌入锡负极时的电化学应力为压应力，这种压应力不仅有助于维持材料的结构稳定而且在钙离子嵌入/脱出过程中有良好的可逆性。

基于上述发现，该团队提出了一种新型的钙离子电池：以锡箔作为负极与钙离子发生可逆合金化反应，同时采用活性材料与集流体的一体化设计；以石墨作为正极实现阴离子（ $\text{PF}_6^-$ ）的可逆插层/脱嵌反应；以溶有六氟磷酸钙、具有5V耐高压特性的碳酸酯类溶剂为电解液。该钙离子电池具有优异的电化学性能，平均放电中压高达4.45V，在室温下循环350圈后的容量保持率大于95%。

该工作拓展了钙离子电池体系，丰富了钙离子电池体系中正极、负极、电解液等关键材料的选择范围，对基于多价态离子的新型储能器件的研究与开发具有重要借鉴意义。

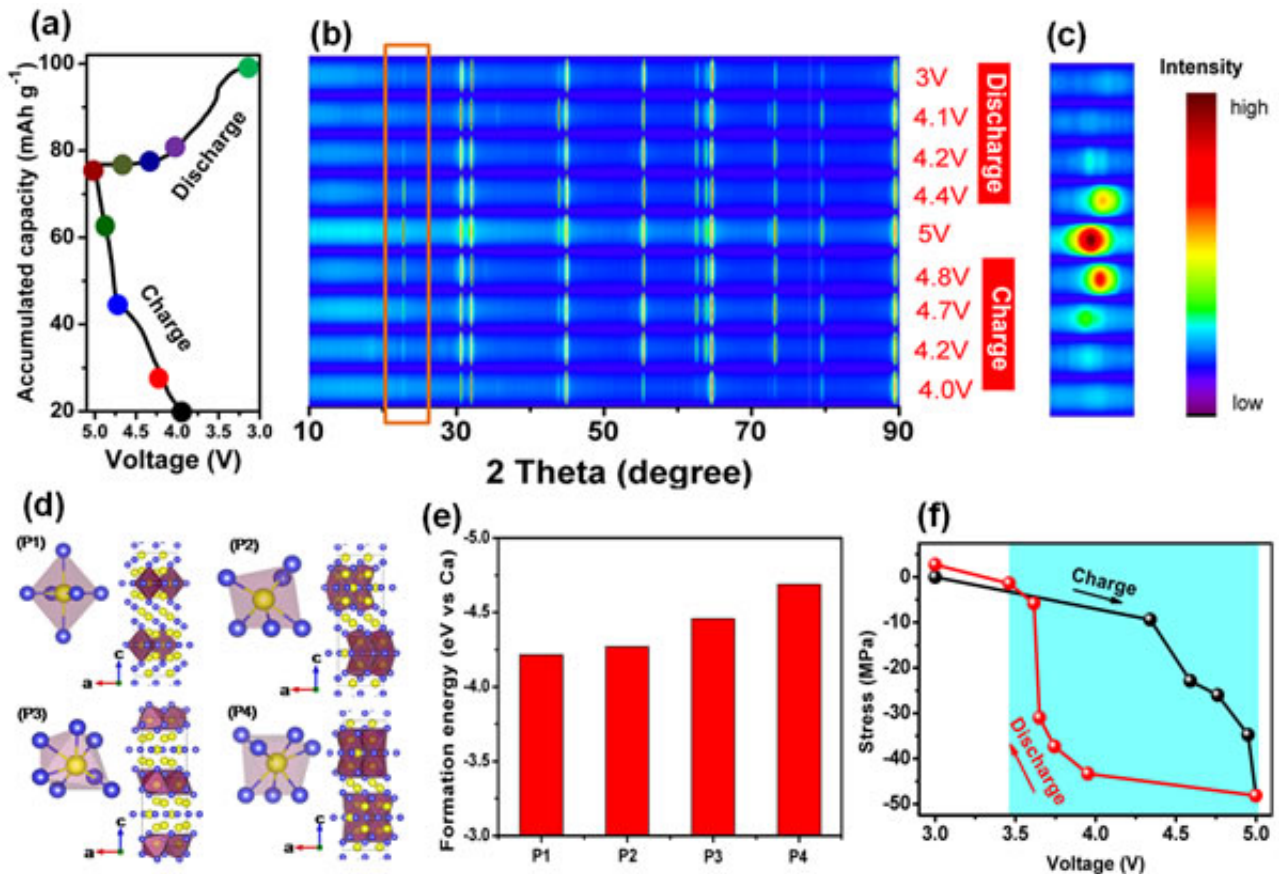


图1. (a) 锡金属负极在钙离子电解液中的首次充放电曲线；(b,c) XRD分析表明，在充电过程中钙离子和锡负极发生合金化反应生成Ca<sub>7</sub>Sn<sub>6</sub>合金，在放电时Ca<sub>7</sub>Sn<sub>6</sub>发生去合金化反应；(d,e) 钙离子和锡在Ca<sub>7</sub>Sn<sub>6</sub>合金相中的四种成键情形及其对应的结合能；(f) 锡负极首次充放电过程的原位电化学应力测试曲线。

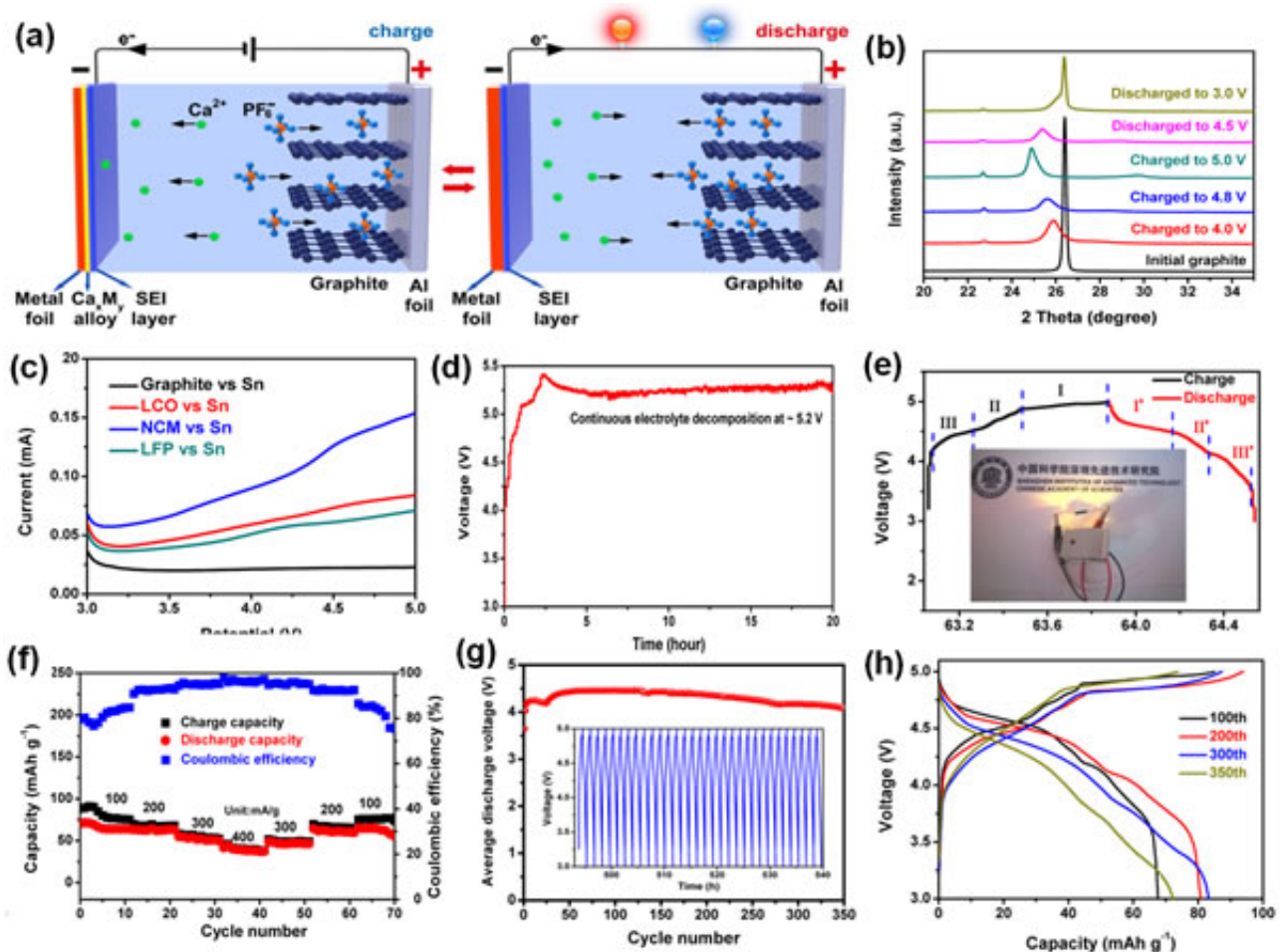


图2. (a) 新型钙离子电池的结构及工作原理；(b) 在不同电压下石墨正极的XRD图谱；(c) 四元耐压电解液体系在不同正极对锡负极电池中的线性扫描伏安曲线；(d) 四元电解液体系在100 mA/g 的充电电流密度下的耐高电压测试曲线；钙离子电池的 (e) 充放电曲线（一块钙离子纽扣电池可点亮两个串联的黄色LED灯）、(f) 倍率性能、(g) 放电中压随循环圈数的变化（插图320-350圈的充放电曲线）和 (h) 在不同循环次数下的充放电曲线。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/123906.html>