

特色专题

钙基电池:下一代低成本、高能量密度储能技术

叶蕾, 廖萌, 王兵杰*, 彭慧胜*

摘要 全球能源需求不断增长,钙基电池因其资源丰富(钙在地壳中的储量约为锂的 2500 倍)、电化学性能优异(体积比容量高达 $2073 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$)以及环境友好等优势,被视为下一代高性能储能技术的有力竞争者。然而,钙基电池的发展仍面临多重挑战,包括金属钙难以实现高效可逆的沉积/剥离、电解液体系电化学稳定窗口有限,以及高性能正极材料匮乏等关键问题。系统梳理了近年来钙基电池领域的研究进展,重点围绕钙负极优化、电解液优化、正极反应体系设计以及新型电池结构构建等方面展开综述。针对当前技术瓶颈,归纳了代表性研究中提出的机制理解与技术策略,探讨了钙基电池在储能场景中的潜在应用前景,提出未来可以优化钙离子的溶剂化结构和界面动力学、扩大离子扩散通道并缓解体积膨胀、提升电极材料的氧化还原电位和容量、开发高性能柔性钙基电池等方面作为发展方向,旨在为推动钙基电池技术突破提供全面的理论依据与技术参考,推动钙基电池走向实际应用,并最终实现其在储能领域的全部潜力。

关键词 钙基电池; 正极材料; 电解液; 负极材料; 可持续性

在电网储能及可再生能源应用需求的推动下,开发新型电池体系成为研究热点。多价金属电池(如钙、锌、镁)因其潜在的高能量密度、资源丰富性和低成本,被认为是一种极具前景的储能方案^[1-2]。相比单价锂离子,多价离子在相同电荷量下,所需离子浓度仅为前者的 1/2 或 1/3,能显著提升电池能量密度与储能效率。金属钙的标准还原电位(-2.87 V , 相对于标准氢电极)接近锂(-3.04 V),且高于镁(-2.36 V)和锌(-0.76 V),这使钙基电池在能量密度提升上展现出更显著的潜力^[3-4];此外,钙是地壳中第 5 大富含元素,其丰度约为锂的 2500 倍,资源可持续性和经济可行性更为突出^[5]。在锂资源分布不均且价格波动的背景

下,钙基电池展现出显著的成本优势,因此作为多价金属电池的重要代表备受关注。

然而,钙基电池的发展仍面临诸多挑战:一方面,金属钙的可逆沉积/剥离仅能在特定的非水系电解液中实现,且沉积过程中表面易形成钝化膜,导致库仑效率较低^[6]。尽管少数基于有机电解液的体系(如可燃醚类溶剂)能够抑制钝化层形成并实现钙的可逆沉积/剥离,但这些电解液通常对空气敏感、腐蚀性强且易燃,存在安全隐患^[7-8];另一方面,钙基电池的电解质需具备超过 4 V 的电化学稳定窗口,并通过较弱的库仑相互作用实现钙离子的有效溶剂化,以改善动力学性能并降低正极界面的脱溶剂化能垒^[9-10]。此外,正极材料需具备较低的钙离子迁移能垒,以克服固态扩散缓慢的问题,提升倍率性能^[3]。

近年来,研究人员在钙基电池的电极材料和电解

复旦大学聚合物分子工程全国重点实验室,高分子科学系,纤维电子材料与器件研究院,先进材料实验室,上海 200438

收稿日期: 2025-03-26; 修回日期: 2025-06-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(T2321003); 国家重点研发计划项目(2022YFA1203002)

作者简介: 叶蕾, 博士后, 研究方向为新型电化学储能系统, 电子信箱: 19113010013@fudan.edu.cn; 王兵杰(通信作者), 研究员, 研究方向为柔性储能材料与器件, 电子信箱: wangbingjie@fudan.edu.cn; 彭慧胜(共同通信作者), 教授, 中国科学院院士, 研究方向为高分子纤维器件, 电子信箱: penghs@fudan.edu.cn

引用格式: 叶蕾, 廖萌, 王兵杰, 等. 钙基电池: 下一代低成本、高能量密度储能技术[J]. 科技导报, 2025, 43(12): 110-120; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2025.03.00130

液设计方面取得了显著进展(图 1)。例如,层状化合物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子化合物等正极材料的开发,为钙离子的高效存储提供了新的可能性。同时,新型电解液的设计显著改善了钙金属负极的可逆沉积/剥离行为,进一步提升了钙基电池的性能和循环稳定性。系统总结了近期开发的电极材料和电解液的优势与局限性,探讨了钙基电池研究当前面临的挑战、潜在解决方案及未来发展方向。通过梳理钙基电池的研究现状,旨在为研究人员提供全面参考,推动高性能钙基电池技术的进一步突破,为下一代储能技术的商业化应用奠定基础。

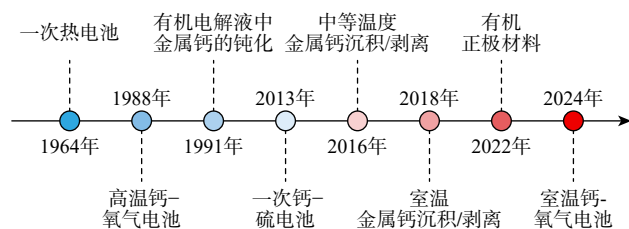


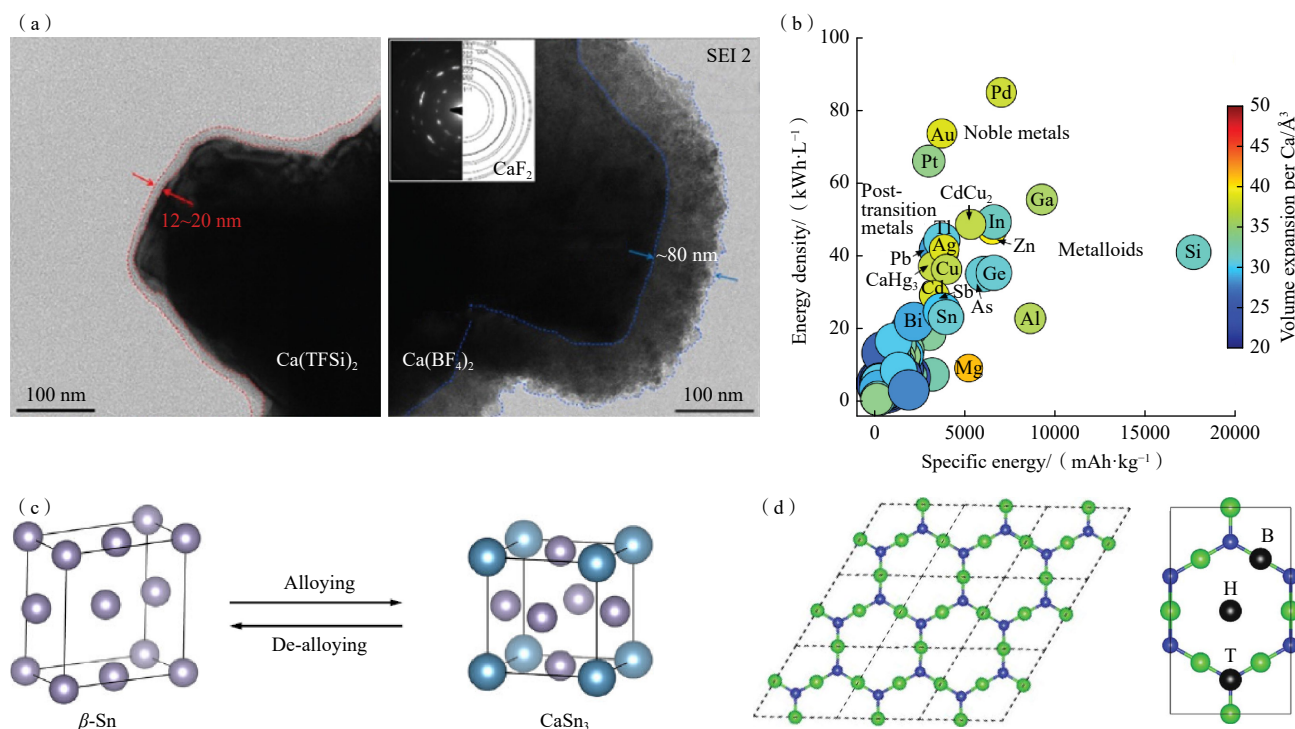
图 1 钙基电池发展历程

1 负极材料

金属钙负极具有较高的比容量和较低的电极电势,有望显著提升钙基电池的能量密度。与锂、钠和锌等金属负极类似,钙金属的沉积/剥离过程同样受到界面离子迁移和电荷转移速率限制。然而,钙金属在界面行为方面展现出明显不同的特征。具体而言,钙金属表面形成的固体电解质界面层(solid-electrolyte interphase, SEI)主要由氟化钙、碳酸钙等非钙离子导体构成,而非如锂金属 SEI 中常见的锂离子导体(如氟化锂、碳酸锂等)。由于钙离子在这些无机产物中的迁移性极低,所形成的 SEI 难以提供有效的离子通道,从而严重抑制钙离子的界面传输。这种非钙离子的 SEI 导致钙金属在多种电解液体系中易发生钝化,阻碍其可逆沉积/剥离行为。因此,钙金属在实现高效界面反应方面所面临的挑战,既具有金属负极的共性问题,又因其独特的界面化学性质而更加复杂。针对这一问题,近年来研究逐渐转向开发合金负极和嵌入型负极等替代材料,为构建高性能钙基电池提供新路径。根据储能机制不同,钙基电池负极材料主要包括金属钙负极、合金负极和嵌入型负极 3 类。

金属钙负极具有高体积比容量($2073 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$)和质量比容量($1337 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),是钙基电池比容量最高的负极材料。然而,金属钙负极的高效可逆沉积/剥离仍面临挑战。在早期研究中,Aurbach 等^[6]指出,金属钙在有机电解液中难以沉积/剥离,主要原因在于其表面易形成由碳酸钙和氢氧化钙等非导电钙离子成分构成的 SEI,导致负极严重钝化。随后,Ponrouch 等^[11]在 2016 年研究发现,在 100°C 下,金属钙在 0.45 mol/L 四氟硼酸钙的碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯电解液中可实现可逆沉积,但电解液分解的副反应较多,库仑效率仅为~40%。为进一步探究 SEI 对金属钙沉积/剥离行为的影响,Forero-Saboya 等^[12]对比了不同电解液体系的 SEI 结构,发现四氟硼酸钙电解液形成的 SEI 厚度(~12 nm)低于双三氟甲基磺酰亚胺钙电解液(~80 nm),同时前者 SEI 中含有更高比例的有机成分。这种 SEI 结构的优化是实现金属钙沉积/剥离的重要因素(图 2(a))^[11]。在此基础上,Wang 等^[13]于 2018 年首次报道了在室温下可逆沉积/剥离的钙金属负极。在 1.5 mol/L 硼氢化钙的四氢呋喃电解液中,金属钙表面的 SEI 主要由氢化钙组成。氢化钙对钙离子有良好的传导能力,可降低金属钙负极的极化,实现 94.8% 的沉积/剥离效率。然而,由于氢化钙的高反应活性,SEI 仍会持续生长,进而影响电极的长期循环稳定性。因此,尽管取得了一定进展,如何优化 SEI 结构以提高循环寿命,仍是金属钙负极研究亟待解决的关键问题。

合金负极相比金属钙负极具有更优的电化学稳定性,可有效减少表面钝化,同时缓解枝晶生长,提高循环寿命,因而成为了更具潜力的钙基电池负极材料。通过密度泛函理论评估合金的钙化电压、体积膨胀率和比容量,可筛选出锡、硅、锑、锆、铝等最具潜力的候选材料(图 2(b))^[14]。其中,钙-锡合金具有高理论容量。Wang 等^[15]发现锡负极可完全钙化为 Ca_7Sn_6 ,理论容量达 $526 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,但体积膨胀高达 136.8%。 Ca_2Sn 具有更高的理论容量($903 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),但在循环过程中体积膨胀达 184%,电极易粉化,影响长期稳定性。 CaSn_3 合金的体积变化仅 7.3%,可缓解结构应力,确保长循环寿命(图 2(c))^[15]。此外,钙合金如钙-铋和钙-镁等具有低于金属钙的熔点(842°C),因而也被用于热电池中,以降低电池的工作温度,提



(a) 金属钙在基于四氟硼酸钙和双三氟甲基磺酰亚胺钙盐的电解液中形成的 SEI; (b) 密度泛函理论对合金材料的评估和筛选;

(c) 钙-锡合金在电化学过程中相演变示意; (d) 六方晶系 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的原子结构

图 2 钙基电池负极材料

高实际应用可行性^[16-18]。未来需要进一步研究合金负极的结构优化(如纳米化、多孔结构设计)和界面优化(如 SEI 设计),以提高其循环稳定性和实际应用潜力。此外,结合原位表征技术和理论计算,深入研究合金负极的反应机制和结构演变规律,也将为开发高性能钙离子电池提供重要指导。

基于钙离子嵌入/脱出机制的电极材料在充放电过程中表现出较小的体积变化,有助于提升电极界面和结构的稳定性,从而显著提高电极的循环稳定性。碳材料在锂离子电池和钠离子电池等体系中已得到广泛应用。受此启发, Wu 等^[19]采用介孔碳微球作为钙基电池的负极。介孔碳微球具有各向同性的石墨层状结构,这种结构有利于钙离子的嵌入,并形成 CaC_x 插层化合物。此外, Xiong 等^[20]通过密度泛函理论验证了二维类石墨烯材料 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 作为钙离子电池负极的可行性。 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的理论比容量高达 $1594 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,且其结构稳定性优异,这有助于提高电极的循环性能(图 2(d))^[20]。其他二维材料,如二硫化钨^[21]和缺陷硼烯^[22],也展现出作为钙基电池负极材料的潜力。

2 电解液

电解液是钙基电池的核心组成部分之一,需要兼备高钙离子导率和高电化学稳定性。钙离子在电解液中以溶剂化离子的形式存在,并在迁移至电极附近时经历去溶剂化过程,随后发生电化学反应。然而,由于钙离子具有较高的电荷密度,其与溶剂分子及阴离子的相互作用较强,导致溶剂化壳层半径大,钙离子的迁移动力学受限,同时去溶剂化能垒高,加剧电池极化现象。此外,传统有机电解液在负极表面易形成钝化层,阻碍钙离子的界面传输。因此,优化电解液配方是提升钙基电池性能的有效策略之一,研究主要集中在电解盐、溶剂和添加剂的优化等方面。

目前研究主要采用高氯酸钙、四氟硼酸钙、双三氟甲磺酰亚胺钙、硝酸钙和硼氢化钙为电解质盐。常见溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、四氢呋喃、及乙二醇二甲醚等。一方面,通过组合不同溶剂与电解质盐,可充分发挥各组分的协同效应,优化钙离子的溶剂化环境。例如, Song 等^[23]以混合溶剂体系(碳酸乙烯酯/碳酸二乙

酯/碳酸二甲酯/碳酸甲乙酯, 体积比 7:1:6:6) 溶解 0.1 mol/L 四氟硼酸钙和 0.9 mol/L 六氟磷酸钠, 有效改善了钙沉积/剥离的稳定性, 并降低了电极过电位。另一方面, 可调整电解质盐的阴离子结构优化钙离子溶剂化结构。大体积弱配位阴离子在镁电池电解液中已成功应用, 实现了高度可逆的镁沉积/剥离, 例如 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2^{[24]}$ 、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2^{[25]}$ 等。借鉴这一思路, Li 等^[26]开发了 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ 电解质盐。大体积的烷氧基硼酸根阴离子带有离域电荷, 缺乏供电子原子, 削弱了阳离子-阴离子相互作用, 实现弱配位效应。0.25 mol/L $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ 的乙二醇二甲醚电解液在 23℃ 下的离子电导率高达 $8.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 展现出优异的离子传输能力。但该电解液的电化学稳定性窗口窄, 难以适配高电极电势的正极材料, 限制了其实际应用。

Ye 等^[5]开发了一种新型基于离子液体的电解液体系(0.5 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺钙溶解于 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐与二甲基亚砜的混合溶剂中, 体积比为 1:1)。该体系中所采用的离子液体具有较高的电化学稳定性, 可将电解液的氧化分解电压提升至 4.1 V, 从而满足高电位正极材料的工作要求。然而, 由于离子液体对钙盐的溶解能力有限, 且钙离子具有较高的电荷密度, 易与电解液中的阴离子(如

双三氟甲磺酰亚胺根和四氟硼酸根) 形成体积庞大的溶剂化复合物, 导致钙离子迁移速率较低。此外, 钙离子与阴离子之间的强相互作用会显著提高其去溶剂化能垒, 进而加剧电池极化, 限制其电化学性能的进一步提升。通过引入有机溶剂二甲基亚砜, 一方面电解液的粘度降低, 提升了体系的离子传输能力; 另一方面, 二甲基亚砜可参与钙离子的溶剂化壳层构建, 部分取代与钙离子具有强相互作用的阴离子, 降低溶剂化壳中阴离子的比例, 从而减小溶剂化钙离子的尺寸。与其他二甲基亚砜含量较低或不含二甲基亚砜的电解液相比, 含有 50% 体积分数二甲基亚砜的电解液中, $\text{Ca}^{2+}-\text{BF}_4^-$ (769 cm^{-1}) 和 $\text{Ca}^{2+}-\text{TFSI}^-$ (748 cm^{-1}) 的振动特征峰迁明显减弱, 表明钙离子配位结构发生了重组, 接触离子对数量减少(图 3(a))。该结构重构不仅显著提升了钙离子的迁移速率, 还有效降低了其去溶剂化能垒, 缓解了电池的极化现象, 进而抑制了电解液的副反应与分解过程, 有助于显著提升电池体系的电化学稳定性。此外, 该电解液体系能在金属钙表面形成均匀且稳定的 SEI。冷冻透射电镜表征显示, SEI 层中存在直径约 3 nm 的氟化钙纳米晶区, 均匀分散于有机成分基底中(图 3(b)~(d))^[5]。这种独特的 SEI 结构具有低界面电阻和优异的钙离子传导性能, 可有效抑制副反应并提升电化学稳定性。

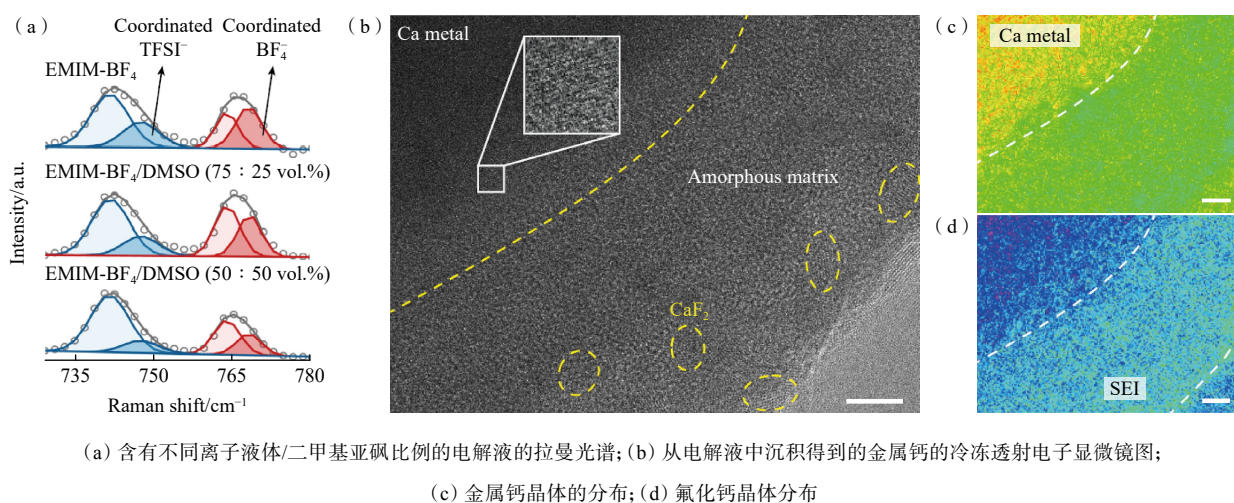


图3 电解液对 SEI 和钙离子溶剂化结构的影响

3 正极材料

钙基电池正极材料是决定电池能量密度和循环性能的关键组成部分之一。钙基电池正极材料的研究

仍处于早期阶段, 但已展现出广阔的应用潜力。目前研究较多的正极材料主要包括基于嵌入和转化机制的正极材料。嵌入型材料通过钙离子的可逆嵌入/脱嵌实现能量存储, 转化型材料(如硫和氧)则通过多

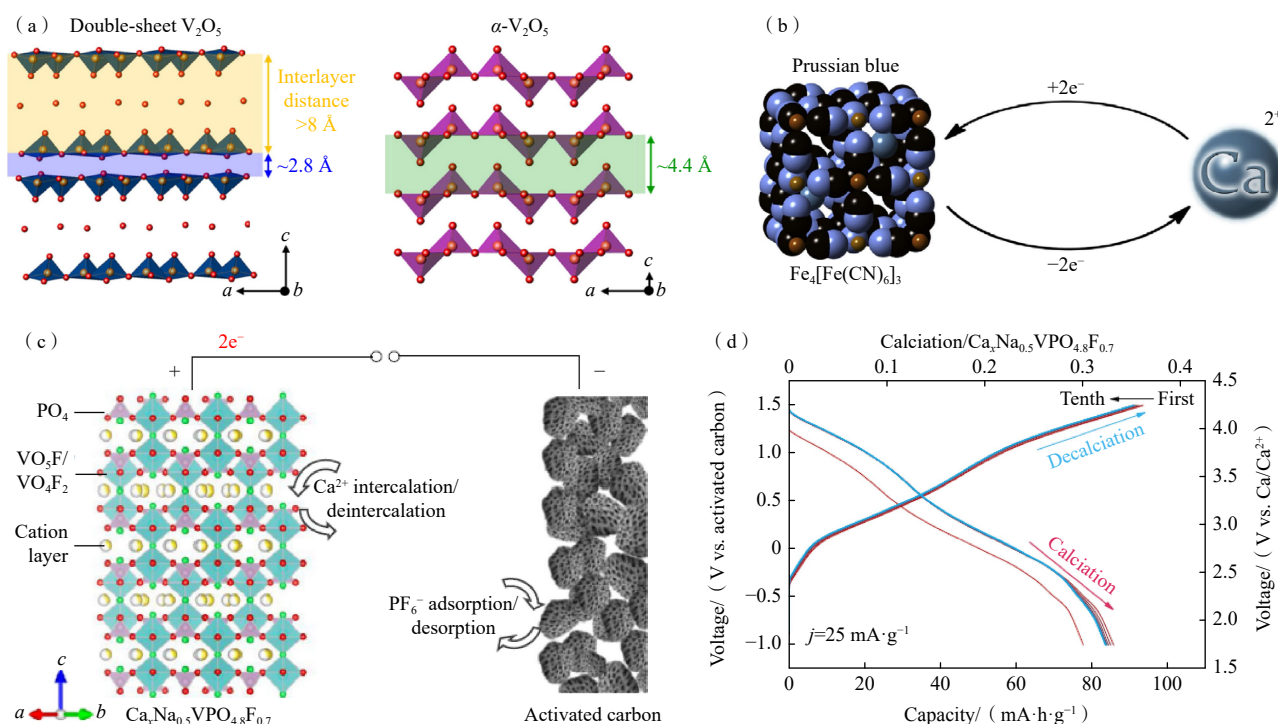
步化学反应提供更高的理论比容量。然而,钙离子较大的半径和较高的电荷密度对正极材料的结构稳定性和离子传输性能提出了更高要求。

3.1 嵌入型正极材料

嵌入型正极材料具有开放框架结构,可容纳金属离子的嵌入,主要包括层状化合物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子化合物等。

层状化合物因其层间弱范德华力的特性,能够有效容纳钙离子的嵌入与脱嵌。以氧化钒(V_2O_5)为例,其层间距约为 8 Å,能够提供 $204 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的钙离子

存储容量,并在 350 次循环后容量保持率达 86%(图 4(a))^[27]。通过引入水分子和镁离子, $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的层间距进一步扩大至约 10.76 Å,为钙离子扩散提供了更大空间,嵌入/脱出过程中层间距变化仅 0.09 Å,表现出优异的结构稳定性,在 500 次循环后容量保持率达 86.9%^[28]。然而,氧化钒基材料的工作电压较低($\leq 3.0 \text{ V}$),限制了其实际应用。通过在氧化钒中引入多阴离子基团,可提高其工作电压。例如, Lipson 等^[29]报道的 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 将工作电压提升至 3.6 V,并展现出 $100.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量。



(a) 氧化钒的晶体结构示意图; (b) 普鲁士蓝类似物结构示意图; (c)(d) 以聚阴离子化合物为正极的钙基电池示意图及放电曲线

图 4 基于钙离子嵌入机制的插层正极材料

普鲁士蓝类似物是一类金属-有机框架材料,具有开放且可调的晶体结构。其较大的通道和间隙有利于离子嵌入和脱出,使其在钠离子和钾离子电池中得到了广泛应用,同时也展现出作为钙基电池正极材料的潜力(图 4(b))^[30]。例如,锰基六氰铁酸盐($\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$)在钙基电池中表现出约 $50 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,放电电压为 3.3 V,但其循环过程中容量衰减较快。钾铁氰铁酸盐($\text{KFe}^3[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$)初始比容量为 $94 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,并在 30 次循环后增加至 $118 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[31]。尽管如此,普鲁士蓝类似物在钙基电池中的应用仍面

临比容量和能量密度较低及长循环稳定性欠佳等挑战。未来,通过优化材料组成(如调控过渡金属元素)、改善晶体结构缺陷以及结合导电基质(如碳材料),有望进一步提升其电化学性能,推动其在钙基电池中的实际应用。

聚阴离子化合物由过渡金属多面体和多阴离子基团组成,主要包括钠超离子导体(NASICON)、橄榄石和斜方晶结构等。这类材料不仅可为钙离子扩散提供充足空间和稳定的晶体结构,多阴离子基团通过“诱导效应”可减弱金属-氧共价键,从而提升材料的

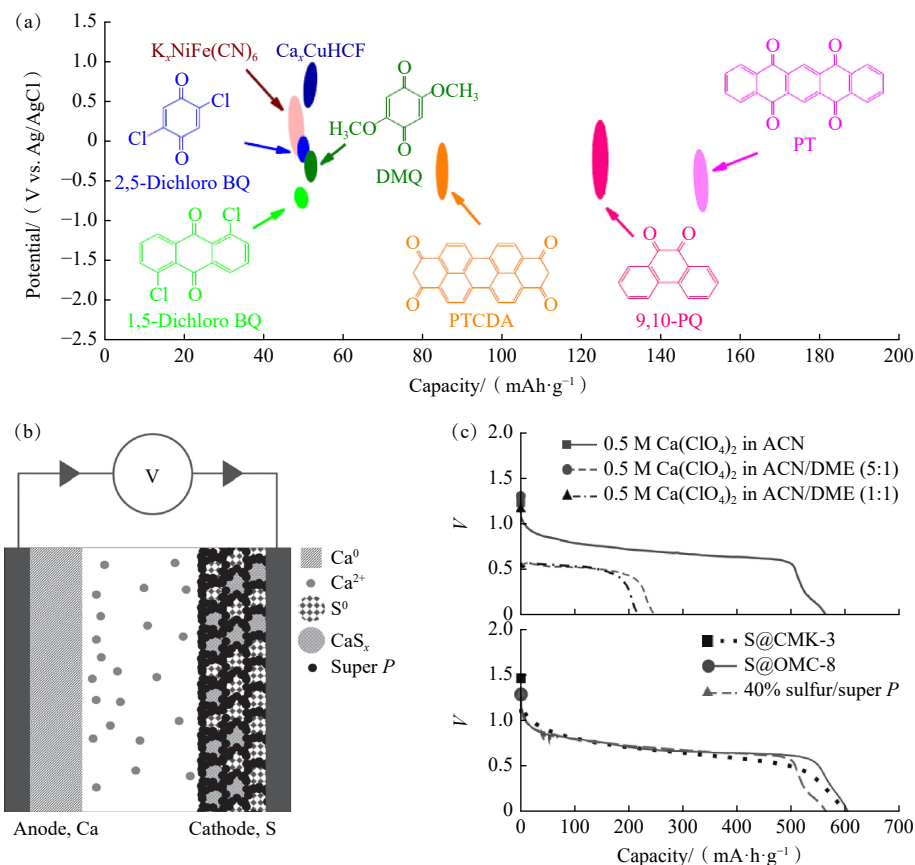
氧化还原电位。钙离子半径与钠离子相近,钠基多阴离子化合物可直接或经改性后用作钙基电池的正极材料。如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为钙基电池正极材料,放电比容量可达 $90 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均放电电压约为 $3.4 \text{ V}^{[32]}$ 。引入氟元素进一步增强诱导效应,可显著提高电极循环稳定性。如 $\text{Na}_{0.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ 在 500 次循环后容量保持率超过 90%(图 4(c)、(d))^[33]。未来可重点关注多价钙离子与单价离子对氧化还原中心的不同影响,关注新型多阴离子结构的设计,提升钙基电池性能。

3.2 转化型正极材料

嵌入型正极材料虽然具有结构稳定性和良好的循环性能,但其比容量通常较低,限制了钙基电池的能量密度。相比之下,转化型正极因其超高的理论比容量和优异的功率密度而受到广泛关注。转化反应通过化学键的断裂和重组,并伴随新相的形成,不仅显著提高了电化学活性材料的利用率,还摆脱了材料晶格结构的严格限制,为材料设计提供了更大的灵活

性。目前,转化型正极材料的研究主要集中在有机化合物、硫和氧等体系上。

有机化合物:有机电极材料因其柔韧性、温和的合成条件以及丰富的结构和化学可调控性,成为钙基电池正极材料的重要研究方向。这类材料能够在较高嵌入电压下实现高比容量,根据电荷变化过程可分为 3 类: n 型(如羰基化合物)、p 型(如亚氨基化合物)和双极型(如亚硝基化合物)(图 5(a))^[34]。目前,有机正极材料的研究主要集中在水系钙离子电池领域。例如,5,7,12,14-并四苯四酮及多羰基共价有机框架材料等在水系电解液中展现出优异的钙离子存储能力^[35-36]。然而,有机电极材料在实际应用中仍面临电解液中的高溶解性、容量衰减以及倍率性能较低等关键挑战。通过分子设计(如引入交联结构)、材料复合(如与导电碳材料结合)以及电解液优化(如使用高浓度电解液)等策略,有望提高有机电极材料的稳定性和电化学性能。



(a) 芳香族有机分子晶体的放电电压和比容量; (b) 钙-硫电池结构示意图; (c) 钙-硫电池放电曲线

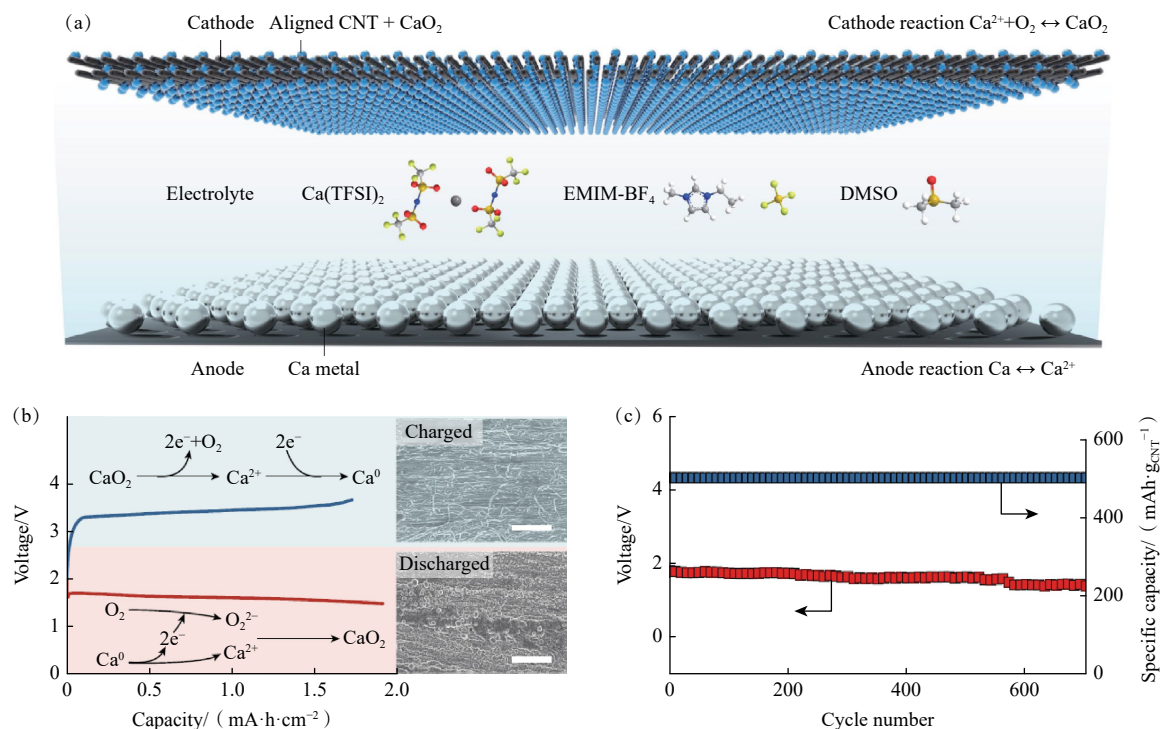
图5 有机化合物和硫正极材料

硫: 钙-硫电池的理论比容量高达 $1672 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时兼具成本低廉和环境友好的优势^[37]。硫/介孔碳正极可表现出 $600 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量(图 5(b)、(c))^[38], 硫/科琴黑正极可表现出约 $760 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量^[39]。2019 年, Yu 等^[40]首次报道了可逆充放电的钙-硫电池。通过在钙基电解液中引入锂离子, 激活了多硫化物/硫化物的反应活性。锂与硫的配位作用减少了强钙-硫离子键的形成, 从而实现了硫正极的可逆性。然而, 多硫化物的溶解导致活性物质损失, 限制了电池的循环寿命。将导电碳材料与硫结合形成复合材料是应对这一问题的有效策略。在硫正极设计中引入碳基材料、聚合物和极性无机材料等导电材料, 不仅能显著提升正极导电性, 还能增强对活性物质的捕获能力, 从而缓解容量衰减问题。

氧气: 钙-氧气电池具有钙基电池中最高理论能量密度。1988 年, Pujare 等^[41]报道了一种高温(850°C)钙-氧二次电池, 其正极反应基于氧化钙的可逆生成与分解, 电池可实现大于 95% 的法拉第效率, 但其高温运行条件严重限制了实际应用。利用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基的催化特性, 可使氧化钙在 60°C 下部分分解^[42]。该电池体系实现了 $1802 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的

放电容量, 但容量衰减迅速, 仅 5 次循环后便失效。

Ye 等^[5]开发了一种可在室温下稳定循环的可充电钙-氧电池, 并通过优化电解液体系及电极结构, 有效提升了电池的可逆性和循环稳定性(图 6(a))。与传统的四电子转移反应路径($2\text{Ca}^{2+} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$)不同, 该电池在室温条件下可通过独特的双电子反应电化学机制($\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO}_2$), 实现放电产物可逆生成与分解, 为构建可实际应用的钙-氧气电池奠定了理论基础(图 6(b))。该电池采用取向碳纳米管薄膜作为正极, 可提高氧气扩散和反应活性。电解液为 0.5 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺钙的离子液体-有机溶剂复合电解液。得益于离子液体的宽电化学稳定窗口, 电解液的副反应可被有效抑制。有机溶剂使得氧气的溶解度和扩散速率得到极大提升, 利于降低电化学反应能垒, 故而能实现在室温下的可逆充放电。在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度和 $500 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量下, 该钙-氧电池实现了在室温下的 700 次稳定循环, 展现出优异的循环寿命(图 6(c))^[5]。该研究突破了传统钙-氧气电池在室温可逆性、电解液稳定性及循环寿命等方面的关键瓶颈, 为新型高性能钙基储能技术的发展奠定了重要基础。



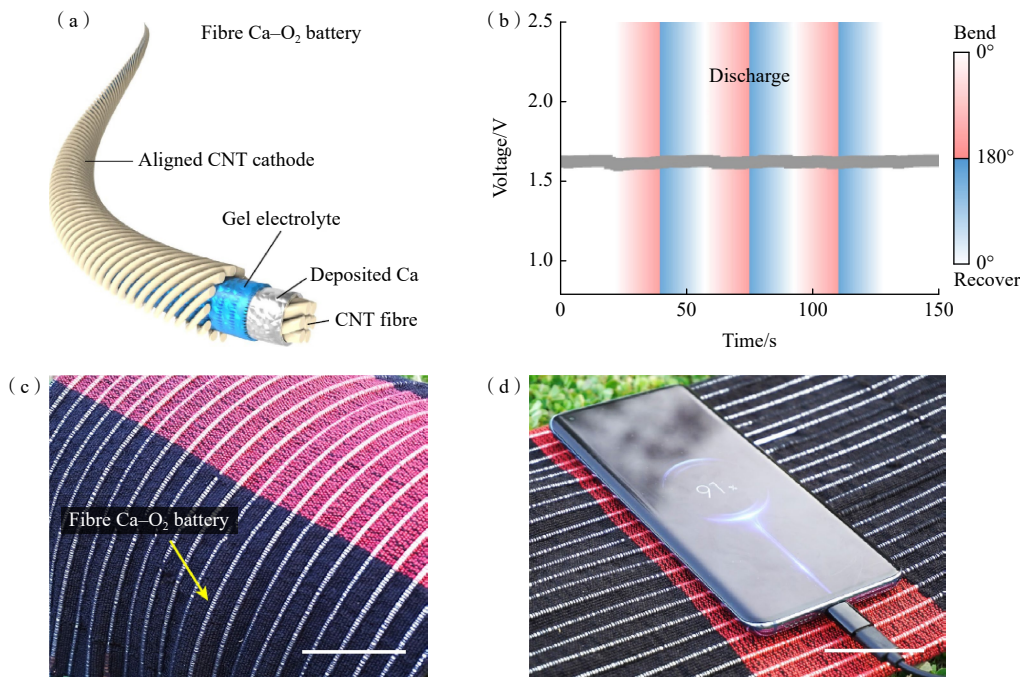
(a) 钙-氧气电池结构示意图; (b) 钙-氧气电池的充放电曲线及正极在放电和充电后的扫描电子显微镜图片; (c) 钙-氧气电池的长效循环性能

图6 氧气正极材料

4 钙基电池的应用探索

钙基电池凭借钙资源丰富、成本低廉、理论能量密度高及安全性良好等优势,在多个储能领域展现出广阔的应用前景。在柔性电子与可穿戴设备方面,钙基电池结合碳纳米管和石墨烯等柔性电极材料,可开发具有高安全性、轻量化特征的柔性储能器件,用于电子皮肤、智能织物及生物传感器^[43]。Ye等^[5]首次将钙-氧气电池应用于可穿戴储能系统,构建了一种新型柔性纤维电池。该电池采用同轴设计,包括金属钙/碳纳米管纤维负极、取向碳纳米管薄膜空气正极及凝胶电解质层(图7(a))。通过在柔性碳纳米管纤维上沉积金属钙,不仅解决了大块金属钙难加工的问题,还减少了对过量金属钙的依赖,显著提升了电池的柔性和能量密度。该纤维电池在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 的弯曲状态下仍可稳定工作(图7(b))。进一步可将纤维电池编织成透气性良好且高度柔性的储能织物,为智能手机等电子设备供能(图7(c)、(d))^[5]。这一突破性研究证明了钙-氧气电池在可穿戴电子器件和柔性储能

系统中的潜在应用价值,还为下一代高性能、低成本储能技术的发展奠定了基础。在低成本大规模储能系统方面,钙资源分布广泛、开采成本低,极具可持续性,尤其适合于构建成本敏感型的大规模储能系统,如风能、太阳能等可再生能源的配套储能、电网调频系统等。低材料成本与潜在的高能量密度特性,可为平价储能和“源-网-荷-储”协同发展提供技术支撑。此外,钙基电池在极端环境下的能源供给方面同样展现出独特优势。钙金属熔点高达 842°C ,热稳定性远优于锂(180.5°C)和钠(97.8°C)等轻金属,赋予其在高温环境下更强的安全性与结构完整性,尤其适合在严苛温度条件下工作的能源系统。例如,在沙漠、热带高温、冶金等工业场景中,传统电池面临热失控风险,而钙金属负极稳定的热性能则具备显著的应用潜力。此外,在航天器、电动高空平台、地外探测器等任务中,能源系统往往需要承受剧烈的温度波动与复杂电磁环境,钙基电池可提供高能量密度与良好安全性,是未来深空探测和极端场景供能的有力候选技术。



(a) 纤维状钙-氧气电池的结构示意; (b) 纤维状钙-氧气电池在不同弯折状态下的放电曲线; (c)(d) 基于纤维钙-氧气电池的柔性储能织物

图7 钙基电池在柔性可穿戴电子设备领域的应用

5 结论与展望

尽管钙基电池的研究取得了重要进展,但其实际

应用仍面临诸多挑战。钙离子的高电荷密度和大离子半径导致其在电极材料中的扩散动力学缓慢,限制了电池的倍率性能。钙金属负极的钝化问题和电解

液的稳定性仍需进一步优化。此外,正极材料的比容量和循环寿命仍有提升空间。未来研究可重点关注以下方面:(1) 开发新型高稳定性电解液,优化钙离子的溶剂化结构和界面动力学;(2) 设计纳米结构电极材料,扩大离子扩散通道并缓解体积膨胀;(3) 探索多价离子与单价离子的协同效应,提升电极材料的氧化还原电位和容量;(4) 结合柔性电子和可穿戴设备的需求,开发高性能柔性钙基电池。总之,钙基电池作为一种低成本、高能量密度的储能技术,具有巨大的发展潜力。通过材料设计、电解液优化和电池体系创新,钙基电池有望在下一代储能技术中占据重要地位,为可再生能源存储和智能电网的发展提供有力支持。

参考文献(References)

- [1] Liang Y L, Dong H, Aurbach D, et al. Publisher correction: Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(10): 822.
- [2] Liao M, Wang J W, Ye L, et al. A deep-cycle aqueous zinc-ion battery containing an oxygen-deficient vanadium oxide cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(6): 2273–2278.
- [3] Kim J, Kim M, Lee J M, et al. Insights from Li and Zn systems for advancing Mg and Ca metal batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(17): 8878–8902.
- [4] Ye L, Liao M, Cheng X R, et al. Lithium-metal anodes working at $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $60 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ through nanoscale lithium-ion adsorbing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(32): 17419–17425.
- [5] Ye L, Liao M, Zhang K, et al. A rechargeable calcium-oxygen battery that operates at room temperature[J]. *Nature*, 2024, 626(7998): 313–318.
- [6] Aurbach D, Skaletsky R, Gofer Y. The electrochemical behavior of calcium electrodes in a few organic electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(12): 3536–3545.
- [7] Deng X M, Li L Y, Zhang G B, et al. Anode chemistry in calcium ion batteries: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 53: 467–481.
- [8] Wei Q S, Zhang L P, Sun X H, et al. Progress and prospects of electrolyte chemistry of calcium batteries[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(20): 5797–5812.
- [9] Arroyo-de Dompablo M E, Ponrouch A, Johansson P, et al. Achievements, challenges, and prospects of calcium batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6331–6357.
- [10] Hou S, Ji X, Gaskell K, et al. Solvation sheath reorganization enables divalent metal batteries with fast interfacial charge transfer kinetics[J]. *Science*, 2021, 374(6564): 172–178.
- [11] Ponrouch A, Frontera C, Bardé F, et al. Towards a calcium-based rechargeable battery[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(2): 169–172.
- [12] Forero-Saboya J, Davoisne C, Dedryvère R, et al. Understanding the nature of the passivation layer enabling reversible calcium plating[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3423–3431.
- [13] Wang D, Gao X W, Chen Y H, et al. Plating and stripping calcium in an organic electrolyte[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(1): 16–20.
- [14] Yao Z P, Hegde V I, Aspuru-Guzik A, et al. Discovery of calcium-metal alloy anodes for reversible Ca-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802994.
- [15] Wang M, Jiang C L, Zhang S Q, et al. Reversible calcium alloying enables a practical room-temperature rechargeable calcium-ion battery with a high discharge voltage[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(6): 667–672.
- [16] Zhao-Karger Z, Xiu Y L, Li Z Y, et al. Calcium-tin alloys as anodes for rechargeable non-aqueous calcium-ion batteries at room temperature[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3849.
- [17] Kim H, Boysen D A, Ouchi T, et al. Calcium-bismuth electrodes for large-scale energy storage (liquid metal batteries)[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 239–248.
- [18] Ouchi T, Kim H, Spatocco B L, et al. Calcium-based multi-element chemistry for grid-scale electrochemical energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10999.
- [19] Wu S, Zhang F, Tang Y B. A novel calcium-ion battery based on dual-carbon configuration with high working voltage and long cycling life[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(8): 1701082.
- [20] Xiong L X, Wang H W, Xiong W, et al. First principles study of g-Mg₃N₂ as an anode material for Na-, K-, Mg-, Ca- and Al-ion storage[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(47): 27378–27385.
- [21] Vakili-Nezhaad G R, Gujarathi A M, Al Rawahi N, et al. Performance of WS₂ monolayers as a new family of anode materials for metal-ion (Mg, Al and Ca) batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 230: 114–121.
- [22] Mortazavi B, Dianat A, Rahaman O, et al. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study[J]. *Journal of Power Sources*, 2016,

- 329: 456–461.
- [23] Song H W, Li Y, Tian F, et al. Electrolyte optimization and interphase regulation for significantly enhanced storage capability in Ca–metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(21): 2200004.
- [24] Tutusaus D O, Mohtadi D R, Arthur D T S, et al. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(27): 7900–7904.
- [25] Lau K C, Seguin T J, Carino E V, et al. Widening electrochemical window of Mg salt by weakly coordinating perfluoroalkoxyaluminate anion for Mg battery electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(8): A1510–A1519.
- [26] Li Z Y, Fuhr O, Fichtner M, et al. Towards stable and efficient electrolytes for room-temperature rechargeable calcium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(12): 3496–3501.
- [27] Chae M S, Heo J W, Hyoung J, et al. Double-sheet vanadium oxide as a cathode material for calcium-ion batteries[J]. *ChemNanoMat*, 2020, 6(7): 1049–1053.
- [28] Xu X M, Duan M Y, Yue Y F, et al. Bilayered $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a stable cathode for rechargeable Ca-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1328–1335.
- [29] Lipson A L, Pan B F, Lapidus S H, et al. Rechargeable Ca-ion batteries: A new energy storage system[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(24): 8442–8447.
- [30] Wang J J, Tan S S, Xiong F Y, et al. $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a new cathode material for rechargeable Ca-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(26): 3805–3808.
- [31] Kuperman N, Padigi P, Goncher G, et al. High performance Prussian Blue cathode for nonaqueous Ca-ion intercalation battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 414–418.
- [32] Jeon B, Heo J, Hyoung J, et al. Reversible calcium-ion insertion in NASICON-type $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(20): 8772–8780.
- [33] Xu Z L, Park J, Wang J, et al. A new high-voltage calcium intercalation host for ultra-stable and high-power calcium rechargeable batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3369.
- [34] Han C P, Li H F, Li Y, et al. Proton-assisted calcium-ion storage in aromatic organic molecular crystal with coplanar stacked structure[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2400.
- [35] Kim J, Kim Y, Yoo J, et al. Organic batteries for a greener rechargeable world[J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(1): 54–70.
- [36] Li R J, Yu J Y, Chen F Y, et al. High-power and ultrastable aqueous calcium-ion batteries enabled by small organic molecular crystal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(30): 2214304.
- [37] Liao M, Xu Y B, Rahman M M, et al. Hybrid polymer network cathode-enabled soluble-polysulfide-free lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Sustainability*, 2024, 7(12): 1709–1718.
- [38] See K A, Gerbec J A, Jun Y S, et al. A high capacity calcium primary cell based on the Ca–S system[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(8): 1056–1061.
- [39] Li Z Y, Vinayan B P, Diemant T, et al. Rechargeable calcium-sulfur batteries enabled by an efficient borate-based electrolyte[J]. *Small*, 2020, 16(39): 2001806.
- [40] Yu X W, Boyer M J, Hwang G S, et al. Toward a reversible calcium-sulfur battery with a lithium-ion mediation approach[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14): 1803794.
- [41] Pujare N U, Semkow K W, Sammells A F. A calcium oxygen secondary battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(1): 260–261.
- [42] Shiga T, Kato Y, Hase Y. Coupling of nitroxyl radical as an electrochemical charging catalyst and ionic liquid for calcium plating/stripping toward a rechargeable calcium-oxygen battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 13212–13219.
- [43] Ye L, Hong Y, Liao M, et al. Recent advances in flexible fiber-shaped metal-air batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 364–374.

Revolutionizing energy storage: Calcium-based batteries for high energy density and low cost

YE Lei, LIAO Meng, WANG Bingjie*, PENG Huisheng*

State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Institute of Fiber Materials and Devices, and Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China

Abstract Calcium-based batteries have attracted increasing attention as promising candidates for next-generation energy storage, owing to the natural abundance of calcium (approximately 2500 times more abundant than lithium in the Earth's crust), its high volumetric capacity ($2073 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$), and favourable environmental profile. Despite these advantages, their development remains hindered by several fundamental challenges, including inefficient and irreversible calcium metal plating/stripping, narrow electrochemical stability windows of electrolytes, and the scarcity of high-performance cathode materials. Here we provide a comprehensive overview of recent progress in calcium-based battery research, with a focus on calcium metal anode design, rational electrolyte design, development of cathode chemistries, and advances in cell configurations. We critically examine the underlying mechanisms and representative strategies proposed to address current bottlenecks, and discuss emerging opportunities for calcium-based systems in grid-scale and extreme-environment applications. This Review aims to offer a clear perspective on the path toward practical calcium-based batteries and to inspire future research directions for unlocking their full potential.

Keywords calcium-based battery; cathode materials; electrolyte; anode materials; sustainability ●



(责任编辑 徐丽娇)