

基于氯离子传导的新型二次电池

赵相玉, 沈晓冬

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 二次电池的研究热点主要集中在基于阳离子传输的电化学体系上, 如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等电池。氯离子电池是作者提出的一种基于阴离子传导的新型二次电池。正极材料为过渡族或部分主族的金属氯化物或金属氯氧化物, 负极为碱金属、碱土金属或稀土金属, 电解液为可传输氯离子的复合离子液体。其电极体系的理论能量密度高于当前锂离子电池体系, 可达 $2\,500\text{ Wh/l}$; 而且该体系可不用 Li , 以具有丰富储量的元素(如 Mg , Ca , 稀土等)作为负极材料。大多数过渡族的金属氯化物为路易斯酸, 能够不同程度地和含有氯离子的路易斯碱发生反应, 生成可溶于电解液中的络合离子。抑制金属氯化物的脱溶和开发新型高稳定性电极材料是实现氯离子电池应用的关键点之一。介绍了氯离子电池的概念、基本原理, 阐述了金属氯(氧)化物/金属和多电子金属氯氧化物/镁电极体系。

关键词: 二次电池; 氯离子电池; 金属氯化物; 金属氯氧化物; 电化学性能

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0847-05

Novel Secondary Battery Based on Chloride Ion Transfer

ZHAO Xiangyu, SHEN Xiaodong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Hot topics in the field of secondary batteries are focused on the electrochemical systems based on cation transfer, such as LIB, NIB and MB. Chloride ion battery (CIB) proposed by the author is a kind of novel battery based on chloride ion transfer. The corresponding cathode materials are metal chlorides with the metals listed in transition group or part of main group; the anode materials are alkali metals, alkaline-earth metals or rare-earth metals; the electrolyte is the ionic liquid composite allowing chloride ion transfer. CIB shows theoretical energy densities which are above those of the current lithium ion battery and up to $2\,500\text{ Wh/l}$. The use of Li as anode is unnecessary and various abundant materials such as Mg , Ca or rare-earth metals could be used as anode. Most transition-metal chlorides are Lewis acids, which can react with a Lewis base that contains chloride ions, resulting in the formation of soluble complex ions. A key challenge to achieve application of CIB is to suppress this dissolution and develop new electrode materials with high stability. Herein, we report the concept and the principles of CIB. Metal chloride/metal, metal oxychloride/metal and multi-electron metal oxychloride/magnesium electrode systems are elaborated.

Key words: secondary battery; chloride ion battery; metal chloride; metal oxychloride; electrochemical performance

1 前 言

二次电池作为电化学储能体系, 在启动电源、便携式电子产品、电动工具以及新能源汽车等领域有着重要影响; 并将为我国大力发展的风能、太阳能等可再生、间歇性能源的高效利用和存储提供强有力的支持。目

前, 二次电池的研究热点主要集中在基于阳离子传输的电化学体系上, 如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等电池^[1-7]。具有高能量密度、高倍率性能和环保的 Li^+ 电池在二次电源领域中发挥着越来越重要的作用。近来, 因 Na 资源丰富, 与锂离子具有类似嵌入化学特性的 Na^+ 电池得到了很多研究。 Mg^{2+} 电池近年也是研究热点之一, 同样是由于电极材料 Mg 的储量大。此外, Mg 可直接用作 Mg^{2+} 电池的负极材料^[8-9], 且具有高的体积能量密度。不断增长的新能源需求对二次电池在高能量密度、丰富的材料资源等方面提出了更高的要求。

金属氯化物/金属体系在发生氯离子的电化学反应时可带来大的自由能变化, 从而产生较高的电动势。作

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1407106); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

第一作者: 赵相玉, 男, 1985年生, 副研究员, Email: xiangyu.zhao@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.07

者从阴离子传输方面提出了氯离子电池概念^[10]。部分金属氯化物/金属体系的理论能量密度见图 1。该体系的能量密度可达 2 500 Wh/l, 高于当前的 Li⁺ 电池体系。并且氯离子电池体系可采用资源丰富的电极材料, 其负极材料理论上可选择多种金属材料或相应的金属氯化物。因此, 氯离子电池的研究具有重要意义。

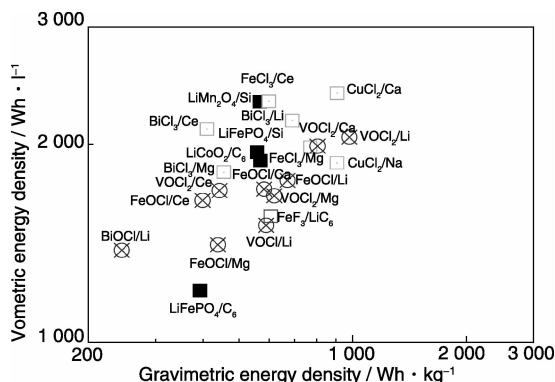
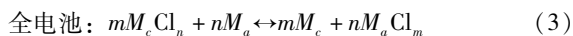


图 1 氯离子电池及锂离子电池的部分电化学对的能量密度

Fig. 1 Energy densities of some electrochemical couples in chloride ion batteries and lithium ion batteries

2 氯离子电池基本原理

氯离子电池可在常温下运行, 包含金属氯化物/金属电极体系以及能够传导氯离子的离子液体电解质, 如图 2 所示。正极为过渡族或部分主族的金属氯化物, 负极为碱金属(如 Li, Na)、碱土金属(如 Mg, Ca)或稀土金属(如 La, Ce)。图 2 中的电池体系为充满态。也可制备金属/金属氯化物电极体系, 即放电态的电池体系。电池体系的电化学反应如下:



M_c 为正极的金属元素, Ma 为负极的金属元素, m 或 n 为氯离子的个数。

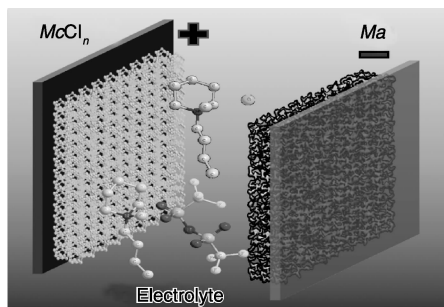


图 2 氯离子电池金属氯化物/金属电极体系示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the metal chloride/metal electrode system for chloride ion battery

具有高氯离子传导能力的电解液的开发也是氯离子电池研究的关键点之一。PbCl₂, SnCl₂ 和 LaOCl 等无机化合物仅在高温条件下有快速的氯离子传导能力^[11-12]。立方 CsSnCl₃ 在 100 °C 的氯离子电导可达 1 mS · cm⁻¹, 但其电化学稳定性尚不清楚^[11,13]。另外, 含有氯离子液体和聚合物复合形成的聚合物电解质也具有阴离子传导能力^[14-16], 如聚二丙烯基二甲基氯化铵/四甲基氯化铵在 25 °C 时的离子电导为 0.22 mS · cm⁻¹^[15]。考虑到氯离子电池金属氯化物正极在发生相转变时会产生较大的体积变化, 容易导致固态电解质机械破坏, 从而中断电极的传质过程。采用液态电解质可实现电极和电解质之间更好的接触。阴离子为氯离子的咪唑、吡咯烷、哌啶、季胺盐等非质子离子液体具有高安全性、高氯离子传导能力和宽的电化学窗口, 可作为氯离子电池电解液的氯源^[17-20]。但大多数该类离子液体在常温下是固体, 具有类似阳离子, 而阴离子为 BF₄⁻, PF₆⁻ 或 [N(CF₃SO₂)₂]⁻ 的离子液体可用作相应的溶剂。

作者先期以 CoCl₂/Li, VCl₃/Li, BiCl₃/Li 等电极体系为研究对象, 咪唑类复合离子液体为电解质, 研究并证明了氯离子电池的基本原理^[10]。如 CoCl₂ 正极的首次放电容量为 80 mAh · g⁻¹ (理论容量的 19.3%); 而弱路易斯酸的 BiCl₃ 的首次放电容量达 176.6 mAh · g⁻¹ (理论容量的 69%), 见图 3。充放电和循环伏安的研究结果证明了该电极体系中可逆的电化学氧化还原反应。微结构表征证明了正极材料在放电过程中失去氯, 而负极材料相应的获得了氯。XPS 的研究结果更加直观地表明了基于氯离子传输的转换反应。

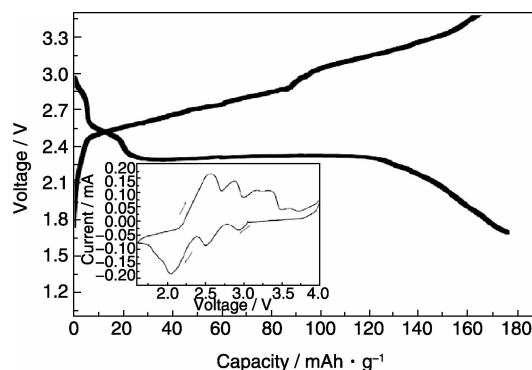


图 3 BiCl₃/Li 电极体系在 298 K 时的充放电曲线及循环伏安图

Fig. 3 Charge-discharge and CV curves of the BiCl₃/Li electrode system at 298 K

3 金属氯氧化物/金属体系

大多数过渡族的金属氯化物为路易斯酸, 能够不同程度地和含有氯离子的路易斯碱发生反应, 生成可溶于电解

液中的络合离子，反应式如下：



从而导致 CoCl_2 的首次放电容量仅为理论容量的 19.3%^[10]。对此，作者提出了采用在很多有机溶剂中能够稳定存在、本身即可稳定存在于以离子液体为电解液的氯离子电池体系中的金属氯氧化物作为新型正极材料^[21]，以解决金属氯化物明显的脱溶问题以及开发新型稳定的电极材料。

含有氯元素的金属氯氧化物（如 BiOCl 、 FeOCl 、 TiOCl 、 VOCl 、 VOCl_2 、 SnOCl_2 等）中的金属阳离子被强路易斯碱的氧离子牢牢绑定^[22-27]；这类含氯的化合物具有层状结构（见图 4），层间靠范德华力结合。以 BiOCl 为例，其层结构中的子段为 Cl-Bi-O-Bi-Cl 排列^[28]。在氮气保护气氛下加热， BiOCl 易于失去氯而转变为 BiO ^[29]。金属氯氧化物/金属电极体系在发生氯离子电化学转换时可带来大的自由能变化，即产生高的电动势。如 VOCl_2/Li 的电动势为 2.78 V，理论能量密度为 $984.2 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，由图 1 可见，金属氯氧化物/金属体系从理论上能够作为氯离子电池电极体系的选择。所构建的新体系的电池反应如下：



M_c 为正极的金属元素， M_a 为负极的金属元素， m 或 n 为氯离子的个数。

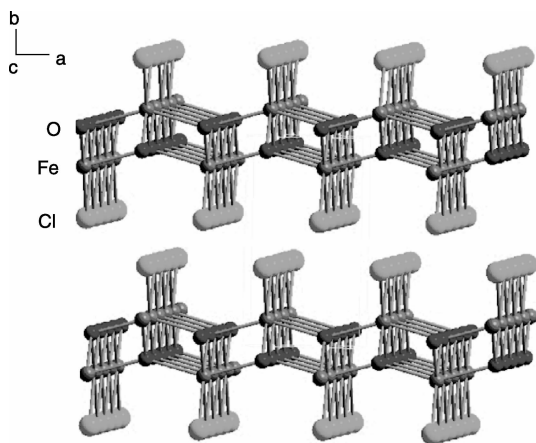


图 4 FeOCl 结构示意图

Fig. 4 Schematic illustration of FeOCl structure

作者先期以 BiOCl/Li 和 FeOCl/Li 电极体系为研究对象，哌啶或季铵盐的复合离子液体为电解液，研究了金属氯氧化物作为氯离子电池正极材料的结构特性和电化学性能^[21]。鉴于金属氯氧化物本身的化学稳定性，其电化学循环稳定性明显优于金属氯化物；如 FeOCl 电极的首次放电容量可达理论放电容量的 65%，经前几次的容量衰减后，放电容量在 30 次内能够保持稳定，见图 5。但所得容

量仅为理论容量的 24%，而且电极体系的充放电极化也较强。这可能是由于金属氯氧化物电极导电性较差和充放电过程中较大的体积变化导致的。和金属氯化物相比，金属氯氧化物在充放电过程中的体积变化小很多，但数值仍不低，如 FeO 和 FeOCl 之间的体积膨胀为 141.7%。因此，获得具有高反应活性以及较大体积变化条件下的高电子、离子传输性的金属氯氧化物正极材料是实现正极高电化学性能的关键。

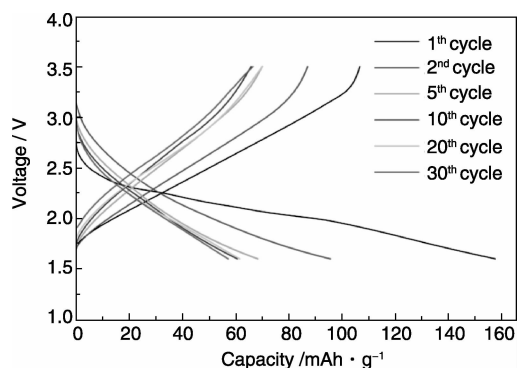


图 5 FeOCl/Li 电极体系的充放电曲线

Fig. 5 Charge and discharge curves of the FeOCl/Li electrode system

氯离子电池的一个重要优点是可以采用不同种的金属作为负极材料（如 Mg 、 Li 、 La 等）。综合考虑电极的容量、材料的安全性和元素储量，如 Mg 的理论体积容量为 $3832 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，显著高于 Li ($2062 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和 Na ($1136 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)； Mg 和 Li 、 Na 相比，具有更高的安全性，而且可发生多电子反应；加之 Mg 的高储量和我国丰富的高品位 Mg 资源，开发 Mg 系负极材料具有重要意义。

作者以 BiOCl/Mg 和 FeOCl/Mg 为研究对象，证明了采用 Mg 作为氯离子电池负极材料的可行性，见图 6^[30]。通过机械球磨和氢化物裂解法制备了 Mg/C 复合材料。针对 Mg 负极的研究表明，充放电测试、XRD 和 XPS 等结果证明了在充放电过程中氯离子在 Mg 负极一侧的传输。此外， FeOCl 的放电容量较以 Li 为负极时的放电容量有所下降，极化增大，循环稳定性较以 Li 为负极时的低很多。 Mg 负极在电池放电时，获得 Cl 并形成导电性差的 MgCl_2 ；在随后的充电过程中， MgCl_2 失去 Cl 转变为 Mg 。此外，在此相变过程中，会发生 197.5% 的体积膨胀或 66.3% 的体积收缩，显著高于 Li 与 LiCl 之间 56.5% 的体积膨胀或 24.8% 的体积收缩。因此，可以得出，获得具有高反应活性以及高体积变化条件下的高电子传输性的 Mg 负极材料是实现 Mg 负极高电化学性能的关键点之一。

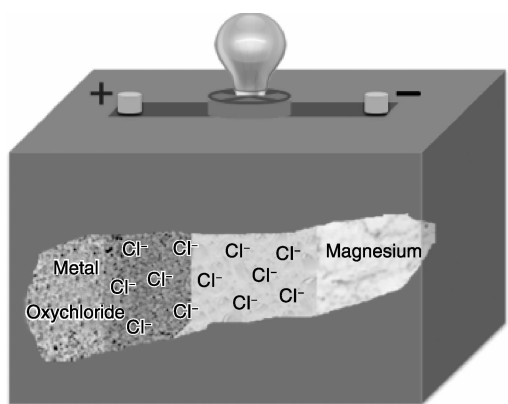
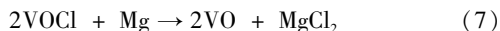
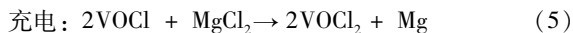


图 6 金属氯化物/镁电极体系示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the metal oxychloride/Mg electrode system

多电子体系的正极 VOCl_2 具有更高的能量密度, 作者以多电子体系 VOCl-Mg/MgCl_2 为研究对象, 制备了 VOCl/C 正极材料, 以 $\text{Mg/MgCl}_2/\text{C}$ 作负极材料, 相当于 VOCl_2/Mg 的中间放电态。实验证明了多电子金属氯化物作为氯离子电池正极材料的可行性^[31]。 VOCl_x 正极材料在此电极体系中的首次电化学反应式如下:



4 结 语

氯离子电池体系的高能量密度、安全、环保、低成本等特性符合当前二次电池发展的重要方向。目前, 氯离子电池主要包括金属氯化物/金属和金属氯化物/金属电极体系。

金属氯化物/金属体系具有较高的理论能量密度, 但金属氯化物正极在液态离子液体电解液中易脱溶, 开发新型电解质(如聚合物电解质)可能会有效抑制脱溶问题。与金属氯化物相比, 金属氯化物正极具有高的稳定性。此外, 多电子的金属氯化物正极具有高的理论能量密度, 但初步研究中, 其放电性能与理论性能有很大差距。

Mg 负极具有高的体积能量密度, 但在充放电过程中会产生较大的体积变化, 导致电池循环稳定性衰减严重。因此, 提高 Mg 负极的机械稳定性和高电子、离子传输性, 是有效实现以 Mg 为负极的氯离子电池高循环稳定性的关键。

参考文献 References

[1] Lee J, Urban A, Li X, *et al.* Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries [J]. *Science*, 2014, 343: 519–522.

[2] Zheng G, Lee S W, Liang Z, *et al.* Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for Stable Lithium Metal Anodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 618–623.

[3] Liang X, Hart C, Pang Q, *et al.* A Highly Efficient Polysulfide Mediator for Lithium-Sulfur Batteries [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5 682.

[4] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al.* Research Development on Sodium-Ion Batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 11 636–11 682.

[5] Wen Y, He K, Zhu Y, *et al.* Expanded Graphite as Superior Anode for Sodium-Ion Batteries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4 033.

[6] Zhao Karger Z, Zhao X Y, Wang D, *et al.* Performance Improvement of Magnesium Sulfur Batteries with Modified Non-Nucleophilic Electrolytes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, (3) 5. DOI: 10.1002/aenm.201401155.

[7] Carter T J, Mohtadi R, Arthur T S, *et al.* Boron Clusters as Highly Stable Magnesium-Battery Electrolytes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 3 173–3 177.

[8] Matsui M. Study on Electrochemically Deposited Mg Metal [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 7 048–7 055.

[9] Jäckle M, Groß A. Microscopic Properties of Lithium, Sodium, and Magnesium Battery Anode Materials Related to Possible Dendrite Growth [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 141: 174 710.

[10] Zhao X Y, Ren S, Bruns M, *et al.* Chloride Ion Battery: A New Member in the Rechargeable Family [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 706–711.

[11] Murin I V, Glumov O V, Mel'nikova N A. Solid Electrolytes with Predominant Chloride Conductivity [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, 45: 411–416.

[12] Imanaka N, Okamoto K, Adachi G. Water-Insoluble Lanthanum Oxychloride-Based Solid Electrolytes with Ultra-High Chloride Ion Conductivity [J]. *Angewandte Chemie*, 2002, 41 (20): 3 890–3 892.

[13] Yamada K, Kuranaga Y, Ueda K, *et al.* Phase Transition and Electric Conductivity of ASnCl_3 ($A = \text{Cs}$ and CH_3NH_3) [J]. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, 1998, 71: 127–134.

[14] Hardy L C, Shriver D F. Chloride Ion Conductivity in a Plasticized Quaternary Ammonium Polymer [J]. *Macromolecules*, 1984, 17: 975–977.

[15] Huang P C, Reichert K H. Polymerization of Diallyldimethylammonium Chloride in Inverse Emulsion, II. Molecular Weight and Electrical Conductivity of the Polymer & Dimer [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1989, 165: 1–7.

[16] Ogata N. Ion-Conducting Polymers [J]. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*, 2002, C42: 399–439.

[17] Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

- [18] Plechkove N V, Seddon K R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry [J]. *Chemical Society Review*, 2008, 37: 123 – 150.
- [19] Simka W, Puszczuk D, Nawrat G. Electrodeposition of Metals from Non-Aqueous Solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 5 307 – 5 319.
- [20] Lane G H. Electrochemical Reduction Mechanisms and Stabilities of Some Cation Types Used in Ionic Liquids and Other Organic Salts [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 513 – 528.
- [21] Zhao X Y, Zhao-Karger Z, Wang D, *et al.* Metal Oxychlorides as Cathode Materials for Chloride Ion Batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52: 13 621 – 13 624.
- [22] Armelao L, Bottaro G, Maccato C, *et al.* Bismuth Oxychloride Nanoflakes: Interplay between Composition-Structure and Optical Properties [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 5 480 – 5 485.
- [23] Lind M D. Refinement of the Crystal Structure of Iron Oxychloride [J]. *Acta Crystal B*, 1970, 26: 1 058 – 1 062.
- [24] Shaz M, Smaalen S V, Palatinus L, *et al.* Spin-Peierls Transition in TiOCl [J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 100 405.
- [25] Oppermann H. Untersuchungen an Vanadinoxidchloriden und Vanadinchloriden. I. Gleichgewichte mit VOCl_3 , VO_2Cl und VOCl_2 [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1967, 351(3 – 4): 113 – 126.
- [26] Dehnicke K. Zinn(IV)-Oxidchlorid, SnOCl_2 [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1961, 308(1 – 6): 72 – 78.
- [27] Brown I D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers [J]. *Acta Crystal B*, 1988, 44: 545 – 553.
- [28] Peng H L, Chan C K, Meister S, *et al.* Shape Evolution of Layer-Structured Bismuth Oxychloride Nanostructures Via Low-Temperature Chemical Vapor Transport [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 247 – 252.
- [29] Song J M, Mao C J, Niu H L, *et al.* Hierarchical Structured Bismuth Oxychlorides: Self-Assembly from Nanoplates to Nanoflowers via a Solvothermal Route and their Photocatalytic Properties [J]. *CrystEngComm*, 2010, 12: 3 875 – 3 881.
- [30] Zhao X Y, Li Q, Zhao-Karger Z, *et al.* Magnesium Anode for Chloride Ion Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 10 997 – 11 000.
- [31] Gao P, Zhao-Karger Z, Diemant T, *et al.* Vanadium Oxychloride/Magnesium Electrode Systems for Chloride Ion Batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 22 430 – 22 435.

(编辑 王 方)