

金属硼化物作为水溶液负极材料的制备与容量输出性能

王雅东^①, 光先勇^②, 潘牧^①

① 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

② 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

E-mail: ywang@whut.edu.cn

2011-11-02 收稿, 2011-12-21 接受

武汉理工大学自主创新研究基金、教育部留学回国人员科研启动基金和国家自然科学基金(20803057)资助

摘要 通过机械球磨法制备了 $\text{TMB}_{0.5}$ ($\text{TM}=\text{Co}, \text{Mo}, \text{V}$) 类过渡金属硼化物. 在碱性电解质溶液中, 合成的金属硼化物表现出显著的电化学活化行为, 其放电容量明显高于单质金属与硼单独放电的容量之和, 其中过渡金属实现的放电容量约为其单独放电时的 2 倍. 同时, 作为负极应用, 该金属硼化物的阳极极化明显降低, 与空气电极构成电池后, 恒流放电电压平台相对于单质金属提高了 100~300 mV. 表明金属硼化物中过渡金属与硼可以相互活化, 从而实现电化学性能的共同显著提高.

关键词

硼化物
多电子反应
高比容量
负极材料

金属硼化物作为负极材料具有超常的高容量与高功率, 近年来开始受到人们的关注^[1-7]. 在我们前期的探索中, 发现了晶态 VB_2 可以在碱性电解液中发生 11 电子转移的电化学氧化, 实现 3100 mAh/g 以上的放电比容量. 这一多电子反应容量代表了目前水溶液体系金属化合物的最高放电容量. 已有研究认为, 在以硼化钒为代表的二硼化物晶体中, 硼原子层与过渡金属原子层交替排列为硼的电化学氧化提供了良好的导电骨架, 而金属 d-电子与硼原子的反馈键合作用又削弱了硼原子间的共价键强度, 从而导致了硼原子的电化学活化; 此外, 硼原子的电负性减弱了过渡金属的表面钝化作用, 而使其能顺利进行电化学反应. 因此, 金属硼化物中金属与硼都得到了显著的电化学活化, 均能促进电化学反应的发生从而达到可观的放电容量.

为了解金属硼化物电化学活化的规律、发展更为广泛的硼化物负极材料, 我们采用机械球磨方法合成了系列 $\text{TMB}_{0.5}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{V}$ 等过渡金属) 的金属硼化物, 并研究这类化合物在碱性电解质溶液中

的电化学行为. 本文报道 $\text{TMB}_{0.5}$ 的机械化学合成方法, 以及这类化合物作为负极的电化学活化行为、反应极化特征与高容量输出性能.

1 实验

(i) 电极材料的合成. 采用 QM-3A 型高速摆振球磨机(南京大学仪器厂)制备 Co, Mo, V 的金属硼化物. 过渡金属粉末的粒度为 200 目, 纯度为 99%; 硼粉的粒度为 325 目, 纯度为 95%. 金属粉末与硼粉的摩尔比均为 1:0.5, 球料比为 15:1, 球磨采用氩气保护, 以免超细硼粉与金属粉末在球磨过程中由于温度升高而发生表面氧化. 球磨时间为 20 h, 转速为 1200 r/min. B-C 采用同样的球磨法制备, 硼和碳的质量比为 2:3.

(ii) 材料表征. 采用粉末 X 射线衍射对合成的硼化物进行晶型结构表征. 所用衍射仪为 SHIMADZU Lab XRD-6000, 采用铜靶. 扫速为 4°/min, 在 10°~80° 范围内采集数据. 硼化物负极制备: 将 85 wt% 负极活性材料与 7 wt% 乙炔黑和 8 wt%

聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂混合后,在温度为40~60℃下,采用双辊碾机轧成膜,以镍(或不锈钢)网为集流体轧制成膜电极.循环伏安扫描实验采用三电极体系:工作电极为3 mm×3 mm 硼化物电极,对电极为空气电极,电解液采用6 mol/L KOH水溶液,参比电极为处于相同溶液中的Hg/HgO电极.所用仪器为上海辰华公司生产的CHI660a电化学工作站.模拟电池体系采用两电极体系,除硼化物负极面积为1 cm×1 cm外,其他同循环伏安法.所用测试仪器为新威BTS-610电池综合测试仪.

2 结果和讨论

图1为机械球磨法合成VB_{0.5}与单质钒的粉末X射线衍射图.由图可见,球磨后,单质钒对应的衍射峰大幅度降低,但在18°,42°,62°,76°作用仍然可见微弱的衍射峰,表明球磨产物中单质钒的存在.此外,衍射图在2θ=35°~45°区间表现为一个宽带,显示出非晶态特征,因此可以初步认为所合成的VB_{0.5}为非晶态硼化钒与单质钒的混合物.CoB_{0.5}与MoB_{0.5}也具有与VB_{0.5}相类似的特征.

为验证机械球磨法制备的硼化物在碱性水溶液中的电化学性能,我们首先对其进行了循环伏安扫描,实验结果如图2所示.由于电极活性材料含量的差异,该CV图不能用于定量比较材料的电化学容量.三种电极材料所表现出的共同特征为:在正向扫描过程中,都出现两个清晰的氧化峰,表明至少发生了两步连续的阳极氧化反应.CoB_{0.5}电极的两个氧化电流峰分别位于-0.77和-0.70 V左右,在回扫过程中仅出现了一个较弱的还原峰,其峰值电势为-0.86 V.

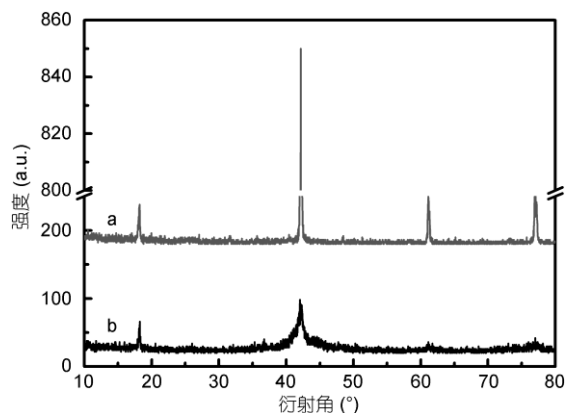
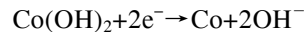


图1 粉末X射线对比图
(a) V; (b) VB_{0.5}

CoB_{0.5}电极可能发生的氧化反应只能为单质硼、单质钴以及机械球磨形成的非晶硼化物的氧化.我们知道,在碱性水溶液中,金属钴最可能发生的氧化反应是:



这一反应的标准电极电势为-0.73 V (vs. SHE)^[8].考虑到pH的影响,计算表明,钴在6 mol/L KOH溶液中的平衡电极电势约为-0.83 V (vs. Hg/HgO).由于CoB_{0.5}电极两个氧化峰的起峰电位分别为-0.79和-0.74 V,第一个氧化峰的电位略负于Co⁰→Co²⁺反应的电极电势,因此该氧化峰不可能是由单质钴的氧化反应所致.由于硼在碱性溶液中的氧化电位远负于该起峰电位(-1.79 V vs. SHE^[9]),且由于硼本身的易钝化性,更容易发生高极化反应,因此,该较弱的氧化电流峰可能是由于硼或球磨所形成硼化物的氧化反应.而后一较强的氧化峰则应为单质钴的氧化,负向扫描所形成的还原电流峰应完全归于部分氢氧化钴的还原反应,因为依据标准还原电极电位^[9],氧化反应所形成的硼酸不能够在此电位下还原.

MoB_{0.5}电极循环伏安曲线两个氧化峰的峰值电势分别为-0.67和-0.46 V,其中第二个氧化峰具有较高的积分面积,表现出较大的电化学氧化容量.VB_{0.5}电极的两个氧化峰峰值电势分别为-0.55和-0.45 V.与CoB_{0.5}电极的循环伏安行为不同的是,MoB_{0.5}和VB_{0.5}电极的两个氧化峰都发生了叠加.同时,由于MoB_{0.5}和VB_{0.5}电极的初始起峰电位都正于同等条件下对应单质金属的电位,所以,从循环伏安曲线很难

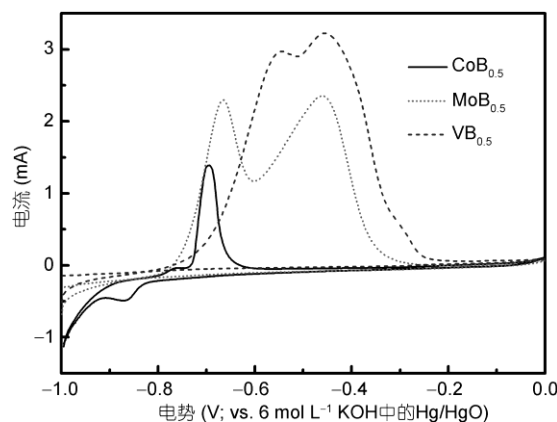


图2 硼化物电极在6 mol/L KOH水溶液中的循环伏安扫描曲线
扫描速率为0.05 mV/s

判断氧化峰分别对应电化学氧化反应的归属。

图 3 对比了 $\text{CoB}_{0.5}$ 电极、单质 B、单质钴电极分别与空气电极组成的电池体系在 6 mol/L KOH 水溶液中的恒流放电曲线。其中单质钴和 $\text{CoB}_{0.5}$ 电极的放电电流密度为 100 mA/g，单质 B 的放电电流密度为 50 mA/g。 $\text{CoB}_{0.5}$ 的放电容量为 245 mAh/g，与空气电极构成电池的开路电压为 1.06 V，在 0.75 V 附近表现出单一的放电平台。单质钴的放电曲线形状与 $\text{CoB}_{0.5}$ 相似，但是其放电容量、开路电压和放电平台电压都远低于 $\text{CoB}_{0.5}$ 。单质 B 在 50 mA/g 恒流放电条件下，可以在 0.36 V 左右形成一个放电平台，说明硼元素发生了电化学氧化反应。虽然放电容量仅为 300 mAh/g 左右，且电压平台远远低于金属硼化物，但同等条件下以单质硼粉作为活性材料的电极则基本不能放电。这一现象说明，改善硼的导电性有利于硼的电化学活化。单质 B 电极的放电曲线表现为斜坡形：在放电反应的初期，电池电势首先逐步升高，然后随着放电时间的增加才逐步降低。这一现象可能的原因是，硼电极初始条件下发生表面钝化，随着放电反应的深入进行，表面钝化膜出现溶解而逐步活化。从放电曲线的对比可以看出，金属钴与硼球磨形成硼

化物后虽然实际放电容量仍然远低于理论放电容量(如表 1 所示)，但相比单质元素容量获得了显著提高，同时极化也大大降低。

图 4 为 $\text{MoB}_{0.5}$ 电极在 6 mol/L KOH 水溶液中的恒流放电曲线。 $\text{MoB}_{0.5}$ 构成电池的开路电压为 0.94 V，放电曲线表现为两个明显的放电平台，平台电压分别位于 0.7 和 0.5 V 左右，与 CV 曲线上的两个氧化峰相对应。第一个平台放出的容量约为 500 mAh/g，第二个平台放出的容量约为 850 mAh/g，容量贡献与 CV 曲线两个氧化峰的积分比一致。根据容量分析(表 1)，两个放电平台的容量都远高于硼单质的最大放电容量，因此两个放电平台都不可能是单纯由硼元素的放电引起。在实验过程中发现，随着放电进行电解液逐渐变为蓝色，且电解液长时间静置后又变为无色。已知钼的氧化产物可能具有多种价态，其中以最高价态+6 价钼化合物最为稳定，氧化性很低。根据文献[10]可知，有些 Mo(VI) 和 Mo(V) 混合价的氧化物为蓝色，且不稳定，而 Mo(V) 很容易歧化。因此，放电过程中， $\text{MoB}_{0.5}$ 电极的反应产物大部分应为 5 价。如果放电产物为 5 价钼，则 $\text{MoB}_{0.5}$ 中钼完全氧化实现的理论容量为 1322 mAh/g。这一数值低于实

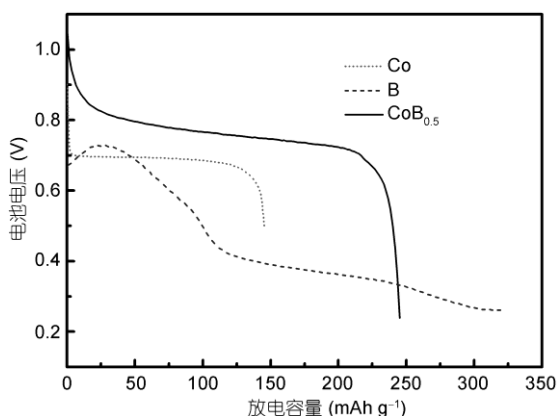


图 3 Co, B/C, $\text{CoB}_{0.5}$ 电极与空气电极构成电池的恒流放电曲线

放电电流密度: B/C 为 50 mA/g; Co 和 $\text{CoB}_{0.5}$ 为 100 mA/g

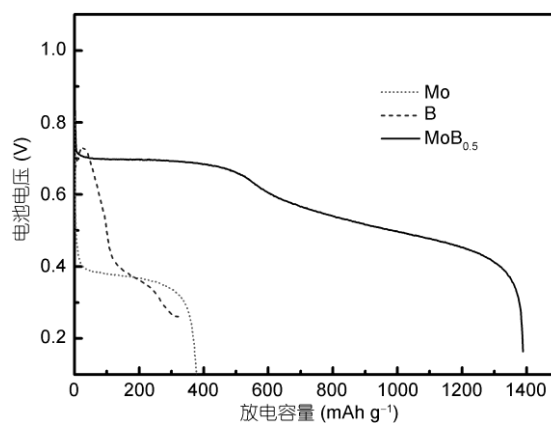


图 4 Mo, B/C, $\text{MoB}_{0.5}$ 电极与空气电极构成电池的恒流放电曲线

放电电流密度: B/C 为 50 mA/g; Mo 和 $\text{MoB}_{0.5}$ 为 100 mA/g

表 1 电极材料的比容量分析^{a)}

电极材料	理论比容量(mAh/g)			实际放电比容量(mAh/g)		
	活性材料比容量	来源于过渡金属的容量	来源于硼的容量	总容量	第一放电平台容量	第二放电平台容量
$\text{CoB}_{0.5}$	1457	833	624	245	~0	~245
$\text{MoB}_{0.5}$	1983	1587	396	1388	~500	~850
$\text{VB}_{0.5}$	3089	2376	713	2158	~1430	~720

a) 理论比容量按照 B 氧化为 3 价、Mo 氧化为 6 价、V 氧化为 5 价产物计算

实际放电容量,因此,MoB_{0.5}的放电容量应源于钼和硼的共同氧化活化. 放电曲线的两个平台可解释为单质钼与球磨形成硼化钼的电化学氧化反应,但是不能从放电曲线和容量分析获得具体的反应归属. 相对于单质钼电极 370 mAh/g 的放电容量和 0.35 V 左右的放电平台, MoB_{0.5} 电极的放电容量获得了显著提高, 电极的极化也极大降低.

图 5 为 VB_{0.5} 电极在 6 mol/L KOH 水溶液中的恒

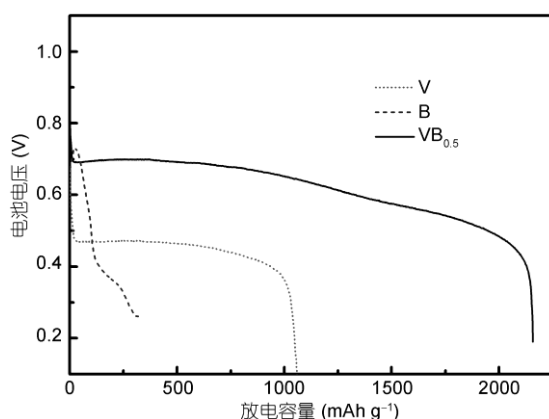


图 5 V, B/C, VB_{0.5} 电极与空气电极构成电池的恒流放电曲线

放电电流密度: B/C 为 50 mA/g; V 和 VB_{0.5} 为 100 mA/g

流放电曲线. 电池的开路电压为 0.97 V, 两个放电平台对应平台电压分别约为 0.7 和 0.5 V, 这与 CV 曲线两个相互重叠的阳极氧化峰一致, 两个放电平台对应容量分别约为 1430 和 720 mAh/g, 总放电容量为 2150 mAh/g. 依据表 1 的容量分析可以看出, 由于来源于硼的氧化理论容量(713 mAh/g)分别小于两个放电平台的容量. 因此, 与 MoB_{0.5} 相似, VB_{0.5} 中钒与硼实现了共同的电化学活化. 同样, VB_{0.5} 的两个放电平台应分别对应于单质 V 和球磨形成硼化物的氧化反应. 从单质硼和单质钒的放电曲线对比可以看出, 与 CoB_{0.5} 和 MoB_{0.5} 相同, 经过球磨形成硼化物后, VB_{0.5} 电极的极化获得了显著降低, 容量获得成倍提高.

3 结论

单质 Co, Mo 和 V 分别与硼经过机械球磨形成原子比为 1:0.5 的产物后, 在碱性电解质溶液中可以实现硼和过渡金属的共同活化, 相对于单质过渡金属, 硼化物的电化学氧化容量获得了倍率性的提高, 极化程度也明显降低. CoB_{0.5} 的放电反应表现为单一放电平台, 其反应为单质钴和/或非晶态硼化钴的电化学氧化, MoB_{0.5} 和 VB_{0.5} 的恒流放电反应表现为两个放电平台, 为单质金属与非晶硼化物的反应.

参考文献

- 1 Wang Y, Ai X, Cao Y, et al. Exceptional electrochemical activities of amorphous Fe-B and Co-B alloy powders used as high capacity anode materials. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 780-784
- 2 Wang Y, Guang X, Cao Y, et al. Electrooxidation and dischargeability of transition-metal borides as possible anodic materials in neutral aqueous electrolytes. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1039-1044
- 3 Wang Y, Guang X, Cao Y, et al. Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of VB_x as high capacity anode materials for air batteries. *J Alloy Compd*, 2010, 501: L12-L14
- 4 Licht S, Wu H, Yu X, et al. Novel alkaline redox couple: Chemistry of the Fe⁶⁺/B²⁻ super-iron boride battery. *Chem Commun*, 2007, 26: 2753-2755
- 5 Licht S, Ghosh S, Wang B, et al. Nanoparticle facilitated charge transfer and voltage of a high capacity VB₂ anode. *Electrochem Solid State Lett*, 2011, 14: A83-A85
- 6 Yu X, Licht S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *J Power Sources*, 2008, 179: 407-411
- 7 Licht S, Yu X, Wang Y, et al. The super-iron boride battery. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A297-A303
- 8 Bard A J, Parsons R, Jordan J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Marcel Dekker, 1985. 799
- 9 Milazzo G, Caroli S, Sharma V K. *Tables of Standard Electrode Potentials*. New York: John Wiley & Sons, 1978. 115
- 10 申洋文, 车云霞, 罗裕基, 等. *无机化学丛书. 第八卷*. 北京: 科学出版社, 1984. 470