

2005-02-28

## A Study of Metal Borides as High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries

Ya-dong WANG

Xin-ping AI

Han-xi YANG

---

### Recommended Citation

Ya-dong WANG, Xin-ping AI, Han-xi YANG. A Study of Metal Borides as High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(1): 16-19.

DOI: 10.61558/2993-074X.1607

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss1/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 过渡金属二硼化物作为高容量负极的研究

王雅东, 艾新平, 杨汉西\*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 碱性溶液中,  $\text{VB}_2$  和  $\text{TB}_2$  分别发生了 11 电子和 6 电子氧化反应, 释放出 3 100 mAh/g 和 1 600 mAh/g 的超常电化学容量. 对此, 初步的解释是: 在二硼化物中过渡金属与硼的电子转移使硼元素电负性增强, 引起硼的电化学活化, 使得合金的电极电势钳制在较负区域, 导致某些过渡金属元素处于活化态, 进而发生电化学氧化释放出电化学能量.

**关键词:** 二硼化物; 负极材料; 多电子反应; 高容量; 电化学活化

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

至今, 碱性  $\text{Zn-MnO}_2$  电池锌电极的利用率已接近其理论容量<sup>[1,2]</sup>, 进一步提高其比能量密度已十分有限. 从热力学考虑<sup>[3,4]</sup>, 许多过渡金属 (如 V、Ti、Mn、Fe 等) 和非金属 (如 B、C、Si 等) 元素均可作为高容量化学电源负极材料. 然而, 由于这些物质在水溶液中不稳定或者表面钝化而不能实现预期的电化学反应.

近年来, 作者发现许多过渡金属硼化物和硅化物具有一定的电化学活性. 从能量转化的角度看, 这类物质可作为水溶液化学电源体系负极材料而产生超常的电化学容量. 本文报道了金属二硼化物 ( $\text{VB}_2$ 、 $\text{TB}_2$ ) 的实验结果, 给出利用这类化合物多电子反应特性, 成倍提高负极容量的例证.

## 1 实验

### 1.1 硼化物负极制备

将 85% (by mass, 下同) 的负极活性材料 ( $\text{VB}_2$  或  $\text{TB}_2$ , Aldrich, 325 目) 与 8% 的乙炔黑和 7% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 黏结剂混合后滚压成膜, 以泡沫镍为集流体轧制成膜电极.

### 1.2 电化学实验

循环伏安扫描采用三电极体系, 工作电极为面积  $9 \text{ mm}^2$  的上述膜电极, 对电极为空气电极, 电解液为 30% KOH 水溶液, 参比电极为同溶液的  $\text{Hg}/$

$\text{HgO}$  电极. 放电实验以空气电极为正极, 硼化物电极为负极, 电解液为 30% KOH 水溶液.

### 1.3 空气电极制备

参照文献 [5], 空气电极由催化层和气体扩散层构成. 催化层由 20% battery 的  $\text{MnO}_2$  催化剂, 65% battery 的石墨和 15% battery 的 PTFE 滚轧成 0.1 mm 的膜. 气体扩散层由 60% battery 的乙炔黑和 40% (以上均为质量比) battery 的 PTFE 混合滚轧成 0.5 mm 的膜. 将泡沫镍集流体置于催化膜和气体扩散膜之间于  $80 \text{ kg/cm}^2$  压力下复合成 0.3 mm 厚的膜电极. 最后将膜电极在空气气氛中 270 °C 下焙烧 30 min 即成.

### 1.4 放电产物分析

用化学定性和分光光度定量方法测定电池放电后溶液的产物, 分述如下: 1)  $\text{TB}_2$  放电后生成的  $\text{TiO}_3^{2-}$  由酸性条件下与 3% battery 反应生成黄色产物定性鉴定, 再以分光光度法作定量分析. 仪器: 721 分光光度计 (上海分析仪器厂). 2)  $\text{VB}_2$  放电后生成的  $\text{VO}_4^{3-}$  在酸性条件下经与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成红棕色产物确认, 再用分光光度法定量测定, 另一产物  $\text{BO}_3^{3-}$  用胭脂红酸在浓硫酸环境下与其反应生成蓝色物质作定量和定性分析. 实验方法同文献 [6]. 此外, 各反应产物还通过诱导耦合等离子光谱 (ICP, JY38S 型) 作定量分析.

### 2 结果与讨论

图 1 为  $TiB_2$  和  $VB_2$  电极在 30% KOH 溶液中的循环伏安曲线. 图中, 两 CV 曲线都显示出很强的阳极氧化峰, 说明该两化合物均具有相当的电化学氧化活性. 根据图上峰面积的积分计算可得出  $TiB_2$  的氧化电量为 2 200 mAh/g, 接近于  $6e^-$  的氧化反应容量 (2 312 mAh/g); 而  $VB_2$  的氧化电量为 4 100 mAh/g, 接近于  $11e^-$  的氧化反应容量 (4 080 mAh/g).

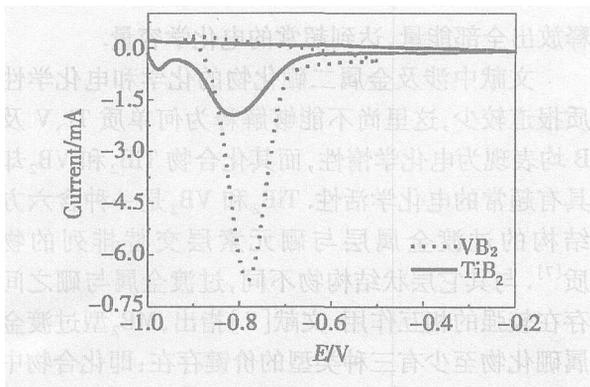


图 1  $VB_2$  电极 (2.6 mg) 和  $TiB_2$  (2.1 mg) 电极在 30% KOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of  $TiB_2$  (2.6 mg) and  $VB_2$  (2.1 mg) electrodes in a 30% KOH solution sweep rate: 0.05 mV/s

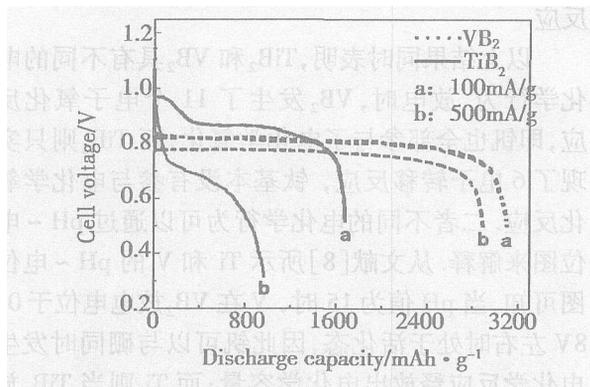


图 2  $VB_2$  电极 (点线) 和  $TiB_2$  电极 (实线) 电极在 30% KOH 溶液中的恒流放电曲线

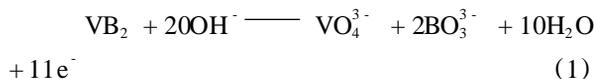
Fig 2 Discharge curves of  $VB_2$  (dotted lines) and  $TiB_2$  (solid lines) electrodes in a 30% KOH solution at constant current of 100 mA/g (a) and 500 mA/g (b) the voltage profiles were recorded as  $E$  (air cathode) ~  $E$  (metal boride)

图 2 示出以  $VB_2$  和  $TiB_2$  作负极的空气电池恒流放电曲线. 如图可见,  $VB_2$  在 100 mA/g 和 500 mA/g 电流下的放电容量分别为 3 100 和 2 800 mAh/g 放电容量是 Zn 电极理论容量 (820 mAh/g) 的 3~4 倍, 或为同一电流密度下 Zn 电极实际放电容量的 5 倍以上. 这是目前所知的活性电极材料放电容量最高的体系. 对  $TiB_2$ , 则在 100 mA/g 和 500 mA/g 的电流下, 其放电容量也分别超过 1 500 mAh/g 及接近 1 000 mAh/g 同样远远超过 Zn 电极的理论容量.

此外, 大于上述二硼化物负极材料的放电电位比锌电极低 0.3 V 左右. 由此可见, 该硼化物材料具有明显优于锌电极的电化学比容量.

图 3 和图 4 分别为  $VB_2$  负极和  $TiB_2$  负极放电前后的 X 射线衍射图谱. 如图, 两种电极经放电后, 其原有的衍射峰几乎全部衰减消失, 并且没有新的衍射峰生成. 此现象表明  $VB_2$  乃至  $TiB_2$  电极于放电后所生成的产物已全部溶解于电解液中或者是生成的产物以无定形态存在. 故而, 不再显示出相应的衍射峰.

实验表明,  $VB_2$  放电后的产物主要以  $VO_4^{3-}$  和  $BO_3^{3-}$  形式存在. 表 1 列出上述两种电极放电后电解液的定量分析结果, 对  $VB_2$  的放电产物  $BO_3^{3-}$  和  $VO_4^{3-}$ , 在化学计量上符合  $11e^-$  电子转移反应, 与慢扫描循环伏安曲线电量积分结果吻合. 据此即可认为, 在碱性溶液中  $VB_2$  负极的电化学反应如下:



然而, 有关  $TiB_2$  的放电反应机理却很难解释. 即如图 2 所见,  $TiB_2$  的放电曲线出现两个放电平台. 其中, 第 1 个小平台的放电容量仅约总容量的 1/10, 况且, 与此平台相关的反应机理至今尚不清楚. 另从表 1 可知, 放电时只有极少一部分的 4 价钛溶解于电解液中, 大部分钛仍留在电极之上. X 射线分析表明,  $TiB_2$  电极在放电后并没有新相生成 (图 4). ICP 定量分析发现,  $TiB_2$  放电后溶液中  $BO_3^{3-}$  含量与发生 6 电子转移反应一致, 说明硼元素已全部氧化. 基于以上结果, 作者认为  $TiB_2$  电极放电过程主要是硼的电化学溶解, 而钛则以无定形态保留在电极上. 电极反应设想如下:

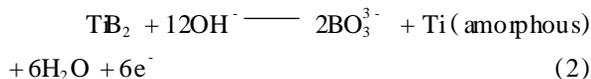


表 1 VB<sub>2</sub> 电极和 TB<sub>2</sub> 电极的实验放电容量与通过电解液中 VO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 和 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 生成量测定计算的容量比较  
 Tab 1 Comparison of the experimental discharged capacities of the VB<sub>2</sub> and TB<sub>2</sub> electrode with the capacity values calculated from the amounts of VO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> and BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> ions found in electrolyte

C <sub>exp</sub> /mAh	Discharge product in electrolyte (amount/theoretical capacity)			C <sub>cal</sub> /mAh
	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Ti <sup>4+</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
	/mg · (mAh) <sup>-1</sup>	/mg · (mAh) <sup>-1</sup>	/mg · (mAh) <sup>-1</sup>	
TB <sub>2</sub>	112.9	72.8/99.5	4.9/10.9	110.4
VB <sub>2</sub>	291.7	173.2/236.8	—	418.9

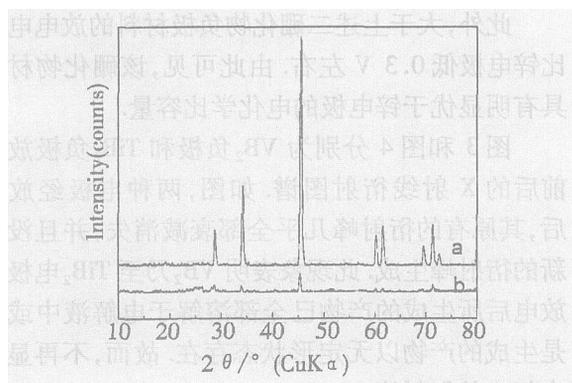


图 3 VB<sub>2</sub> 电极放电前后的 X 射线衍射图谱  
 Fig 3 XRD patterns of VB<sub>2</sub> anodes: a) before discharge and b) after completely discharged to 0.5 V (vs air electrode)

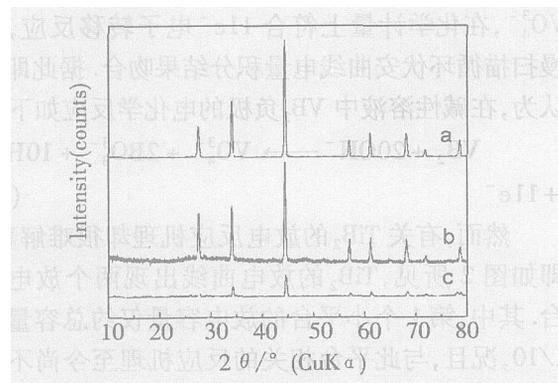


图 4 TB<sub>2</sub> 电极的 X 射线衍射图谱  
 Fig 4 XRD patterns of TB<sub>2</sub> anode: a) before discharge, b) after discharge to the stage corresponding to the completion of first potential step, and c) after complete discharge to 0.5 V (vs air electrode)

以上表明,虽然单质硼本身是完全电化学惰性的,在碱液中几乎不能发生电化学氧化反应。但在 VB<sub>2</sub> 和 TB<sub>2</sub> 电极中, B 元素却能发生电化学氧化并释放出全部能量,达到超常的电化学容量。

文献中涉及金属二硼化物的化学和电化学性质报道较少,这里尚不能够解释为何单质 Ti、V 及 B 均表现为电化学惰性,而其化合物 TB<sub>2</sub> 和 VB<sub>2</sub> 却具有超常的电化学活性。TB<sub>2</sub> 和 VB<sub>2</sub> 是一种含六方结构的过渡金属层与硼元素层交替排列的物质<sup>[7]</sup>。与其它层状结构物不同,过渡金属与硼之间存在较强的相互作用。文献 [7] 指出, MB<sub>2</sub> 型过渡金属硼化物至少有三种类型的价键存在:即化合物中过渡金属之间主要以金属键键合,过渡金属与硼元素之间以有限离子键键合,而硼元素之间则以共价键键合。由于过渡金属与硼原子之间、以及硼原子与硼原子之间的键合力弱于单质硼中硼原子间 sp<sup>2</sup> 杂化轨道之间的结合力,从而使硼的化学稳定性减弱,即硼原子容易失去电子而实现电化学氧化反应。

以上结果同时表明, TB<sub>2</sub> 和 VB<sub>2</sub> 具有不同的电化学行为。放电时, VB<sub>2</sub> 发生了 11 个电子氧化反应,即钒也全部参与了电化学氧化,而 TB<sub>2</sub> 则只实现了 6 电子转移反应,钛基本没有参与电化学氧化反应。二者不同的电化学行为可以通过 pH ~ 电位图来解释。从文献 [8] 所示 Ti 和 V 的 pH ~ 电位图可知,当 pH 值为 15 时, V 在 VB<sub>2</sub> 放电电位位于 0.8 V 左右时处于活化态,因此钒可以与硼同时发生电化学反应释放出电化学容量;而 Ti 则当 TB<sub>2</sub> 放电电位为 0.85 V 时处于钝化态,所以不能够进行电化学氧化。

### 3 结 论

在 100 mA/g 的恒流放电条件下,二硼化钒和二硼化钛分别释放出 3 100 mAh/g 和 1 600 mAh/g 的超常容量。这一实验现象可归结为:以上两化合物于放电过程中分别实现了 11 电子和 6 电子的电氧化反应。而引起惰性过渡金属和硼元素电化学活化原因的初步解释是:高度电负性的硼元素与过渡

金属形成合金后,硼元素的化学稳定性降低,有利于电化学氧化反应.硼元素的电化学活化使电极电势钳制在较负区域,导致某些过渡金属元素处于活化态,因此可同时发生电化学氧化并释放出超常电化学容量.

### 参考文献 (References):

- [1] Dell R M. Batteries: fifty years of materials development[J]. Solid State Ionics, 2000, 134: 140 ~ 144.
- [2] Yang C C, Lin S J. Improvement of high-rate capability of alkaline Zn MnO<sub>2</sub> battery [J]. J. Power Sources, 2002, 112, 174 ~ 183.
- [3] Latimer W M. The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Edition [M]. New York: Prentice Hall, 1952.
- [4] Bard A J, Parsons R, Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solutions [M]. New York: Marcel Dekker, 1985.
- [5] Muller S, Striebel K, Haas O. La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>: A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrode [J]. Electrochim. Acta, 1994, 39: 1 661.
- [6] Fuman N H. Standard Methods of Chemical Analysis, Vol 1, Six Edition [M]. New Jersey: D. Van Nostrand Company Inc., Princeton, 1962. Chap. 48 and Chap. 51.
- [7] Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, et al. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AB<sub>2</sub>-type transition-metal diborides [J]. Physical Review B., 2001, 63: 045 115.
- [8] Pourbaix M, Zoubov N D, Muiylder J V. Atlas d'Equilibres Electrochimiques[M]. Paris: Gauthier-villars & C., 1963. 219, 243.

## A Study of Metal Borides as High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries

WANG Ya-dong, AIXin-ping, YANG Han-xi\*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The transition metal borides VB<sub>2</sub> and TB<sub>2</sub> were tested as high capacity anode materials and their electrochemical behaviors were studied by cyclic voltammetry and discharge measurements. The experimental results indicated that transition metal borides VB<sub>2</sub> and TB<sub>2</sub> electrodes can deliver exceptionally high discharge capacity of over 3100 mA·h/g and 1 600 mA·h/g respectively, corresponding to 11- and 6-electron oxidation reaction, although their parent elements V, Ti and boron, are almost completely electrochemically inert. The different electrochemical activities were probably due to the electrochemical activation of boron, which clamp the potential to passivation for Ti and activity for V.

**Key words:** Diborides, Anode materials, Multi-electron reaction, Alkaline batteries