

2009-02-28

Electrooxidation Behaviors of TiB₂ as High Capacity Anodic Material in Neutral Aqueous Electrolytes

Ya-dong WANG

Xian-yong GUANG

Zhi-xin WANG

Xin-ping AI

Han-xi YANG

Recommended Citation

Ya-dong WANG, Xian-yong GUANG, Zhi-xin WANG, Xin-ping AI, Han-xi YANG. Electrooxidation Behaviors of TiB₂ as High Capacity Anodic Material in Neutral Aqueous Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009, 15(1): 30-33.

DOI: 10.61558/2993-074X.1949

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/8>

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.

文章编号: 1006-3471(2009)01-0030-04

中性水溶液高容量 TiB_2 负极的电氧化反应王雅东^{1*}, 光先勇², 王智鑫², 艾新平², 杨汉西²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文报道了 TiB_2 作为阳极材料在中性水溶液中的电化学行为. 结果表明 TiB_2 在 KF 水溶液中释放出超高电化学容量: 在电流密度为 50 mA/g 时, 容量可以达到 1300 mAh/g 超过目前报道的所有金属电极的容量. 在放电过程中, 二硼化钛中的硼发生电化学氧化反应生成硼氟酸根, 而其中的钛则形成金属单质. 因此二硼化钛可以作为一种阳极材料构建高比容量中性化学电源体系.

关键词: 金属硼化物; 中性水溶液; 阳极材料; 电氧化; 水溶液电池体系

中图分类号: O646

文献标识码: A

目前的水溶液电池主要是酸性、碱性两种电解液体系. 酸性电解液电池以 Pb 酸体系为代表, 广泛用于固定式电源. 碱性电池近几十年得到飞速发展, NiMH、NiCd、Zn/MnO₂ 等体系广泛进入移动式电子领域. 与此同时, 中性电解质电池由于能量输出的差距而使它的市场份额急剧下降.

虽然以酸、碱作电解质的水溶液电池体系有许多优点, 但由于存在极强的腐蚀性, 一旦发生漏液就会使配置的仪器受到严重损害. 因此, 探索具有弱腐蚀性的中性电解液电池体系是一项重要的研究课题.

新近, 作者研究了以金属硼化物作为负极材料在 KOH 水溶液中的电化学行为. 发现 TiB_2 、 VB_2 、非晶态 Co-B 和 Fe-B 合金可以发生多电子反应, 释放出超高的电化学比容量, 表现出优良的电化学性能^[1-2]. 本文进一步报道了 TiB_2 负极在 KF 电解液中电化学性能研究的初步结果.

1 实验

二硼化钛电极制备: 将 85% (by mass) 的 TiB_2 与 8% 的乙炔黑和 7% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 粘结剂混合后滚压成膜, 以泡沫镍为集流体轧制成膜电极.

循环伏安和模拟电池测试: 三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (0.242 V, vs SHE), 电解液为 2 mol/L 的 KF 水溶液, 电解池与参比电极之间由液膜盐桥连接. 循环伏安测试的工作电极为粉末微电极, 电极制备同文献 [3]. 将 325 目的 TiB_2 粉末直接填充于粉末微电极铂丝末端的空腔中, 铂丝直径为 100 μm , 扫描速率为 1 mV/s.

模拟电池的负极为 TiB_2 膜电极, 空气电极为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 空气电极制备参照文献 [4].

电极充放电前后固相成分的结构分析: 以做对比的硼化物电极, 放电前不经任何处理程序直接由 X 射线衍射分析其表面物相. 经过放电反应的电极极片从电解液中取出后经蒸馏水反复清洗浸泡 6~8 次, 后经丙酮浸泡 0.5 h, 冷风吹干后进行 X 射线衍射分析.

实验用的 X 射线衍射仪为 SHIMADZU Lab XRD-6000, 测试条件: Cu 靶 $K\alpha$, 加速电压 30 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 4°/min.

硼化物放电后电解液的基本成分由电感耦合等离子体发射光谱测定. 谱仪为 Optima4300DV (美国 Perkinelmer 公司), 冷却气为 15 L/min, 雾化气为

0.8 L/m in

2 结果与讨论

2.1 二硼化钛的电化学行为

图 1 为二硼化钛电极在 2mol/L KF 水溶液中的循环伏安曲线. 可以看出, 二硼化钛电极在 -0.8 V 左右开始发生电化学氧化, 显示清晰的阳极氧化电流峰, 并于 -0.4 V 左右达到峰值电位, 表明二硼化钛电极在水溶液中具有明显的电化学活性. 而在相同的实验条件下, 单质硼和钛则表现出电化学惰性, 完全不能提供阳极反应电流.

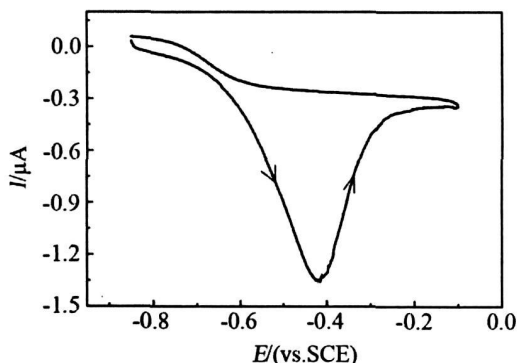


图 1 TiB₂ 电极在 2mol/L KF 水溶液中的循环伏安扫描曲线

Fig 1 A typical CV curve of the TiB₂ electrode in 2mol/L KF solution scan rate: 1mV/s

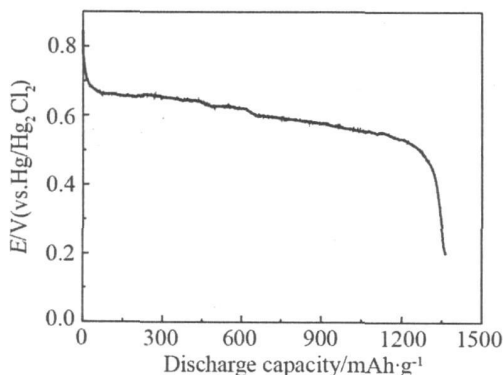


图 2 TiB₂ 电极在 2mol/L KF 水溶液中的放电曲线
放电速率 50 mA/g

Fig 2 Discharge curve of the TiB₂ electrode in 2mol/L KF solution at constant current of 50mA/g the voltage profile was recorded as E(SCE) - E(TiB₂ anode)

中的恒流放电曲线. 如图可见, 即使在较高的放电电流速率 (50 mA/g) 下, TiB₂ 电极的放电容量仍可达到 1300 mAh/g 以上. 这一容量数据远高于碱性溶液中锌电极或酸性溶液中铅电极的电化学容量. 从放电曲线来看, TiB₂ 电极显示出平稳的电压输出平台, 可预料有良好的电池应用前景.

2.2 二硼化钛的放电机理

纯钛金属在 KF 溶液中不发生电化学反应, 其主要原因是钛的钝化. 而硼元素由于它的低导电性和常温下的化学惰性被看作是准化学惰性物质. 然而上述实验结果表明, 当硼和钛形成化合物后, 则在 KF 溶液中表现出完全不同的电化学性质, 既能发生电化学反应还可释放出超常的电化学容量. 据此, 本文即就二硼化钛的电化学行为进行研究.

依据钛的 pH~电位图 (图 3) 可以看出, 当 pH 值为 4, 电位正于 -0.8 V 时, 钛都处于钝化状态. 实验表明二硼化钛电极的开路电压为 -0.85 V (vs Hg/Hg₂Cl₂), 相对于标准氢电极的电势则为 -0.61 V, 此时钛必然也处于钝化状态. 因此可认为, 二硼化钛在 2 mol/L 的氯化钾水溶液中的放电, 是二硼化钛的硼或者主要是硼发生了电氧化反应引起的.

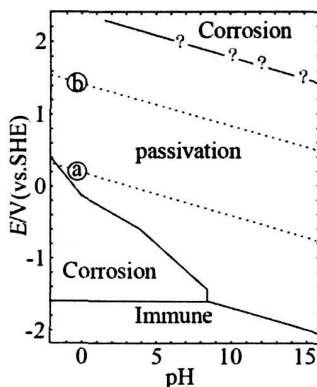


图 3 钛的 pH~电位图^[5]

Fig 3 Potential pH diagram for Ti schematically reconstructed from data shown in Ref 5

图 4 给出了二硼化钛电极放电前后的 X 射线衍射图谱. 可以看出, 二硼化钛经放电反应后, 除了原有的衍射峰发生大幅衰减外, 还出现新的衍射峰. 对照标准 XRD 衍射数据, 可知该新生成的衍射峰与 KBF₄ 的特征衍射峰相对应^[6]. 由此推断在二

图 2 为二硼化钛电极在 2 mol/L 的 KF 水溶液

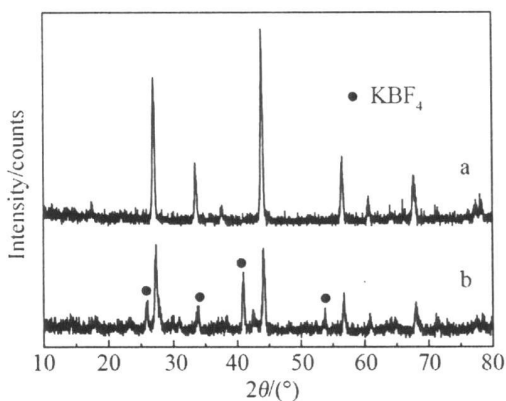


图 4 TiB₂ 电极的 X 射线衍射图谱 a 放电前; b 在 2 mol/L 的 KF 中完全放电至 0.2V 后

Fig. 4 XRD patterns of TiB₂ anodes
a before discharge b in 2 mol/L KF after completely discharged to 0.2V vs air electrode

硼化钛于氟化钾水溶液放电过程中, 硼被氧化并与氟离子络合生成了硼氟酸根. 从硼的化学性质可知, 硼能与氟生成氟硼酸根络离子这是一个热力学允许的过程. 此外, 实验表明放电之后, 位于 2θ 约 27° 处的衍射峰之相对强度与未放电的二硼化钛粉末相比有所增强, 由于二氧化钛大体也会在这一角度显示衍射峰, 所以很难判断这一衍射峰是在电极制备过程中氧化生成的二氧化钛, 还是电极在溶液中因表面钝化而产生的二氧化钛引起的.

此外, 引人注目的是, 以氟化钾作为电解质溶液体系可由二硼化钛的电化学氧化制备氟硼酸钾. 氟硼酸盐是一种高溶解度的复盐, 在有机电化学中应用广泛, 但它的制备困难, 价格高昂而使应用受限. 因此, 本文研究结果也可能为这一类盐的制备提供有效方法.

表 1 给出二硼化钛电极在 2 mol/L 的氟化钾水溶液中放电后电解液的产物分析. 如表可见, 单从放电产物计算的容量仅为实际放电容量的 68%, 原因是放电生成的产物部分保留在电极上. 参照以上 X 射线衍射分析, 残留在电极上的固相产物就是硼氟酸钾.

据上, 作者认为二硼化钛电极在氟化钾水溶液中发生的电化学氧化反应可表示如下:

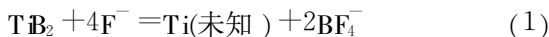


表 1 TiB₂ 电极放电产物分析

Tab 1 Analysis of the discharged products for TiB₂ electrode in 2 mol/L KF aqueous solution

Discharge product in electrolyte (amount/theoretical capacity)			
C _{exp} /mAh	B(mg/mAh)	Ti(mg/mAh)	C _{cal} /mAh
74.3	6.7/49.8	0.4/0.9	50.7

C_{exp} denotes the discharge capacity measured from experimental cell C_{cal} denotes the sum of theoretical capacity calculated from the amount of 3-valence boron and 4-valence titanium found in electrolyte

3 结 论

通常二硼化钛在中性溶液中放电时, 金属元素都处于钝化区, 不能发生电化学氧化反应. 但 TiB₂ 在 KF 水溶液中却具有超常的电化学活性, 作为负极其电化学氧化反应可释放出 1300 mAh/g 以上的电化学容量. 由于硼与氟离子的强烈络合作用, 硼化物电极可以在含氟离子的电解质溶液中电化学氧化生成硼氟酸根, 从而表现出高放电性能.

参考文献 (References):

[1] Yang H X, Wang Y D, Ai X P, et al Metal borides competitive high capacity anode materials for aqueous primary batteries [J]. Electrochem Solid State Lett 2004, 7(7): A212-A215.

[2] Wang Y D, Ai X P, Cao Y L, et al Exceptional electrochemical activities of amorphous Fe-B and Co-B alloy powders as high capacity anode materials [J]. Electrochem Commun 2004, 6: 780-784.

[3] Cha C S, Li C M, Yang H X, et al Powder microelectrodes [J]. J Electroanal Chem 1994, 368: 47-54.

[4] Muller S, Striebel K, Haas O. La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃: A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes [J]. Electrochim Acta 1994, 39: 1661-1668.

[5] Pourbaix M. Atlas d'Equilibres electrochimiques [M]. Paris: Gauthier-Villars 1963. 219, 243.

[6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards 03-0333.

Electrooxidation Behaviors of TiB_2 as High Capacity Anodic Material in Neutral Aqueous Electrolytes

WANG Ya-dong^{1*}, GUANG Xian-yong², WANG Zhi-xin², AIXin-ping², YANG Han-xi²

(1. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. College of Chemistry and Molecular Sciences

Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Titanium diborides were investigated as an anodic material for neutral aqueous batteries. It is revealed that this material shows superiorly high electrochemical activities in the neutral electrolytes. The discharge capacities observed for TiB_2 reached 1300 mAh/g at the constant current density of 50 mA/g, exceeding all the metal electrodes reported so far. The electrooxidation of this compound was found to proceed via the electrochemical dissolution of boron to form borofluoride, while titanium remained unchanged at the electrode. These results suggest a possible use of the boride compounds as a new material for constructing neutral aqueous batteries with high electrochemical capacity and rate capability.

Key words: metal borides; anodic materials; aqueous batteries; neutral electrolytes; electrooxidation