

2010-08-28

Multi-electron Redox Materials for High Energy Density Electrodes

Xin-ping AI

Han-xi YANG

Recommended Citation

Xin-ping AI, Han-xi YANG. Multi-electron Redox Materials for High Energy Density Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(3): Article 5.

DOI: 10.61558/2993-074X.3351

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss3/5>

This Review 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.

高比能电池新材料与安全性新技术研究进展

II. 基于多电子反应的高能量密度电极材料

艾新平, 杨汉西*

(湖北省化学电源材料与技术重点实验室, 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 正在崛起的新能源技术为化学电源的发展提供了巨大机遇,同时也提出了巨大的技术挑战:即在现有基础上大幅度提升能量和功率密度,以满足各个层次高效储电的要求.利用多电子反应电池体系是成倍提高化学电源能量密度的有效途径.本文以作者所在课题组的研究工作为主,简要介绍了几类典型的多电子电极反应,包括金属硼化物多电子氧化反应、合金储锂反应、高价金属化合物结构转化反应等,以及这些反应体系用于构建高能量密度电池的关键问题,并试图分析解决这些问题的可能技术途径.

关键词: 多电子反应; 高能量密度电池; 储锂合金; 电化学转化反应

中图分类号: O646.21; TM911

文献标识码: A

1 引言

建立高效、清洁、可再生的新能源结构是人类社会可持续发展面临的首要问题.在新能源技术的各个层面中,化学电源均具有特殊的重要地位.无论是大型储能电站,移动式交通还是各种便携式电子产品,均需要先进的电化学能源技术支持.应当说,正在发生的新能源技术革命不仅为化学电源发展提供了机遇,同时也提出了巨大的技术挑战.

过去十多年来,电化学与材料化学家们积极应对化学电源的发展需求,在二次电池的研究上取得了突破性进展,基于质子和锂离子嵌入反应的金属氢化物电池和锂离子电池相继问世,比能量分别达到 $70 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $150 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,功率密度更是达到 $1500 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上.特别是最近出现的“软包装”锂离子电池,比能量可达 $220 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,甚至比“高能量”碱性锌锰一次电池的比能量还要高出一倍.

尽管成就巨大,但是化学电源的发展水平与日益增长的社会需求相比仍存在不小的差距.即使目前较先进的锂离子电池,能量密度也难以达到纯电动汽车的要求.更何况各式各样不断涌现

的先进便携式信息产品,其多功能化不断地对电池能量密度提出更高的要求.面对大规模储电的急迫需求,电化学储能技术至今尚还拿不出令人鼓舞的方案.如何构建更高能量、更强动力的化学电源新体系,无疑是目前电化学研究的最重要课题之一.

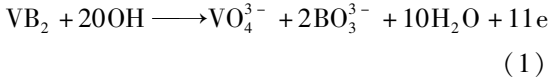
近年来,武汉大学电化学学科开展了高能量密度电池体系的探索,特别是基于多电子反应电池材料的应用基础研究.本文简要介绍有关这一研究方向的主要工作.

2 金属硼化物的多电子氧化反应

锌-二氧化锰体系自问世以来一直是“一枝独秀”,目前仍占据一次电池市场的主要份额.但从能量密度,或是功率密度来看,锌-锰体系现今已无法与锂离子二次电池相提并论.即使所谓的“高能量”碱性锌-锰电池,实际能量密度不过 $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,几乎只有先进锂离子电池的一半.为解决一次电池体系长期停滞不前的问题,近年来人们开展了多电子反应电极材料的探索,试图大幅提升电池的能量密度.

S. Licht 等^[1]于1999年报道了高铁类正极化合物(M_2FeO_4),利用“ $\text{Fe}^{+6} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ ”的3电子反应

实现了 $\geq 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量 (如 Li_2FeO_4), 远高于 MnO_2 正极单电子反应的理论容量 ($308 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。作者的研究表明^[2], 一些曾被认为是表面钝化的金属 (如 V、Ti、Sn 等) 与电化学惰性的硼元素一旦形成化合物, 电负性的元素硼使过渡金属表面去钝化, 而金属的电子反馈又使硼元素发生电化学活化, 两者间的相互作用激活这类化合物的多电子反应, 释放出超常的电化学容量。以 VB_2 为例, 这类化合物的电化学氧化反应为:



实验测量的 VB_2 放电容量为 $3300 \sim 3800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近其 11 个电子氧化的理论容量 ($4060 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[2,3]。与传统的高容量锌阳极 (2 电子反应, 理论容量 $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, VB_2 的放电容量提高 3 倍以上, 且能够以 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流放电。实验发现, 除了 VB_2 外, 许多晶态和非晶态的金属硼化物都表现出类似的多电子反应性质^[4,5]。最近, 有报道采用上述硼化物与高铁类多电子反应正极构建了“硼-铁”与“ VB_2 -空气”电池, 并指出后者的储能容量甚至高于汽油、氢-氧体系^[6]。除了作为一次电池高容量负极材料, 作者的研究也表明, 一些金属硼化物、磷化物还具有可逆的电化学储氢性能, 表现出作为高容量二次电池负极材料的前景^[7,8]。

其实, 从热力学上考虑, 许多过渡金属的硼化物、磷化物、碳化物等均具有较负的电极电势和实现多电子氧化的潜力, 应可作为高容量电池负极材料。由于这类化合物的电化学性质知之甚少, 长期以来被排除在电化学研究视野之外。应当说, 深入探索研究这类化合物, 便不难为发展高能量密度电极材料提出新方向。

3 高含氢化合物阳极材料

高密度储氢是燃料电池商业化发展面临的主要问题之一。迄今为止, 物理方法 (高压容器、碳吸附等) 与金属氢化物的质量储氢密度仅约为 2%, 远低于 6.5% 左右的应用要求。因此, 采用高含氢化合物作为燃料电池替代阳极材料成为近年来应用发展的研究热点。

硼氢化物是一类具有很高含氢量 (如, NaBH_4 : 10.8%; BH_3NH_3 : 19.6%, by mass, 下同) 的固体化合物。如能实现这类化合物的直接多电子电化学氧化, 就可以摆脱储氢的难题, 建立简单高效的燃

料电池体系。作者在研究中发现, 采用 Au、Ag 及其合金为阳极催化剂, 可以实现硼氢根的直接 8-电子氧化; 配之以金属氧化物为氧阴极催化剂, 不仅可解决硼氢化物穿透问题, 又避免了使用昂贵的离子交换膜。以此构成的直接硼氢化物燃料电池具有简单、低成本优势, 硼氢化物燃料的利用率可高达 90% 以上^[9]。

硼氮烷 (BH_3NH_3) 是这类代氢阳极燃料的另一实例。在所有已知配位氢化物中, 硼氮烷具有最高的含氢量 (19.6%), 室温下是一种稳定、无毒、可溶性的白色晶体, 是一种理想的代氢燃料。理论上, 硼氮烷可以发生 6-电子电氧化 ($\text{BH}_3\text{NH}_3 + 7\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + \text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$), 给出高达 $5206 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电能。作者的实验表明, 如果采用银或银合金为阳极催化剂, 硼氮烷能够释放约 $2000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量^[10]。造成这一电化学利用率偏低的主要原因在于, Ag 催化电极上硼氮烷的化学水解仍不能完全抑制。图 1 给出了一些典型硼化物的放电曲线。可以看出, 这几种硼化物都能实现直接的多电子氧化, 释放出 $> 2000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量。如果能够高效地利用自然能 (光热、光电等) 或电化学方法使其反应产物 (硼酸盐) 再生, 就可利用这类电池体系构建可循环使用的清洁高效发电系统, 为新能源技术提供新的选择。有关这方面的研究正在积极探索之中^[11]。

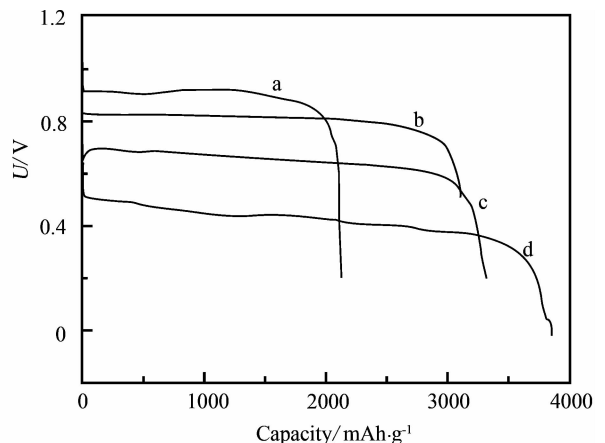


图 1 几种硼化物作为负极的空气电池放电曲线
a. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BH}_3\text{NH}_3$, b. VB_2 , c. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4/\text{AgNi}$ 催化电极, d. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4/\text{Au}$ 催化电极

Fig. 1 Discharge curves of typical borides in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ a. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BH}_3\text{NH}_3$, b. VB_2 , c. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4/\text{AgNi}$ anode, d. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4/\text{Au}$ anode

4 基于多电子反应的储锂合金负极

目前商品化的锂离子电池大多采用碳材料为负极,这一负极体系的主要问题在于理论储锂容量有限($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)以及嵌锂电势($0.02 \sim 0.2 \text{ V, vs. Li}^+/\text{Li}$)与锂的沉积电势非常相近,二者稍遇极化便容易引起金属锂析出,给电池带来安全性隐患.采用更高容量和较为安全嵌锂电势的材料替代碳成为近10年来锂离子电池技术发展的研究热点.

硅、锡类储锂金属具有 >4 电子的可逆储锂能力(如, $\text{Si} + 4.4 \text{ Li} \rightleftharpoons \text{Li}_{4.4}\text{Si}$, $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),且嵌锂电势处于安全合适的电势区间($0.2 \sim 0.5 \text{ V, vs. Li}^+/\text{Li}$),应当是十分理想的储锂负极材料.然而,由于这类材料在嵌锂反应过程会发生强烈的体积变化,导致材料粉化、失活而循环性能不稳定,这类材料的应用问题仍处在艰难的研究之中.

利用合金化、纳米化、非晶化是缓冲体积和应力变化,改善这类储锂合金循环性能的常用方法.以硅为例,作者课题组合成了一种夹层纳米球的结构,将硅夹在刚性硬核与表面碳层之间.这类复合材料利用刚性纳米内核固定活性硅层的形态,包覆碳层缓冲了应力变化并保证颗粒间导电接触.图2给出了这种夹心复合物纳米粒子的充放电曲线.初步结果表明,这类材料具有稳定的充放电性能,循环100周时可逆容量基本不衰减,稳定在 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上.

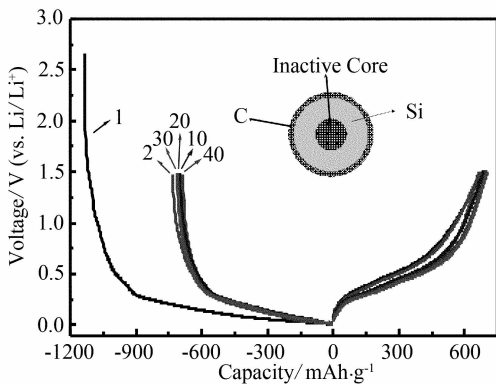


图2 夹心硅纳米球的充放电曲线

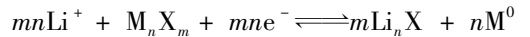
Fig. 2 Charge/discharge curves of a sandwiched $\text{SiC}@\text{Si}@\text{C}$ nanocomposite at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ charge/discharge current; $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

最近,各种各样的纳米结构形态纷纷用于储锂金属负极材料的制备,其中许多类型的材料结构表现出 $>1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的储锂容量和良好的循环性能.可以预期,借助纳米尺寸、合金化与合适的结构形态可能最终解决储锂合金的稳定性问题,创造出新一代高容量储锂负极体系.

5 结构可逆转化的多电子反应正极材料

经过近十几年的广泛挖掘,多种多样的金属氧化物嵌入化合物被尝试用作锂离子电池正极.然而,这些所谓的“高容量”正极化合物在容量密度上并不比传统水溶液二次电池正极体系(氧化亚镍、二氧化锰等)的更高.造成嵌入化合物容量不高的主要原因在于:为了保持主体晶格的结构稳定性,嵌入反应一般只允许在一定数量(每单位氧化物式量 $\leq 1 \text{ Li}^+$)的范围内使锂离子可逆嵌脱.或者说,嵌入氧化物正极高价金属离子的平均价态变化超过1个单位就会引起结构坍塌.

为摆脱这一限制,人们自然地将研究目光投向金属离子的多价态变化,利用结构可逆转换的高价金属化合物,以期获得具有多电子反应的高容量正极材料.事实上,一些高价金属氧化物、氟化物、硫化物等显示出可逆结构转化反应^[12]:



此处 $\text{M} = \text{Fe}^{+3}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{etc.}$, $\text{X} = \text{F}^-, \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{etc.}$ 利用这类反应实现高容量电化学储能,首先必须解决结构转化反应的电化学利用率和反应动力学速率.由于这类反应过程涉及到多种固相结构的重组与转变,实际可使用的宏观尺度材料很难满足电池的应用要求.

如果将反应粒子的尺寸降低到几个纳米甚至更小,那么在原子或纳米尺度范畴内,固相结构转化反应就有可能更容易实现,甚至表现出良好的动力学性质.为证明这一推论,作者采用化学沉淀法合成了多种粒径约 10 nm 的金属氟化物和氯化物纳米复合材料,研究了这类材料的电化学反应性质.图3给出 FeF_3/C 和 AgCl/C 复合材料的充放电性能.可以看出,在中等电流密度下($100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), FeF_3 实现了可逆的电化学转化反应($\text{FeF}_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 3\text{LiF}$),释放出全部的3-电子氧化还原容量($712 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).虽然部分容量出现在较低的电压平台($2 \sim 1.5 \text{ V}$),但在高电压平

台区 (≥ 2.5 V), 其可逆容量也接近 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 远超过同类嵌入化合物 (如 LiFePO_4 , $\sim 160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的最大储锂容量. 实验还发现, 纳米 FeF_3 的电化学转化反应可以快速进行, 能够以 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高功率充放电. 同样, AgCl/C 也表现出可逆的电化学转化性质 ($\text{AgCl} + \text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{LiCl}$), 充放电容量接近其理论值 ($187 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 作者的实验也表明, 固定在碳纳米孔中的许多高价金属氯化物 (如, FeCl_3 , CuCl_2 等) 同样表现出可逆的多电子转化反应性质.

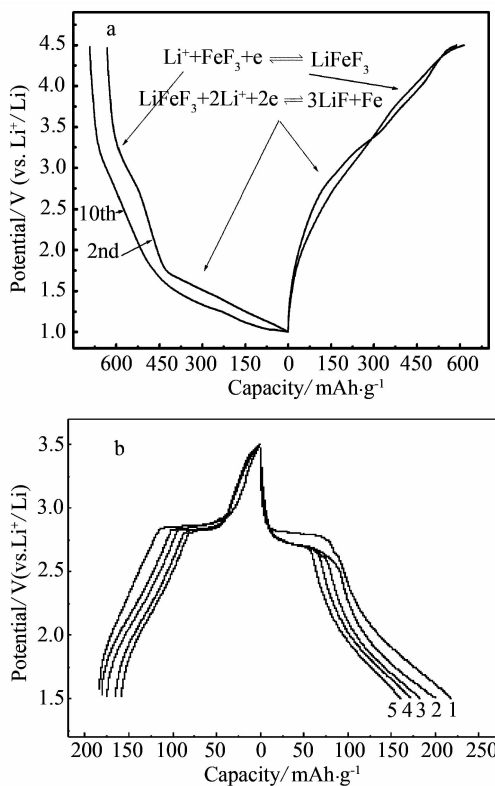


图3 FeF_3/C (a) 和 AgCl/C (b) 纳米复合材料的充放电曲线 (充放电电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 3 Charge/discharge profiles of the FeF_3/C (a) and AgCl/C (b) electrodes at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

在有机电解质体系中, 利用高价态金属化合物的电化学转化反应作为储锂正极的研究正处于起步阶段, 大量的新体系有待于人们发现和认识. 应当可以说, 利用纳米材料技术发展高容量电化学转化反应材料, 可能是实现储锂正极在能量密度上突破的一个主要研究方向.

6 结 语

利用多电子反应电池体系是提升化学电源能

量密度的有效途径. 目前有关多电子反应的材料合成以及相关的热力学和动力学知识积累都还不多, 特别期待电化学和材料化学家的积极探索. 从目前已有的实验报道来看, 储锂容量 $> 20\%$ 的合金负极与电化学转化反应正极材料可能在未来几年进入应用化试验, 有望产生能量密度 $\geq 300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 新一代锂离子电池. 而基于新构思的电化学超电容、全自由基电池等新型电化学储能体系则可能在功率密度方面不断刷新纪录, 以适应不断增长的应用需求.

致谢: 感谢引用工作中的所有合作者.

参考文献 (References):

- [1] Licht S, Wang B H, Ghosh S. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery [J]. Science, 1999, 285: 1039-1042.
- [2] 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: A212-A215.
- [3] Licht S, Yu X W, Qu D Y. A novel alkaline redox couple; chemistry of the $\text{Fe}^{6+}/\text{B}^{2-}$ super-iron boride battery [J]. Chem Commun, 2007: 2753-2755.
- [4] Wang Y D, Ai X P, Cao Y L, et al. Exceptional electrochemical activities of amorphous Fe-B and Co-B alloy powders used as high capacity anode materials [J]. Electrochem Commun, 2004, 6: 780-784.
- [5] Wang Y, Guang X Y, Cao Y L, et al. Electrooxidation and dischargeability of transition-metal borides as possible anodic materials in neutral aqueous electrolytes [J]. J Appl Electrochem, 2009, 39: 1039-1044.
- [6] Licht S, Wu H M, Yu X W, et al. Renewable highest capacity VB_2/air energy storage [J]. Chem Commun, 2008: 3257-3259.
- [7] Wang Y D, Ai X P, Yang H X. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine amorphous Co-B alloy particles [J]. Chem Mater, 2004, 16 (24): 5194-5197.
- [8] Cao Y L, Zhou W C, Lia X Y, et al. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine Co-P particles prepared by direct ball-milling method [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 4285-4290.
- [9] Feng R X, Dong H, Wang Y D, et al. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO_2 -catalyzed cathode [J]. Electrochem Commun, 2005, 7: 449-452.
- [10] Yao C F, Yang H X, Zhuang L, et al. A preliminary

- study of direct borazane fuel cell[J]. Journal of Power Sources,2007,165:125-127.
- [11] Liu B H,Li Z P. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development [J]. J Power Sources,2009,187:291-297.
- [12] Gao X P,Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries [J]. Energy Environ Sci,2010,3:174-189.

Multi-electron Redox Materials for High Energy Density Electrodes

AI Xin-ping, YANG Han-xi *

(Hubei Key Lab of Electrochemical Power Sources, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Various new energy technologies being developed require electrochemical energy batteries to have a real breakthrough in energy density and rate capability, which imposes a great challenge for electrochemists and materials chemists. Multi-electron redox reactions seem to open a promising avenue to create new batteries with dramatically enhanced energy densities. This paper describes simply our research works on the multi-electron redox systems, including metal boride anode, lithium alloying compounds and electrochemical conversion materials, and also discusses the problems hindering these systems for battery applications.

Key words: multi-electron transfer reaction; high-energy density battery; lithium-storage alloy; electrochemical conversion reaction