

大容量 VB₂-空气电池负极材料的制备与性能

魏治国¹, 路新¹, 佟健博¹, 潘宇¹, 王国庆², 曲选辉¹

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 新材料与产业技术北京研究院, 北京 102200)

摘要: VB₂ 因具有超高理论比容量(4060 mAh/g)而成为具有发展潜力的空气电池负极材料。实验以 VB₂ 为负极活性物质, Ni 为导电剂, NH₄HCO₃ 为造孔剂, 采用粉末冶金方法制备了大容量 VB₂-空气电池用多孔负极片, 并探讨了负极片孔隙度对负极所组装空气电池放电性能的影响规律。结果表明, 所制备的多孔 VB₂ 负极片放电性能优异, 放电比容量可以达到 3216~3463 mAh/g 范围内; 多孔 VB₂ 负极片放电容量、比容量、库伦效率和比能量均与孔隙度密切相关。当添加 15wt%NH₄HCO₃ 造孔剂时, 烧结制备的多孔 VB₂ 负极片的孔隙度为 60.91%, 此时 VB₂-空气电池放电性能最优: 放电容量为 7792 mAh, 放电比容量为 3463 mAh/g, 库伦效率为 85.30%, 放电比能量为 2370 mWh/g。

关键词: VB₂-空气电池; 负极; 比容量; 粉末冶金

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Discharge Performance of Porous VB₂ Anodes for High Capacity VB₂-air Battery

WEI Zhi-Guo¹, LU Xin¹, TONG Jian-Bo¹, PAN Yu¹, WANG Guo-Qing², QU Xuan-Hui¹

(1. Institute for Advanced Materials and technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Material and Industrial Technology Research Institute Beijing, Beijing 102200, China)

Abstract: VB₂ has great potential as an anode material of air batteries due to its high theoretical specific capacity (4060 mAh/g). In present work, the porous anodes for high capacity VB₂-air battery were prepared by using powder metallurgy technology, with VB₂ as the active materials of anodes, Ni as the conductive agents, and NH₄HCO₃ as the space-holder. The effect of porosity on the discharge performances of porous anodes was investigated. The results show that the porous anodes exhibit a good discharge performance with specific capacity up to 3216~3463 mAh/g. The discharge capacity, specific capacity, coulombic efficiency, and specific energy all significantly depend on the porosity of the porous anodes. When the addition of space-holder NH₄HCO₃ is 15wt%, the porous anodes have the porosity of 60.91%, and possess the superior discharge properties with discharge capacity of 7792 mAh, specific capacity of 3463 mAh/g, coulombic efficiency of 85.30%, and specific energy of 2370 mWh/g.

Key words: VB₂-air battery; anodes; specific capacity; powder metallurgy

随着现代科技水平的高速发展, 能源需求持续增长, 资源和环境问题变得日益严峻, 因而加快新型廉价清洁能源的开发成为目前研究热点之一。其中化学电源作为清洁高效的能源之一, 因其高效、

便捷、安全等特点而受到高度关注。传统化学电池, 如锌锰电池的容量高、贮存期长、低温性能好, 在日常生活中应用普遍, 但含有有毒物质, 对人体和环境不利^[1]; 铅酸电池的性能可靠、成本低、使用

寿命长,但其比能量低、对环境危害较大^[2]。近年来,锂离子电池以能量密度高、使用寿命长和质量轻等优点而成为便携式电子产品的主要选择对象,但锂片昂贵的价格和有限的储备使其在大型设备上的应用受到限制^[3-5]。

相比而言,金属-空气电池以其理论容量高、利用率高、价格低和环保无污染等特点而被称为“面向 21 世纪的新型绿色能源”,具有良好的发展和应用前景^[6-8]。空气电池是以活泼金属作为负极活性物质,空气中的氧作为正极活性物质,空气中的氧气源源不断地通过气体扩散电极到达气-液-固三相界面与金属反应而放出电能。目前研究较多的金属空气电池有锌空气电池、锂空气电池、镁空气电池以及铝空气电池等。另外,研究还发现以金属硼化物作为空气电池的负极材料具有较高的理论容量,如 Fe-B、V-B、Ti-B、Ni-B、Co-B 等硼化物系列^[9-10]。其中,VB₂氧化时可释放 11 个电子^[11],其理论容量是 4060 mAh/g,是镁电极和锌电极理论容量的 1.3 和 5 倍^[12]。VB₂空气电池的理论体积能量密度是 32 kWh/L^[13],远远高于汽油的体积能量密度(~10 kWh/L),因此 VB₂-空气电池具有重要的研发价值及应用前景。

上世纪末,美国的 Steven Amendola 等提出了以硼化物作为电极材料的高能量电池体系。杨汉西等^[9]报道了 VB₂ 和 TiB₂ 在碱性溶液中优良的放电性能,其放电容量分别达到 3100 mAh/g 和 1600 mAh/g。美国 Litth 等^[14]不断深入研究 VB₂-空气电池,采用“三明治”结构的负极放电性能明显提高,理论容量为 30 mAh 的 VB₂-空气电池库伦效率由 50% 提高到 75%,理论容量为 100 mAh 的 VB₂-空气电池库伦效率提高到 50%。目前国内外对金属硼化物作为电池负极材料的研究还较少,主要集中在纽扣型等低功率电池的应用上,将其应用在较大功率设备及动力电池方面尚未见公开报道。

为此,本工作以 VB₂ 粉末为活性物质, Ni 粉为导电剂,采用粉末冶金工艺制备大容量 VB₂-空气电池用多孔负极材料,并研究了负极片孔隙度对 VB₂-空气电池放电性能的影响规律。

1 实验方法

将平均粒径 3 μm 的 VB₂ 粉末和 37 μm 的 Ni 粉按质量比 3:1 均匀混合,加入 0~30wt%NH₄HCO₃ (200~300 μm)作为造孔剂,称取适量均匀混合粉末在 φ30 mm 模具中压制成形,成形压力为 160 MPa,保压时间为 3 min。将成形坯放入高纯氩气保护下

的管式炉中烧结处理,烧结温度为 900℃,保温时间为 2 h,随炉冷却后即可得到多孔 VB₂ 负极片。制备的多孔 VB₂ 负极片尺寸为 φ30mm×(1.45~2.40) mm。

利用阿基米德排水法测量多孔材料的表观密度及孔隙度;采用日本理学(Ruguka)公司 Dmax-RB 型 12 kW 旋转负极 X 射线分析仪分析样品的物相组成;采用 ZEISS SUPRA 55 型配有 KEVEX Sigma 能谱微分析系统的扫描电子显微镜观察材料断面孔隙形貌、孔径及其分布。

以制备的多孔 VB₂ 材料为负极,以空气电极为正极组装成 VB₂-空气电池,空气电极主要由扩散层、集流体和催化层组成,面积为 10 cm²,其中催化层为 MnO₂,扩散层即防水透气层由乙炔黑与聚四氟乙烯粘结剂碾压而成,集流体为铜网。电解液为 6 mol/L KOH 溶液。VB₂-空气电池组装完成先静置 10 min,随后采用武汉 Land-CT2001 电池测试仪在 100 mA 下恒流放电,截止电压为 0.3 V。空气电池所用的氧气来自于周围空气。由活性物质的质量计算所制备 VB₂-空气电池的理论容量为 9135 mAh。多孔 VB₂ 负极片活性物质的利用率为制备多孔 VB₂ 负极片的库伦效率,其值等于实际放电容量与理论容量之比。

2 结果与讨论

2.1 多孔 VB₂ 负极极片的孔隙度

以单质 Ni 为导电剂,利用金属 Ni 的延展性可以显著提高 VB₂ 粉体的压制性能以及烧结性能,采用模压低温烧结可制备块体极片。其中 NH₄HCO₃ 造孔剂添加量为 0~25wt%,在 900℃烧结后得到了具有较高强度的电极极片,可完全满足空气电池组装及放电要求,而当造孔剂添加量达到 30wt%时,所制备的极片强度出现明显降低,在搬运及电解液浸泡过程中均出现不同程度活性物质脱离,因此制备多孔极片时造孔剂添加量应少于 25wt%。图 1 表示不同造孔剂添加量制备的多孔 VB₂ 负极片的孔隙度。当不添加造孔剂时,多孔 VB₂ 负极片孔隙度为 50.16%,随着造孔剂添加量的增大,多孔 VB₂ 负极片的孔隙度不断提高,当造孔剂添加量为 25wt%时,多孔 VB₂ 负极片的孔隙度最高达到 67.46%。

2.2 多孔 VB₂ 负极极片的物相分析

经实验测试,不同造孔剂添加量制备的多孔 VB₂ 负极片的 XRD 图谱几乎完全相同,图 2 为原始 Ni、VB₂ 粉末和烧结后 VB₂ 负极片的 XRD 图谱。由图 2(b)可知,原始 VB₂ 粉末中除 VB₂ 主相外还含

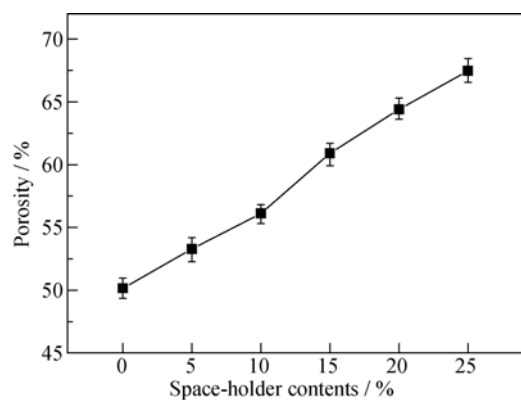


图 1 不同造孔剂添加量制备的多孔 VB_2 负极片的孔隙度
Fig. 1 Porosities of porous VB_2 anodes with different contents of space-holder

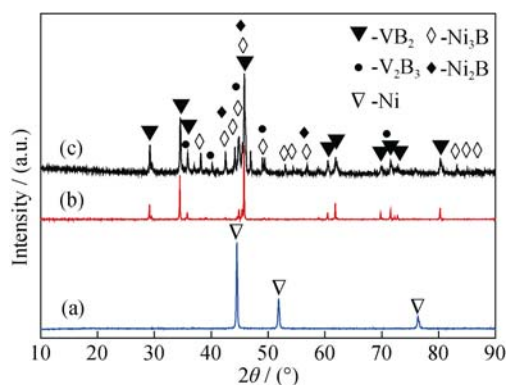


图 2 原始镍粉(a)、 VB_2 粉末(b)和烧结后多孔 VB_2 负极片(c)的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Ni powders (a), VB_2 powders (b) and as-sintered porous VB_2 anodes (c)

有少量的 V_2B_3 相。而以 VB_2 及 Ni 为原料, 经烧结所制备的负极材料则由 VB_2 与少量 V_2B_3 、 Ni_3B 、 Ni_2B 组成, 没有出现单质 Ni 的衍射峰, 说明在 900°C 烧结过程中 Ni 与 VB_2 几乎反应完全, 生成 Ni_2B 与 Ni_3B 新相。此外, 负极片没有检测出其他物相特征峰, 表明造孔剂碳酸氢铵在烧结过程中分解完全。

2.3 多孔 VB_2 负极片的显微结构分析

图 3 是不同造孔剂添加量制备的多孔 VB_2/Ni 负极片断面的 SEM 照片, 其中图(a)插图 of BSD 图, (c~f) 插图 of 局部放大图。当造孔剂添加量为 0~5wt% 时, 负极片均匀分布着大量细小的孔洞, 其孔径尺寸范围在 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ (见图 3(a), (b))。EDS 分析显示, 少量细小白色颗粒富含 Ni, 应该为 Ni_2B 和 Ni_3B , 而灰色相则富含 V 和 B 元素, 应该为 VB_2 及 V_2B_3 , 如图 3(a) BSD 图中所示。

当造孔剂添加量提高至 10wt%, 制备的多孔 VB_2 负极片除了大量细小均匀、尺寸在 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 的孔洞外, 开始出现较大尺寸孔洞, 直径在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$; 随

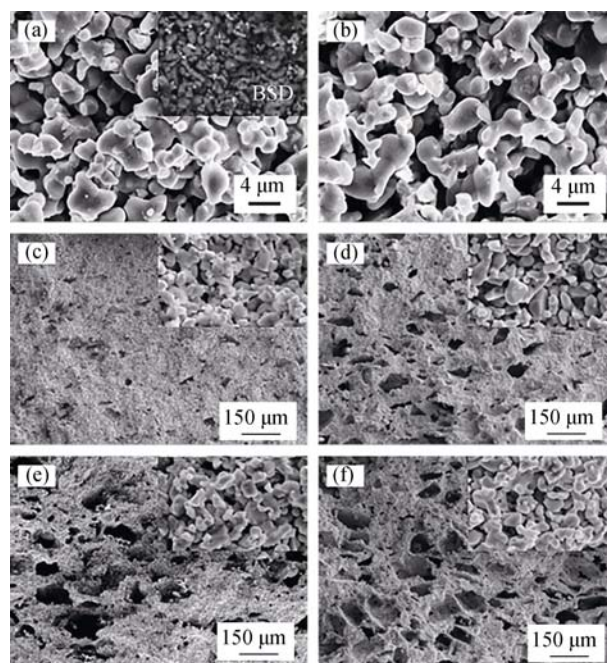


图 3 不同造孔剂添加量制备的多孔 VB_2 负极片的断面 SEM 形貌
Fig. 3 SEM images of porous VB_2 anodes added with different contents of space-holder
(a) 0; (b) 5wt%; (c) 10wt%; (d) 15wt%; (e) 20wt%; (f) 25wt%

着造孔剂添加量的增加, 大孔径孔洞数量及直径均逐渐增大, 当造孔剂添加量为 15wt% 时, 部分孔径超过 $100\ \mu\text{m}$ 。当造孔剂添加量达到 20wt% 以上时, 孔径尺寸进一步增加, 最大孔径为 $150\ \mu\text{m}$, 同时大孔隙相互连通形成三维连通结构。

2.4 多孔 VB_2 负极片放电性能

以不同孔隙度的多孔 VB_2 负极片组装 VB_2 -空气电池, 通过 $100\ \text{mA}$ 恒流放电测试得到电池电压-容量曲线, 如图 4 所示。根据测试结果, 表 1 列出了 VB_2 -空气电池的放电电压、放电容量、放电比容量、库伦效率和放电比能量。由图 4 可以看出, 不同造孔剂添加量制备的多孔 VB_2 负极片放电曲线相似, 在电压 0.69V 出现较宽的放电平台。多孔 VB_2 负极片的比容量和库伦效率整体分别达到 $3200\ \text{mAh/g}$ 和 79% 以上, 远远高于扣式 VB_2 -空气电池 (其比容量与库伦效率分别约为 $2700\ \text{mAh/g}$ 、50%)^[14-15], 表明采用粉末冶金工艺可制备放电性能优异的多孔 VB_2 负极片。造孔剂添加量对多孔 VB_2 负极片的放电容量有明显影响。当造孔剂添加量在 0~15wt% 范围内增大时, 电池放电性能明显得以提升, 其放电容量由 $7274\ \text{mAh}$ 提高至 $7792\ \text{mAh}$; 继续提高造孔剂添加量, 电池容量则呈现下降趋势; 当造孔剂添加量为 25wt% 时, 电池容量降低至 $7235\ \text{mAh}$, 与不添加造孔剂所制备电极的容量相近。比较而言, 添

表 1 不同多孔 VB₂ 负极片的 VB₂-空气电池放电性能参数

Table 1 Discharge property parameters of VB ₂ -air batteries with different porous anodes							
NH ₄ HCO ₃ in anodes/ wt%	Porosity/ %	Theoretical capacity/ mAh	Voltage/ V	Capacity/ mAh	Specific capac- ity/(mAh·g ⁻¹)	Ratio of theo- retical capacity	Specific energy/(mWh·g ⁻¹)
0	50.16	9135	0.68	7274	3233	79.63%	2210
5	53.28	9135	0.71	7525	3345	82.38%	2370
10	56.11	9135	0.69	7666	3407	83.92%	2360
15	60.91	9135	0.69	7792	3463	85.30%	2370
20	64.41	9135	0.66	7362	3272	80.59%	2170
25	67.46	9135	0.71	7235	3216	79.20%	2290

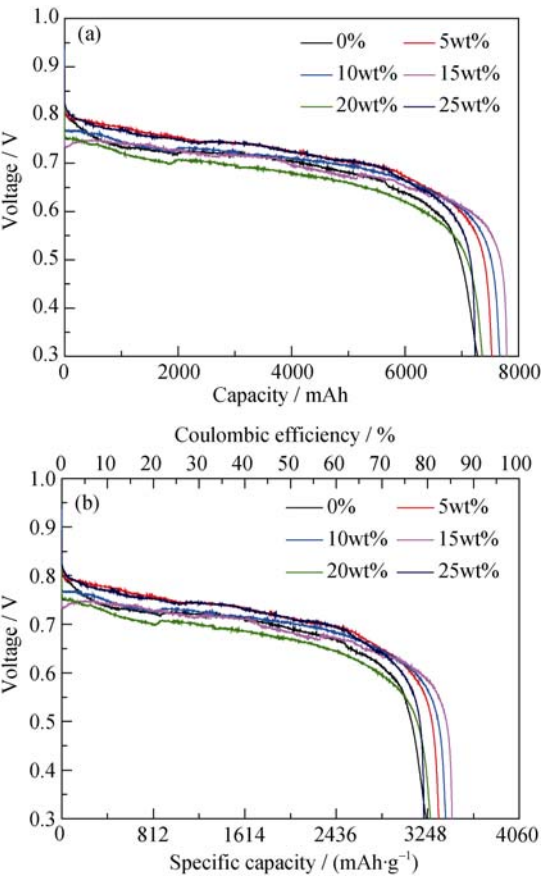


图 4 不同负极片组装 VB₂-空气电池的放电曲线
Fig. 4 Discharge curves of the VB₂-air batteries with different porous VB₂ anodes
(a) Discharge capacity; (b) Specific capacity and coulombic efficiency

加 15wt%造孔剂所制备的孔隙度为 60.91%的多孔 VB₂ 负极片的放电性能最优, 放电比容量和库伦效率分别为 3463 mAh/g 和 85.30%。其放电容量是锌空气电池放电比容量(~798 mAh/g)的 4 倍^[16], 镁空气电池放电比容量(~1030 mAh/g)的 3 倍以上^[17]。

随着多孔负极片孔隙度不断增加, VB₂-空气电池的放电容量、放电比容量、库伦效率和放电比能量均先增大后降低。当造孔剂添加量为 15wt%时, 制得孔隙度为 60.91%的多孔 VB₂ 负极片放电性能达到最优, 放电容量、放电比容量、库伦效率和放

电比能量均达到最大值。这是由于多孔 VB₂ 负极片孔隙度增大, 一方面使电解液与 VB₂ 负极片接触面积增大, 电荷转移电阻不断降低, 有益于更多的活性物质参与反应, 但另一方面 VB₂ 负极片本身电阻不断增大, 电子传输能力降低, 不利于电池的放电, 并且孔隙度增大, VB₂ 负极片的自腐蚀也会相应加剧。因此要使电池获得最优放电性能, 其多孔负极的孔隙度必须控制在合适范围, 本实验表明该值在 60%左右。

图 5 为制备的孔隙度 60.91%的多孔 VB₂ 负极片放电前后的 XRD 图谱。由图 5 可知, 放电后多孔 VB₂ 负极片主要成分是 Ni₃B 和 Ni₂B, 表明烧结形成的镍硼化物并不参与电池反应, 而是在作为电极的导电剂的同时起到支撑骨架的作用。而 VB₂ 和 V₂B₃ 的特征衍射峰几乎完全消失, 表明 VB₂ 和 V₂B₃ 完全参与电池反应而被消耗, 其反应产物溶解于电解液中。

3 结论

对 VB₂-空气电池用负极极片的粉末冶金制备工艺进行了研究, 并重点探讨了造孔剂添加量对极片显微组织、放电性能的影响规律。结果表明:

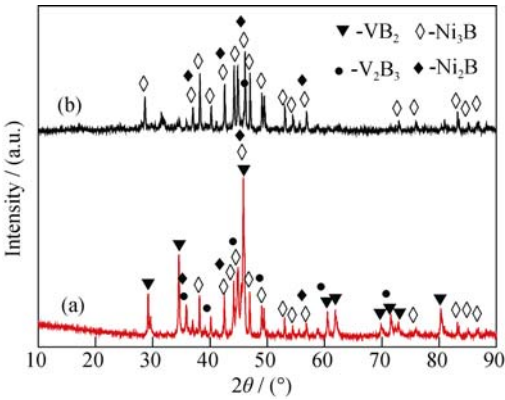


图 5 多孔 VB₂ 负极片(孔隙度为 60.91%)放电前后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of porous VB₂ anodes with porosity of 60.91%
(a) Before discharge; (b) After discharge

以 VB_2 粉末为活性物质, Ni 粉为导电剂, 添加 0~25wt% 造孔剂 NH_4HCO_3 , 采用粉末冶金工艺 900℃ 下无压烧结可制备出空气电池用块体多孔负极片, 负极片的孔隙度为 50.16%~67.46%, 制备负极片由 VB_2 及少量 V_2B_3 、 Ni_3B 、 Ni_2B 四种物相组成;

制备的多孔负极片表现出稳定单一的放电平台, 平均放电电压约为 0.69 V, 放电容量为 7235~7792 mAh, 放电比容量为 3216~3463 mAh/g, 库伦效率为 79.20%~85.30%, 放电比能量为 2170~2370 mWh/g;

添加 15wt% 造孔剂, 制备的多孔极片的孔隙度为 60.91%, 具有最优的放电性能: 放电容量为 7792 mAh, 放电比容量为 3463 mAh/g, 库伦效率为 85.30%, 放电比能量为 2370 mWh/g。

参考文献:

- [1] FREITAS M B J G, PEGORETTI V C, PIETRE M K. Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries. *Journal of power sources*, 2007, **164**(2): 947–952.
- [2] WANG M, ZHANG C, ZHANG Z, *et al.* Distribution and integrated assessment of lead in an abandoned lead-acid battery site in Southwest China before redevelopment. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2016, **128**: 126–132.
- [3] GARCIA E M, TAROCO H A, MATENCIO T, *et al.* Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as supercapacitor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, **42**(6): 361–366.
- [4] GONCALVES S A, GARCIA E M, TAROCO H A, *et al.* Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries. *Waste Manag.*, 2015, **46**: 497–502.
- [5] WU X H, WU W W, LI Y N, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of rod-like CuFe_2O_4 as an anode material for Na-ion battery. *Materials Letters*, 2015, **138**: 192–195.
- [6] CHENG F Y, CHEN J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(6): 2172–2192.
- [7] LI Z F, YANG J W, XU G F, *et al.* Non-precious cathode electrocatalyst for magnesium air fuel cells: activity and durability of iron-polyphthalocyanine absorbed on carbon black. *Journal of Power Sources*, 2013, **242**: 157–165.
- [8] XIN G B, WANG X J, WANG C Y, *et al.* Porous Mg thin films for Mg-air batteries. *Dalton Trans*, 2013, **42**(48): 16693–16696.
- [9] YANG H X, WANG Y D, CHA C S. Metal borides: competitive high capacity anode materials for aqueous primary batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, **7**(7): A212–A215.
- [10] WANG Y, GUANG X Y, CAO Y L, *et al.* Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of VB_x as high capacity anode materials for air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **501**(1): L12–L14.
- [11] LICHT S, WU H, YU X, *et al.* Renewable highest capacity VB_2 /air energy storage. *Chem. Commun. (Camb)*, 2008, **28**(28): 3257–3259.
- [12] MORI R. A new structured aluminium–air secondary battery with a ceramic aluminium ion conductor. *RSC Advances*, 2013, **3**(29): 11547–11551.
- [13] LICHT S, HETTIGE C, LAU J, *et al.* Nano- VB_2 synthesis from elemental vanadium and boron: nano- VB_2 Anode/air batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, **15**(1): A12–A14.
- [14] LEFLER M, STUART J, LICHT S, *et al.* Higher capacity, improved conductive matrix VB_2 /Air batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, **163**(5): A781–A784.
- [15] RHODES C, STUART J, LOPEZ R, *et al.* Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **239**: 244–252.
- [16] LI P C, HU C C, LEE T C, *et al.* Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **269**: 88–97.
- [17] MAYILVEL DINESH M, SAMINATHAN K, SELVAM M, *et al.* Water soluble graphene as electrolyte additive in magnesium-air battery system. *Journal of Power Sources*, 2015, **276**: 32–38.