

## 二元钒硼化物的反应合成及其放电性能

潘 宇<sup>1</sup>, 路 新<sup>1</sup>, 魏治国<sup>1</sup>, 王国庆<sup>2</sup>, 曲选辉<sup>1</sup>

(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:** 以单质元素粉末为原料, 采用 1500℃ 高温反应合成不同成分的钒硼化物粉末, 并以制备粉末为活性物质, Ni 为导电剂,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为造孔剂, 采用粉末冶金工艺制备了多孔 V-xB/Ni 型( $x=2/3\sim 2$ )负极电极片, 探讨不同物相钒硼化物作为空气电池电极活性物质的高容量输出性能。结果表明, 当原料粉末中 V:B 原子比为 1:1、1:2 时, 可分别制得具有单一物相的 VB 和  $\text{VB}_2$  化合物粉末, 当 V:B=3:2 时, 合成产物包含  $\text{V}_3\text{B}_2$  和少量 VB 相, 当 V:B=2:3 时, 合成产物为  $\text{V}_2\text{B}_3$ 、 $\text{V}_3\text{B}_4$  和少量  $\text{VB}_2$  三相混合。制备的 V-xB/Ni 型电极的孔隙率为 60.25%~61.75%, 放电容量为 6129~7901 mAh, 比容量为 2724~3511 mAh/g。V-xB/Ni 型电极的放电性能随着 B 含量的增加明显提升, 所制备 V-2B/Ni 型电极的放电性能最优, 其比容量为 3512 mAh/g, 库伦效率为 86.5%, 能量密度达到 2504 Wh/kg。

**关 键 词:** 反应合成; 钒硼化物; 粉末冶金; 空气电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Reaction Synthesis and Discharge Performance of Binary Vanadium Borides

PAN Yu<sup>1</sup>, LU Xin<sup>1</sup>, WEI Zhi-Guo<sup>1</sup>, WANG Guo-Qing<sup>2</sup>, QU Xuan-Hui<sup>1</sup>

(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:** Vanadium boride compound powders with different compositions were prepared by reactive synthesis at 1500℃ from elemental powders. Then, with the obtained powders as active materials, Ni powder as conductive agent and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  as space-holder, the porous anodes of V-xB/Ni ( $x=2/3\sim 2$ ) were fabricated by powder metallurgy (PM), respectively. The effects of V-xB compounds with different phases on the discharge performance of the assembled air batteries were studied. The results show that the single-phased  $\text{VB}_2$  powder can be obtained from the raw powder with the atomic ratio of V:B=1:2, and so does the VB powder. As for atomic ratio of V:B=3:2, the synthesized powder consists of  $\text{V}_3\text{B}_2$  and a small amount of VB, while the ratio of V:B=2:3 yields the phase composition of  $\text{V}_2\text{B}_3$ ,  $\text{V}_3\text{B}_4$  and minor  $\text{VB}_2$ . The prepared V-xB/Ni anodes with porosity of 60.25%~61.75% exhibit good discharge performance, and their capacity can reach the range of 6129~7901 mAh while specific capacity is 2724~3511 mAh/g. With the increase of B content, the discharge performance of V-xB/Ni anodes shows a significant improvement. In comparison, the porous V-2B/Ni anode possesses the superior discharge properties with discharge capacity of 3512 mAh/g, coulombic efficiency of 86.5% and specific energy of 2504 Wh/kg.

**Key words:** reactive synthesis; V-xB compounds; powder metallurgy; air battery

随着不可再生能源的逐渐枯竭, 能源问题已经成为人类所面临的重要问题。而燃料电池作为高效、

洁净和安全的新能源技术, 已经成为新能源开发领域的研究热点之一。金属空气电池则充分发挥了燃

收稿日期: 2016-06-20; 收到修改稿日期: 2016-09-20

基金项目: 北京市自然科学基金(2163053) Beijing Natural Science Foundation (2163053)

作者简介: 潘 宇(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1139039719@qq.com

通讯作者: 路 新, 副教授. E-mail: luxin@ustb.edu.cn

料电池的长处,其比能量高、结构简单、放电电压平稳,是未来很有发展和应用前景的一类新兴绿色能源<sup>[1]</sup>。金属空气电池以活泼金属作为阳极,空气中的氧气作为阴极,氧气通过气体扩散电极到达气-液-固三相界面与金属负极发生反应而放出电能<sup>[2]</sup>。与现有的铅酸、镍氢和锂离子电池相比,金属空气电池可实现更高的能量密度和比容量,而且安全性更高<sup>[3-4]</sup>。目前商业中应用最广的锌空气电池,其能量密度可以达到 1756 Wh/L,是锂离子电池能量密度的 5 倍多,更是传统碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池的 10 倍以上<sup>[5-6]</sup>。其中金属硼化物作为负极材料具有超高的理论放电容量和能量密度,近年来正在引起人们的关注。VB<sub>2</sub> 在碱性溶液中可以发生 11 电子氧化反应,理论放电比容量为 4060 mAh/g<sup>[7-9]</sup>,几乎是锌空气电池理论放电比容量(820 mAh/g)的 5 倍,能量密度为 32000 Wh/L<sup>[10]</sup>(6270 Wh/kg),这是目前水溶液体系金属化合物放电性能的最高水平。

上世纪末,美国 Steven Amendola 等<sup>[11]</sup>提出了以硼化物作为电极材料的高能量电池体系。2004 年,我国杨汉西等<sup>[12]</sup>发现 TiB<sub>2</sub>、VB<sub>2</sub> 等过渡族金属二硼化物作为空气电池负极材料,具有超高的电化学容量。另通过高能球磨法制备了系列 VB<sub>x</sub> (x=0.1~1) 粉末,并以此为活性物质制备电池负极,研究表明引入少量 B 元素可以显著改善 V 的阳极活性,VB<sub>x</sub>(x=0.25~1)的放电比容量可超过 2000 mAh/g<sup>[13]</sup>。美国华盛顿大学 Stuart Licht 等<sup>[14]</sup>改善了纽扣式 VB<sub>2</sub> 空气负极制备工艺,使其放电比容量提高至 3300 mAh/g。金属钒硼化物尤其是 VB<sub>2</sub> 作为空气电池负极材料已被证实具有超常的放电性能,金属钒硼化物体系除 VB<sub>2</sub> 外还包括 VB、V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 等<sup>[15]</sup>,但目前将其他物相钒硼化物作为电极活性物质的研究还鲜有报道。并且现有过渡族金属硼化物空气电池的研究都仅局限于小功率扣式电池,将其用于大功率设备及动力电池还尚未见公开报道。

为此,本工作以单质元素粉末为原料,采用高温反应合成工艺制备不同成分配比的 V-xB 化合物粉体,并以制得的粉体为活性物质, Ni 粉为导电剂,采用粉末冶金工艺制备大容量钒硼化物空气电池用负极材料,研究了 V-xB 化合物电极在碱性电解质溶液中的容量输出性能。

## 1 实验方法

### 1.1 钒硼化物的反应合成

将单质 V 粉(<75 μm, 纯度为 99%)和 B 粉(<45 μm,

纯度为 95%)按照四种原子配比 V:B=3:2、1:1、2:3、1:2 装入混料罐中,然后放在混料机上混合均匀,转速为 100 r/min,时间为 8 h。再将均匀混合粉末放入高纯氩气保护下的管式炉中进行高温处理,升温速率为 5℃/min,烧结温度为 1500℃,保温时间为 4 h,随炉冷却后得到四种 V-xB 化合物粉末,最后将粉末研磨细化。

### 1.2 电极片的制备及空气电池的组装

将制备好的四种 V-xB 化合物粉末与 Ni 粉按质量比为 3:1 均匀混合,加入 15wt% 的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (180~250 μm)作为造孔剂。将混合粉料在 φ30 mm 钢制模具下压制成形,成形压力为 160 MPa,保压时间为 3 min。将成形坯放入管式炉中在高纯氩气保护下进行烧结,升温速率为 5℃/min,烧结温度为 900℃,保温时间为 2 h,随炉冷却后制得四种多孔材料电极片。所制备电极片重量均为 3 g,尺寸约为 φ30 mm×1.85 mm。以制得的四种多孔钒硼化物电极片为负极,空气电极为正极组装成硼化钒-空气电池,其中空气电极主要由扩散层、集流体和催化层组成,催化剂为 MnO<sub>2</sub>,面积为 10 cm<sup>2</sup>,电解液为 6 mol/L KOH 溶液。

### 1.3 材料表征

采用日本理学(Ruguka)公司 Dmax-RB 型 12 kW 旋转负极 X 射线分析仪(Cu Kα, λ=0.15406 nm)进行物相分析。采用 JSM-64810LV 型扫描电镜(SEM)对材料组织、孔隙形貌、孔径及其分布进行观察。利用阿基米德排水法测量多孔材料的表观密度 ρ、总孔隙率 P<sub>t</sub> 及开孔率 P<sub>o</sub>。

对制备电极片进行循环伏安扫描测试,实验采用三电极体系,工作电极为制备电极片,工作面积为 10 mm×10 mm,辅助电极为铂电极,参比电极为 Hg/HgO 电极,电解液采用 6 mol/L KOH 水溶液。选用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660 型电化学工作站进行测试,测试均在室温下进行,扫描电压范围为 -1.2~0.2 V,扫描速率为 0.1 mV/s。

组装好的空气电池静置 10 min 后进行放电测试,空气电池正极所用的氧气来自于周围的空气,所用仪器为武汉 Land-CT2001 电池测试仪。在 100 mA 下恒流放电,截止电压为 0.3 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高温合成粉末及其电极的物相分析

图 1 是高温合成 V-xB 化合物粉体的物相分析图。对于 V:B 原子比为 1:1 和 1:2 的原料粉体,经过

1500℃高温处理后得到的粉末分别由VB和VB<sub>2</sub>单一物相组成。而当原料粉体中V:B=3:2时,合成产物中除了V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>相,还含有少量的VB相。当原料粉体中V:B=2:3时,合成产物则包含了V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>B<sub>4</sub>和少量VB<sub>2</sub>三种物相。

以合成V-xB(x=2/3、1、3/2、2)粉末为原料,添加25wt%Ni粉,采用粉末冶金造孔剂法在900℃低温烧结制备V-xB/Ni电极片,其XRD图谱如图2所示。实验表明以单质Ni为导电剂,利用金属Ni的延展性可以显著提高VB<sub>2</sub>粉体的压制性以及烧结性能,采用模压低温烧结可以制备高强度块体电极片。当原料中B含量较低V:B=3:2时,制备的V-(2/3)B/Ni型电极由V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>、VB及Ni三相组成。

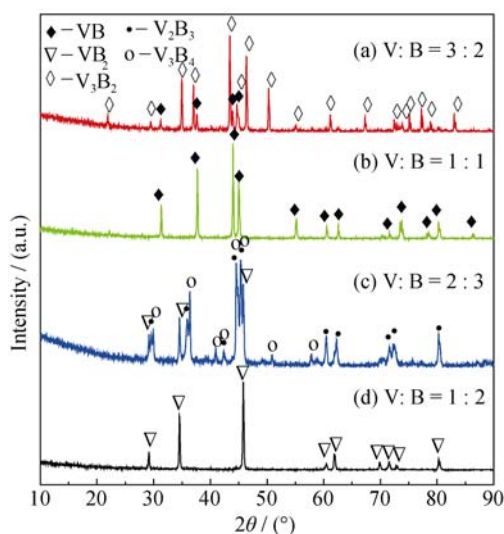


图1 高温合成V-xB化合物粉末的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of V-xB compounds powder by high-temperature synthesis

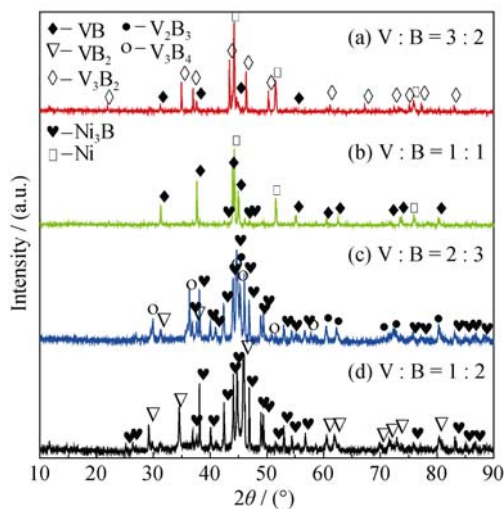


图2 低温烧结制备V-xB/Ni电极片的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of V-xB/Ni anodes by low-temperature sintering

当原料中B含量略升高至V:B=1:1时,电极中则开始出现了Ni<sub>3</sub>B新相,V-B/Ni电极由VB、Ni及少量Ni<sub>3</sub>B组成。进一步提升原料中B含量,当V:B原子比为2:3及1:2时,单质Ni衍射峰完全消失,Ni和钒硼化物反应完全生成Ni<sub>3</sub>B相,V-(2/3)B/Ni型电极由V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>B<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>B和少量VB<sub>2</sub>相组成,而V-2B/Ni型电极则由VB<sub>2</sub>及Ni<sub>3</sub>B相组成。

## 2.2 电极片的孔隙率分析

多孔负极片的孔隙率对组装电池的放电性能具有显著影响,前期的实验研究结果表明,添加15wt%NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>造孔剂所制备的具有60%左右的孔隙率的负极表现出最高的电池容量及库伦效率<sup>[16]</sup>。以合成的V-xB化合物粉末及Ni粉为原料,所制备的多孔电极的孔隙率和材料表观密度如图3所示。可以看出,制备的不同成分V-B化合物电极的孔隙率参数接近,其总孔隙率P<sub>t</sub>为60.25%~61.75%,开孔率P<sub>0</sub>为44.53%~49.51%,材料表观密度ρ为2.27~2.48 g/cm<sup>3</sup>。

图4为四种电极样品的断面形貌,从断面形貌图中可以看出,加入15wt%NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>造孔剂后,四种V-xB化合物电极片中含有大量均匀分布的孔洞,不同成分电极的孔洞形态、分布和尺寸没有明显区别。其中小尺寸孔径约为2~4 μm,小孔相互贯通相连形成大孔,尺寸约为50~80 μm。

## 2.3 循环伏安测试

图5为四种V-xB/Ni电极片在6 mol/L KOH溶液中的循环伏安扫描曲线,可以看出四种电极CV曲线相近,且都表现出很强的阳极氧化峰,表明四种V-xB化合物电极均具有很强的电化学氧化活性。在相同测试条件下,通过CV曲线积分面积可以定量比较材料的电化学容量<sup>[12]</sup>。根据图5的CV曲线

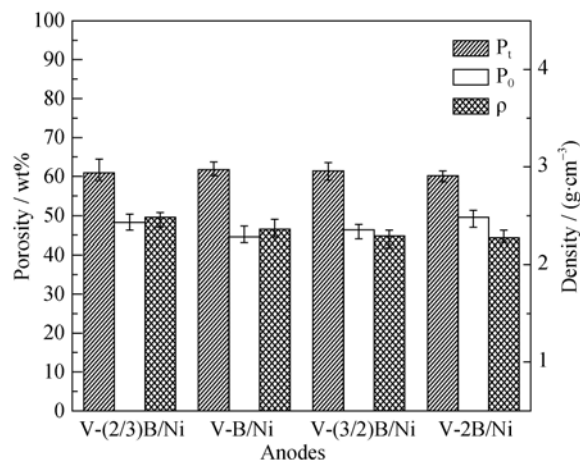


图3 烧结制备V-xB/Ni型电极片的密度及孔隙度

Fig. 3 Porosity and density of different V-xB/Ni anodes

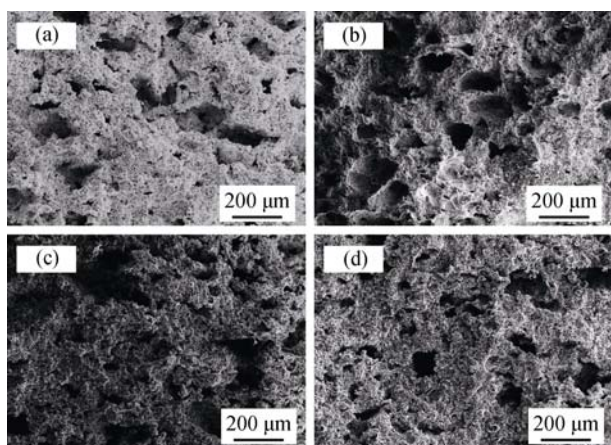


图 4 不同成分多孔 V-xB/Ni 多孔电极片的断面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of porous V-xB/Ni anodes

(a) V-(2/3)B/Ni; (b) V-B/Ni; (c) V-(3/2)B/Ni; (d) V-2B/Ni

峰面积可以得出 V-2B/Ni 的积分面积最大, 表明其电化学容量最高。而 V-(2/3)B/Ni 及 V-B/Ni 和 V-3/2B/Ni 分别为 V-2B/Ni 积分面积的 84%、88%和 92%。制备 V-2B/Ni 型电池活性物质的理论放电比容量以 4060 mAh/g 计算, 因此根据积分面积可得到 V-B/Ni 型电极所含活性物质理论放电比容量约为 3573 mAh/g, 而 V-2/3B/Ni 电极与 V-3/2B/Ni 电极活性物质的理论放电比容量则分别为 3410、3735 mAh/g。据研究报道, VB 的理论放电比容量为 3470 mAh/g<sup>[13]</sup>, 本研究的计算结果与之接近, 表明采用 CV 曲线计算制备电极的理论比容量较为准确可靠。

## 2.4 电池的放电性能分析

采用恒流放电测试四种 V-xB/Ni 型电极在空气电池中的放电曲线, 可以对比质量和尺寸规则相同, 而成分配比不同的电极片的容量输出性能。图 6 为四种电极在 6 mol/L KOH 水溶液中的 100 mA 恒流

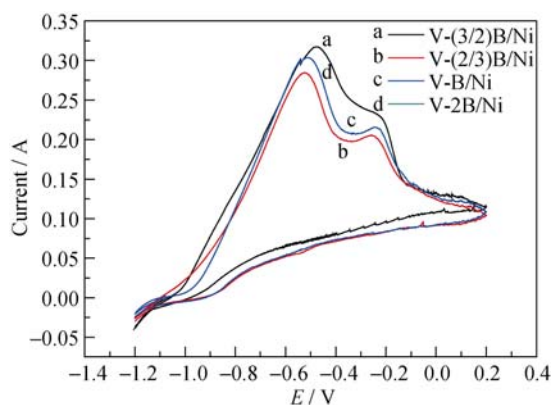


图 5 V-xB/Ni 电极片在 6 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of V-xB/Ni anodes in 6 mol/L KOH solution

放电曲线。表 1 分别列出了电极的平均放电电压、放电容量、放电比容量、库伦效率和放电比能量, 可以看出, 采用粉末冶金制备工艺制备的 V-xB/Ni 型电极具有高容量的放电特征, 其放电容量可以达到 6129~7901 mAh, 对应的放电比容量为 2724~3511 mAh/g, 是锌空气电池放电理论比容量的 4 倍左右, 库伦效率达到 78%以上, 高于目前报道的扣式 VB<sub>2</sub>-空气电池水平(75%)<sup>[17-18]</sup>。结果表明以高温反应合成的 V-xB 化合物粉末为原料, 采用粉末冶金方法所制备的空气电池用负极具有较高的放电性能, 可同时实现高放电容量及活性物质利用率。

四种成分 V-xB/Ni 型电极放电曲线相似, 其平均放电电压略有区别, 其中 V-2B/Ni 电极的放电平均电压最高, 为 0.72 V, 而 V-B/Ni 电极电压最低, 为 0.63 V。不同成分配比的电极放电容量随 B 含量的增加而提升, V-2/3B/Ni 与 V-B/Ni 电极的容量较低, 分别为 2724 mAh/g 和 2796 mAh/g, 而 V-2B/Ni 电极的容量显著提升, 达到 3512mAh/g, 其库伦效率为 86.5%, 能量密度达到 2504Wh/kg, 表明所制备的 V-2B/Ni 电极具有最优的放电输出性能。

四种成分电极放电之后外形保持完整, 相对于放电前表面更为疏松, 其强度明显降低。放电后电

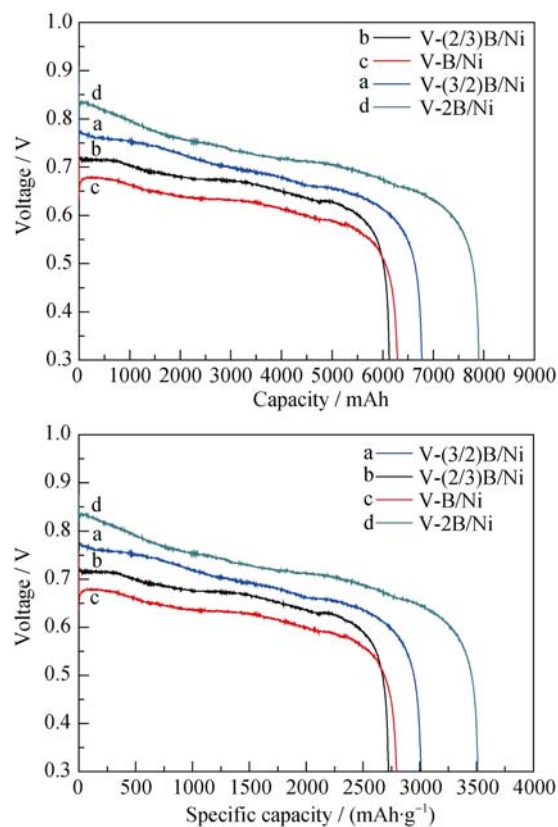


图 6 V-xB/Ni 电极在 6 mol/L KOH 溶液中的 100 mA 恒流放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of V-xB/Ni anodes in 6 mol/L KOH solution at constant current of 100 mA



表 1 V-xB/Ni 型电极组装成空气电池的放电性能参数  
Table 1 Discharge property parameters of air cell assembled by V-xB/Ni anodes

Anodes	Voltage /V	Theoretical capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	Capacity /mAh	Specific capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	Percentage of theoretical capacity/%	Specific energy/(Wh·kg <sup>-1</sup> )
V-(2/3)B/Ni	0.67	3410	6129	2724	79.9%	1790
V-B/Ni	0.63	3573	6291	2796	78.3%	1723
V-(3/2)B/Ni	0.69	3735	6776	3012	80.6%	2059
V-2B/Ni	0.72	4060	7901	3512	86.5%	2504

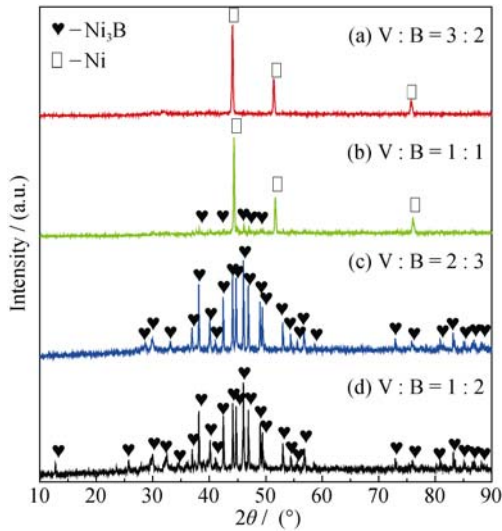


图 7 V-xB/Ni 电极片放电后的 XRD 图谱  
Fig. 7 XRD patterns of V-xB/Ni anodes after discharge

极的 XRD 谱图如图 7 所示, 可以看出 V-(2/3)B/Ni 电极放电后为单质 Ni 相, V-B/Ni 电极放电后由 Ni 及 Ni<sub>3</sub>B 组成, 而对于 B 元素含量较高的 V-(3/2)B/Ni 及 V-2B/Ni 电极则全部由单一 Ni<sub>3</sub>B 相组成。相对于电极放电前, 不同成分电极放电后 V-xB 化合物的衍射峰均全部消失, 表明不同物相的钒硼化物均在碱性 KOH 溶液中反应完全, 释放电能, 其反应产物全部溶解于电解液中; 而单质 Ni 及在烧结过程中形成的 Ni<sub>3</sub>B 则可以稳定的存在于碱性 KOH 溶液中, 并不参与电池反应, 仅起到电极导电剂及支撑骨架作用。

3 结论

以高温反应合成制备的不同成分配比的钒硼化物粉体为原料, 采用粉末冶金方法制备了空气电极用多孔负极极片, 研究了不同物相钒硼化物的放电输出性能。结果表明:

1) 单质元素混合粉末经过 1500℃ 高温处理可合成钒硼化物粉末, 当单质元素粉末原子比 V:B=1:1、1:2 时, 可分别制得具有单一物相的 VB 和 VB<sub>2</sub>

粉末; 当 V:B=3:2 时, 合成产物中除了 V<sub>3</sub>B<sub>2</sub> 相, 还含有少量的 VB 相; 当 V:B=2:3 时, 合成产物则包含了 V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 和少量 VB<sub>2</sub> 三种物相。

2) 以制备 V-xB(x=2/3~2)粉末为活性物质, Ni 为导电剂, 15wt% NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 为造孔剂, 采用粉末冶金工艺 900℃ 无压烧结可制备多孔电极片; 不同活性物质电极片的孔隙率相差不大, 约为 61%; 电极烧结制备过程中会产生 Ni<sub>3</sub>B 新相, 随着活性物质中 B 元素含量升高, 电极 Ni<sub>3</sub>B 含量显著提升。

3) 随 B 元素含量的升高, V-xB/Ni(x=2/3~2)型电极的电化学容量逐渐增大, 放电容量也相应提升, 可达到 6129~7901 mAh, 其放电比容量在 2724~3512 mAh/g 范围内逐渐升高, 电池的库伦效率均可在 78% 以上。

4) 所制备 V-2B/Ni 电极的放电输出性能最优, 其比容量达到 3512 mAh/g, 库伦效率为 86.5%, 能量密度达到 2504 Wh/kg。

参考文献:

[1] LIU Q, WANG Y B, DAI L, *et al.* Scalable fabrication of nanoporous carbon fiber films as bifunctional catalytic electrodes for flexible Zn-air batteries. *Adv. Mater.*, 2016, **28**: 3000–3006.

[2] ZHU M J, YUAN Z S, SANG L, *et al.* Research progresses of metal/air batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **36**(12): 1953–1955.

[3] NG S H, WANG J Z, WEXLER D, *et al.* Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(41): 6896–6899.

[4] HE S Y, ZENG J B, JIANG F M. Numerical reconstruction and characterization analysis of microstructure of lithium-ion battery graphite anode. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(9): 906–912.

[5] LEFLER M, STUART J, PARKEY J, *et al.* Higher capacity, improved conductive matrix VB<sub>2</sub>/air batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, **163**(5): A781–A784.

[6] LI Y, DAI H. Recent advances in zinc–air batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**: 5257–5275.

- [7] Stuart J, HOHENADEL A, LI X G, *et al.* The net discharge mechanism of the  $\text{VB}_2/\text{air}$  battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162**(1): A192–A197.
- [8] LICHT S, HETTIGE C, LAU J, *et al.* Nano- $\text{VB}_2$  synthesis from elemental vanadium and boron: nano- $\text{VB}_2$  anode / air batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, **15**(1): A12–A14.
- [9] WANG Y D, GUANG X Y, PAN M. Mechanochemical synthesis and high-capacity performances of transition-metal borides as aqueous anode materials. *Chin. Sci. Bull.*, 2012, **57**(32): 4225–4228.
- [10] 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.
- [11] STEVEN A, PER O, MICHAEL T K, *et al.* A novel high power density borohydride-air cell. *Journal of Power Sources*, 1999, **84**(1): 130–133.
- [12] WANG Y D, AI X P, YANG H X. A study of metal borides as high capacity anode materials for aqueous primary batteries. *Electrochemistry*, 2005, **11**(1): 16–19.
- [13] WANG Y D, GUANG X Y, CAO Y L, *et al.* Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of  $\text{VB}_x$  as high capacity anode materials for batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **501**: L12–L14.
- [14] LICHT S, WU H, YU X, *et al.* Renewable highest capacity  $\text{VB}_2/\text{air}$  energy storage. *Chem. Commun. (Camb)*, 2008, **28**(28): 3257–3259.
- [15] YE H C L, WANG H J. Combustion synthesis of vanadium borides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**: 3257–3261.
- [16] STUART L, GHOSH S, WANG B H, *et al.* Nanoparticle facilitated charge transfer and voltage of a high capacity  $\text{VB}_2$  anode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, **14**(6): A83–A85.
- [17] STUART J, LOPEZ R, LAU J, *et al.* Fabrication of  $\text{VB}_2/\text{air}$  cells for electrochemical testing. *Journal of Visualized Experiments*, 2013, **78**: 1–7.
- [18] WEI ZHI-GUO, LU XIN, TONG JIAN-BO, *et al.* Preparation and discharge performance of porous  $\text{VB}_2$  anodes for high capacity  $\text{VB}_2/\text{air}$  battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(2): 122–126.