

文章编号: 1006-3471(2004)02-0175-06

# 超细非晶态 Fe-B 和 Co-B 合金粒子的电化学行为

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:** 应用溶液还原法合成超细非晶态合金 Fe-B 和 Co-B 粒子, 并研究这类材料的电化学行为. 结果表明, 尽管碱性溶液中单质硼和钴表现为电化学惰性, 而单质铁的电化学活性很低, 但 Fe-B 和 Co-B 却表现出特殊的电化学活性和放电容量. 在 100mA/g 的恒流放电条件下, Co-B 和 Fe-B 的比容量分别为 1 100 mAh/g 和 1 200 mAh/g, 远高于单质金属或硼元素预期的放电容量. 这种超细非晶态合金(UAAP)电极的电化学活性可能来自于金属硼化物的电子性质, 非晶态特征与纳米尺度的协同效应, 前两因素使硼元素的活化和电子导电性得到改善, 后者则增强了材料的反应活性和电化学利用率.

**关键词:** 超细粒子; 非晶态合金; 硼化铁; 硼化钴; 负极材料; 高容量密度

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

从热力学角度看, 许多过渡金属轻元素(如锰、钛、铬等)在碱性溶液中都具有比锌电极更高的比容量和更负的电极电势<sup>[1]</sup>, 原则上可以用作电池活性负极材料. 然而, 这些金属在溶液中由于表面钝化或因化学上不稳定以致不能发生预期的电化学反应. 同样, 许多非金属(如硼)也具有很负的电极电势<sup>[1]</sup>, 但由于极低的电子导电性以及较高的化学稳定性而不能进行电化学氧化.

近期, 作者就晶态二硼化物的电化学性质进行了研究, 发现一些过渡金属硼化物可以发生多电子反应并释放出超高的电化学容量<sup>[2]</sup>. 据此而设想, 硼可与大部分过渡金属形成各种超细非晶态合金粒子(UAAP), 这种 UAAP 材料兼具金属硼化物的电子结构性质和纳米尺度效应, 有可能成为一类新的活性电极材料. 本文报道了溶液还原法合成的 Fe-B 和 Co-B UAAP 材料的电化学性质, 以及用作碱性溶液负极材料的实验结果.

## 1 实 验

### 1.1 材料制备及性能测试

超细非晶态 Fe-B、Co-B 合金粒子由硼氢化钠还原金属盐的方法制备, 合成步骤参见文献

收稿日期: 2004-01-21

\* 通讯联系人, Tel: (86-27) 87873526, E-mail: ece@whu.edu.cn

国家 973 计划(2002CB211805)资助

[3]. 合成产物的组成用等离子耦合光谱(ICP, J Y38S 型)测定, 结构由 X 射线衍射仪(Shimadzu lab)表征, 粒度由 JEM-100cx 型透射电镜(TEM)测定.

## 1.2 电化学实验

硼化物负极制备: 将 85 % (wt) 的负极活性材料 (Co-B 或 Fe-B) 与 8 % (wt) 的乙炔黑和 7 % (wt) 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.

电化学实验: 循环伏安扫描与充放电测试均使用三电极体系. 工作电极为硼化物膜电极, 空气电极为对电极, 30 % KOH 为电解液, 参比电极为同一溶液的 Hg/ HgO 电极. 空气电极制备参照文献[4].

## 1.3 放电产物分析

放电后的电解液经稀释 100 倍后, 用诱导耦合等离子光谱 (J Y38S 型) 测定其组成和含量. 放电前后电极的结构变化由 X 射线衍射表征.

# 2 结果与讨论

## 2.1 微观结构

图 1 为本文合成的 Co-B 粉末的透射电镜照片 (Fe-B 粉末形貌与此相似). 实验表明, 这一类合金粉末都具有纳米尺度粒径, 呈现高度分散的结构. X 射线衍射证实, Co-B 和 Fe-B 都具有非晶态结构.

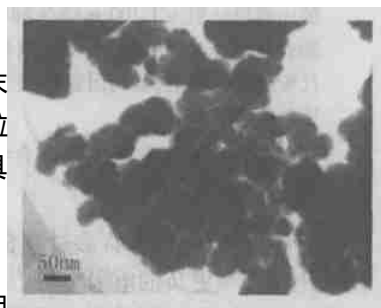


图 1 Co-B 粉末的投射电子显微镜图

Fig. 1 TEM micrograph of powder Co-B

## 2.2 电化学性能

图 2 为 Co-B 电极在 KOH 溶液中的循环伏安曲线. 在相同的实验条件下, 单质硼或单质钴的伏安曲线均呈现零电流直线, 而 Co-B UAAP 电极在 - 0.82 V 处出现清晰的阳极氧化峰, 说明此状态下的 Co-B 具有明显的电化学活性.

图 3 为 Fe-B 在 KOH 溶液中的循环伏安曲线, 其特征是在 - 0.92 V, - 0.73 V 和 - 0.65 V 处分别出现 3 个清晰的阳极氧化峰. 今知, 在相同的实验条件下, 单质铁的 CV 曲线上仅显示出后两个氧化峰, 据此即可指认: - 0.92 V 处的阳极峰当为硼元素的电化学氧化, 而 - 0.73 V 和 - 0.65 V 处的阳极峰乃系铁的氧化. 这一结果也表明, 在 Fe-B UAAP 电极中, 硼也已被电化学活化.

图 4 为 Co-B UAAP 电极在碱性溶液中的恒流放电曲线. 如图可见, Co-B 的放电容量竟达到 1 100 mAh/g. 这一数值远高于现今锌电极的理论比容量, 也超过了纯硼或纯钴的放电容量. 因此, 在 Co-B 合金负极中, 元素硼和钴均发生了电化学氧化并释放出其电化学容量. 实验发现, Co-B UAAP 于放电初期, 溶液中有蓝色的 Co(OH) 生成, 故可认为其第 1 放电平台为钴的氧化, 而第 2 平台为硼的氧化. 重要的是, 硼和钴这两种惰性元素在超细非晶态合金状态下能同时得到活化.

图 5 为 Fe-B UAAP 电极的恒流放电曲线. 图中前后出现连续 3 个电压平台, 分别与图 3 Fe-B 循环伏安曲线的 3 个氧化峰相对应, 据此不难确定, 该第 1 放电平台当为硼的电化学氧

化,而后两个平台则分别关联铁被氧化为 2 价和 3 价的反应. 据图 5, Fe-B 放电容量超过了 1200 mAh/g, 不仅远大于一般铁电极的放电容量(约 300 mAh/g)<sup>[5]</sup>, 也超过了铁发生两电子转移的理论容量(959 mAh/g). 可以说, 当铁与硼形成超细非晶态合金粒子时, 二者均出现明显的电化学活化.

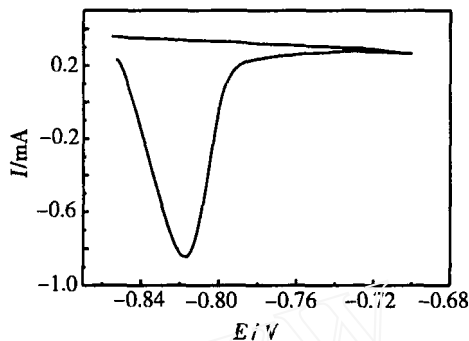


图2 Co-B 电极在 30% KOH 水溶液中的循环伏安扫描曲线 扫速:0.05 mV/s

Fig. 2 A typical CV curve of the Co-B UAAP electrode in a 30% KOH solution scan rate : 0.05 mV/s

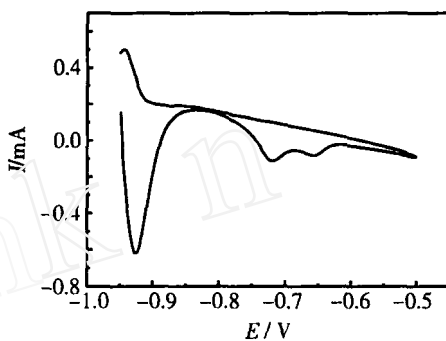


图3 Fe-B 电极在 30% KOH 水溶液中的循环伏安扫描曲线 扫速为:0.05 mV/s

Fig. 3 A typical CV curve of the Fe-B UAAP electrode in a 30% KOH solution scan rate : 0.05 mV/s

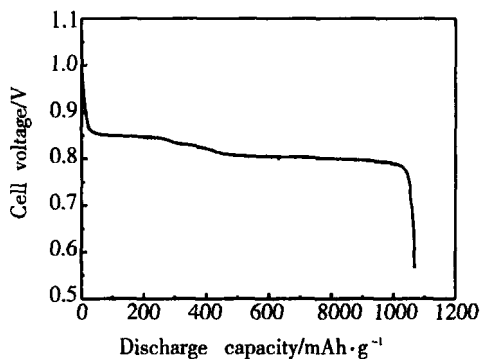


图4 Co-B 电极在 30% KOH 水溶液中的恒电流放电曲线 放电速率:100 mA/g

Fig. 4 Discharge curve of the Co-B electrode in a 30% KOH solution at constant current of 100 mA/g the voltage profile was recorded as  $E(\text{air cathode})-E(\text{Co-B anode})$

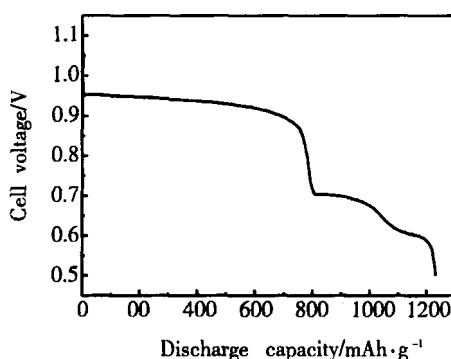


图5 Fe-B 电极在 30% KOH 水溶液中的恒流放电曲线 放电电流密度:0.05 mV/s

Fig. 5 Discharge curve of the Fe-B electrode in a 30% KOH solution at constant current of 100 mA/g the voltage profile was recorded as  $E(\text{air cathode})-E(\text{Fe-B anode})$

### 2.3 UAAP 电极的放电机理

图 6 为 Co-B 电极放电前后的 X 射线衍射谱图. 如图, 非晶态 Co-B 在放电之后出现了一组新的 X 射线衍射峰, 与  $\text{-Co(OH)}_2$  的标准图谱<sup>[6]</sup>一致, 表明对 Co-B 的放电过程, 乃发生了钴的两电子氧化反应, 生成了二价的钴.

图 7 为 Fe-B 电极放电前后的 X 射线衍射谱. 显然, 放电之前以非晶态形式存在的 Fe-B 于放电后生成了新相. 放电产物的衍射谱与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup>相似.

应指出, 在 Co-B 和 Fe-B 放电后的 XRD 谱图上观察不到与硼元素相对应的衍射峰, 这可能是由于硼的反应产物已经全部溶于电解液中. 为此, 本文采用 ICP 方法对二者放电后的电解液进行分析, 以期验证. 实验结果如表 1 所列.

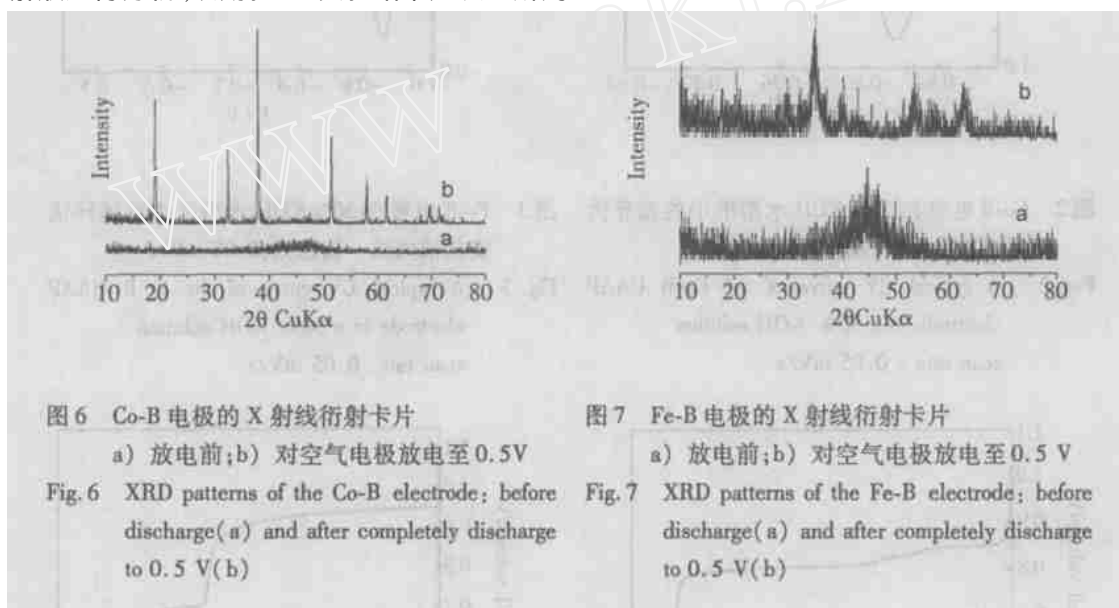


图 6 Co-B 电极的 X 射线衍射卡片

a) 放电前; b) 对空气电极放电至 0.5 V

Fig. 6 XRD patterns of the Co-B electrode; before discharge (a) and after completely discharge to 0.5 V (b)

图 7 Fe-B 电极的 X 射线衍射卡片

a) 放电前; b) 对空气电极放电至 0.5 V

Fig. 7 XRD patterns of the Fe-B electrode; before discharge (a) and after completely discharge to 0.5 V (b)

表 1 Fe-B 电极和 Co-B 电极的放电容量及按电解液中溶解产物计算所的放电容量比较

Tab. 1 A comparison of the discharged capacities of the Co-B and Fe-B electrodes with predicted capacities calculated from the amounts of B element dissolved in the discharged electrolyte

Original Content/ mg				Discharge products in electrolyte			
Co	Fe	B	$C_{\text{cal}}/\text{mAh}$	Co	Fe	B	$C_{\text{dis}}/\text{mAh}$
197.1	—	21.6	339.7	0.06	—	21.6	429.7
—	122.8	12.7	271.3	—	0.3	12.3	318.9

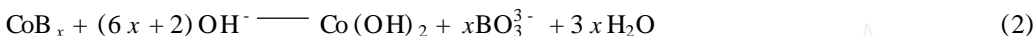
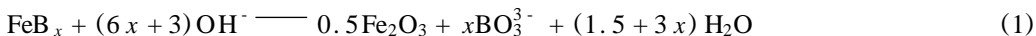
\*  $C_{\text{cal}}$  denote the theoretical capacity from the amount of B and Co (or Fe)

$C_{\text{dis}}$  denote the discharge capacity measurement from experimental cells

表 1 给出, 放电后超细非晶态粒子内的硼元素都溶解到电解质溶液中, 说明该放电过程硼

几乎是全部发生电化学氧化并释放出自身的电容量. 据此, 可进一步推导出铁和钴的放电容量分别为 500 mAh/g 和 800 mAh/g, 远高于二者作为单质时的活性材料利用率.

以上表明, Fe-B 和 Co-B 两 UAAP 电极在 KOH 溶液中均发生了如下所示的电化学反应:



## 2.4 活化机理

通常, 过渡轻金属(锰、钒、钛、铁、钴等)由于表面钝化, 在碱性溶液中很难发生电化学氧化或者具备可利用的电化学容量. 硼元素由于特殊的化学惰性和绝缘性一直被认为是电化学惰性物质. 但以上结果表明, 当过渡金属与硼形成超细非晶态合金粒子时, 过渡金属和硼元素都得到了活化. 由于 Fe-B UAAP 和 Co-B 同时具有硼化物的电子结构特征和纳米尺度, 其活化机理可以从如下几个方面解释之.

首先, 从热力学看, 硼的理论电极电势较负, 具有失去电子发生氧化反应的趋势. 然而由于其极低的导电性<sup>[8]</sup>, 实际上硼几乎不具有电化学活性. 当硼与过渡金属形成合金粒子时, 由于后者具有良好的导电性, 为硼提供了发生电化学反应的导电骨架. 又因这些含硼合金粒子具有金属硼化物的性质, 即在过渡金属与硼原子之间形成了有限的离子键<sup>[9]</sup>, 降低了硼的化学稳定性从而容易被电化学活化.

通常活性材料的利用率与其粒度成反比. 由于 UAAP 材料具有纳米尺度和大的比表面积, 可大幅降低真实电流密度, 从而减小了钝化, 更有利于提高电化学反应效率.

## 3 结 论

通过硼氢化钠还原过渡金属盐溶液制备出超细的非晶态硼化物合金粒子. 这种材料在 KOH 水溶液中表现出良好的电化学活性. 在放电电流密度为 100 mA/g 时, Fe-B 和 Co-B 分别释放出 1 200 mAh/g 和 1 100 mAh/g 的高比容量, 说明过渡金属与硼元素同时参与了电化学氧化反应. 这种电化学活化现象可能源于金属硼化物的电子结构特征与纳米尺度效应的结合, 前者导致硼元素的活化和电子导电性的改善, 后者增强了材料的反应活性和电化学利用率.

# Exceptional Electrochemical Activities of Amorphous Fe-B and Co-B Alloy Particles Used as High Capacity Anode Materials

WANG Ya-dong, AI Xin-ping, YANG Han-xi \*

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

**Abstract:** Ultrafine amorphous alloy particles (UAAP) of Fe-B and Co-B were synthesized and tested for possible use as electroactive anode materials. It is found that unlike their parent ele-

ments, the alloy particles of transition metal (TM) and boron, the Fe-B and Co-B showed superior electrochemical activities when used as anodic materials in aqueous alkaline solution. The discharge capacities of Fe-B and Co-B electrodes were observed to be 1 200 mAh/g and 1 100 mAh/g at moderately high rate of 100 mAh/g, respectively, much higher than the theoretical capacity of currently used zinc metal (820 mAh/g). The exceptional high capacities of the boride alloys were probably due to the electrochemical activation of boron atoms in the highly dispersed transition metal atoms, the better conductivity and the existence of finite ionic bond in UAAP.

**Key words:** Ultrafine particle, Amorphous alloy, Fe-B, Co-B, Anode materials, High capacities density

## References:

- [1] Allen J B, Roger Parsons, Joseph Jordan. Standard potentials in aqueous solution[J]. Marcel Dekker, Inc., 1952.
- [2] Yang H X, Wang Y D, Ai X P, et al. Metal Borides: Competitive High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries[J]. Electrochemistry and Solid State Letters, 2004, 7(7): A212 ~ 215. [3] Jianyi Shen, Zhiyu Li, Qijie Yan, et al. Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles[J]. J. Phys. Chem., 1993, 97: 8 504.
- [4] Muller S, Striebel K, Haas O.  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ : a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrode[J]. Electrochim. Acta, 1994, 39: 1 661.
- [5] Ravikumar M K, Balasubramanian T S, Shukla A K. A nickel-iron battery with roll-compacted iron electrodes[J]. J. Power Sources, 1995, 56: 209.
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 30~443.
- [7] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 39~1346, 39~0238
- [8] Eberhard Amberger, Anorganische Chemie, Walter Stumpe. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th edition[M]. Heidelberg: Springer - Verlag, 1981. Supplement Vol. 2, 82.
- [9] Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, et al. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB<sub>2</sub>-type transition metal diborides[J]. Phys. Rev. B, 2001, 63: 045115.