

功能材料

表面活性剂辅助制备 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物及储锂性能

李肖¹, 张惠¹, 王之昕¹, 郭磊², 仝翠芝¹, 冒爱琴^{3*}

(1. 国网冀北电力有限公司 智能配电网中心, 河北 秦皇岛 066100; 2. 国网冀北电力有限公司, 北京 100054; 3. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 为了进一步提高锂离子电池负极材料 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物 (HEO) 的倍率性能, 以金属硝酸盐为金属源、尿素为沉淀剂、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 为表面活性剂, 利用水热法制备了具有单一尖晶石结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 纳米材料 (HEO-DTAB)。采用 XRD、SEM、EDS、比表面及孔径分析仪对 HEO-DTAB 进行了表征, 并对其制作的电极进行了电化学性能测试。结果表明, 与未添加 DTAB 制备的材料 (HEO) 相比, HEO-DTAB 具有更小的颗粒尺寸 (10.8 nm)、更均匀的分散性、更大的比表面积 (27.88 m²/g) 和均匀的孔结构; HEO-DTAB 制作的电极在 0.2 A/g 下展示了较高的初始放电比容量 (1308 mA·h/g) 和库仑效率 (82.5%), 循环 25 圈时放电比容量为 1263 mA·h/g; 在 1 A/g 下, 循环 150 圈后的放电比容量高达 1053 mA·h/g, 是 HEO 制作的电极的 8.4 倍。HEO-DTAB 的纳米结构使其电极材料具有较大的赝电容贡献率 (91.1%, 扫描速率为 1.5 mV/s), 大幅度提升了材料的比容量和倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 尖晶石型高熵氧化物; 负极材料; 十二烷基三甲基溴化铵; 水热法; 赝电容; 有机电化学

中图分类号: TB383; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1526-09

Surfactant assisted synthesis of $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide and its lithium-ion storage performance

LI Xiao¹, ZHANG Hui¹, WANG Zhixin¹, GUO Lei², TONG Cuizhi¹, MAO Aiqin^{3*}

(1. Smart Distribution Network Center, State Grid Jibei Electric Power Co., Ltd., Qinhuangdao 066100, Hebei, China; 2. State Grid Jibei Electric Power Co., Ltd., Beijing 100054, Beijing, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China)

Abstract: In order to further improve the rate performance of anode material $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide (HEO) in lithium-ion batteries, spinel-structured $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ nanocrystalline powder (HEO-DTAB) was synthesized by hydrothermal method using metal nitrate as metal source, urea as precipitant and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) as surfactant. The powders obtained were characterized by XRD, SEM, EDS, specific surface area and pore size analyzer, followed by evaluation on electrode electrochemical performance. The results showed that the HEO-DTAB possessed smaller particle size (10.8 nm), more uniform dispersion, larger specific surface area (27.88 m²/g) and more uniform pore distribution in comparison to HEO without surfactant DTAB. The HEO-DTAB electrode exhibited a higher initial specific capacity (1308 mA·h/g), and an initial coulomb efficiency (82.5%), with a discharge specific capacity of 1263 mA·h/g at 0.2 A/g after 25 cycles. The discharge

收稿日期: 2023-07-07; 定用日期: 2023-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230554

基金项目: 国网冀北电力有限公司项目 (B70144220039)

作者简介: 李肖 (1994—), 男, 硕士, 中级工程师, E-mail: lixiaolx1994@163.com。联系人: 冒爱琴 (1978—), 女, 副教授, E-mail: maaiqin@ahut.edu.cn。

specific capacity at 1 A/g after 150 cycles was 1053 mA·h/g, which was 8.4 times that of HEO electrode. The nanostructure of HEO-DTAB led to a pronounced pseudocapacitance contribution ratio (91.1% at scan rate of 1.5 mV/s) of the electrode, significantly improving the specific capacity and rate performance of the material.

Key words: lithium-ion batteries; spinel high-entropy oxide; anode materials; dodecyl trimethyl ammonium bromide; hydrothermal method; pseudo-capacitance; electro-organic chemistry

锂离子电池 (LIBs) 作为一种二次能源, 因能量密度高、自放电低、轻质及无记忆效应等优点, 被广泛应用于便捷式电子设备和新能源汽车等领域^[1]。能源存储技术的革命性变化对下一代 LIBs 负极材料提出了更高的要求。与商业石墨 (理论比容量为 372 mA·h/g) 负极相比, 过渡金属氧化物 (TMOs) 负极具有更高的理论比容量 (600~1200 mA·h/g), 有望成为下一代 LIBs 负极材料的替代品。但 TMOs 固有的低导电性和循环过程中产生的较大体积膨胀导致储锂性能和循环性能衰减严重^[2]。近年来, 高熵氧化物 (HEOs) 作为一类由 4 种或 4 种以上氧化物以等摩尔分数或非等摩尔分数组成的新型材料, 因独特的高熵、稳定的晶体结构和多主元协同效应作为 LIBs 负极材料已逐渐崭露头角^[3-5]。2016 年, BÉRARDAN 等^[6]证实了岩盐型 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1-x-y}\text{Ga}_y\text{A}_x\text{O}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) HEOs 在室温下具有超强的 Li^+ 传导率 ($>10^{-3}$ S/cm), 该研究成果开启了 HEOs 在 LIBs 领域的应用研究。此后, 具有岩盐型、尖晶石型和钙钛矿型的一系列 HEOs 在充放电过程中保持了结构的完整性, 表现出更优异的锂离子存储性能和高效的循环稳定性^[3,7]。

尖晶石型 HEOs 因理论比容量高和独特的三维传输通道等优点, 获得极大的关注^[8-10]。WANG 等^[8]采用高温固相法在 900、950 和 1000 °C 下制备了尖晶石型 $(\text{FeCoCrNiMn})_3\text{O}_4\cdot\text{HEOs}$, 其中 950 °C 制备的 HEO 展示了最优异的电化学性能, 在 0.5 A/g 下循环 300 圈后比容量为 402 mA·h/g, 在 2 A/g 下可获得 180 mA·h/g 的可逆比容量, 丰富的氧空位使其具有优异的倍率性能, 提升了电子/离子的传输能力, 增加了额外反应活性位点。XIAO 等^[9]采用高温固相法制备了 $(\text{FeNiCrMnX})_3\text{O}_4$ ($\text{X}=\text{Zn}, \text{Mg}$) 锂离子负极材料, $(\text{FeNiCrMnZn})_3\text{O}_4$ 具有优异的循环性能和倍率性能, 在 0.5 A/g 下循环 185 圈的放电比容量为 185 mA·h/g。纳米化策略是广泛应用于改善电池性能的简便方法, 电极材料的纳米化不仅可以使电极的电流密度降低, 减少电极的极化用途; 还可以增大电极材料与电解液的接触面积、提供更多的锂离子迁移通道、缩短电子/离子的传输距离, 从而提高电极材料的倍率性能^[11-12]。

本文拟利用纳米化策略采用水热法来制备尖晶

石型 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 纳米负极材料, 探讨水热过程中表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 的添加与否对制备粉体微观结构和储锂性能的影响。期望添加表面活性剂制备的电极材料不仅具有颗粒尺寸小、分散性好的特征, 可能缩短锂离子的传输距离和增大电极电解液的接触面积; 而且锂离子存储机制可能以赝电容行为为主, 能够提升锂离子传输动力学, 最终获得优异的倍率性能和超高的锂离子存储性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、DTAB, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑、海藻酸钠、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、六氟磷酸锂 (LiPF_6), 电池级, 科路得实验器材科技有限公司; Celgard 2400 微孔聚丙烯膜, 美国 Celgard 公司; 高纯锂片, 泰州市亚骏电池材料有限公司; 去离子水, 自制。

Rigaku Mini-Flex-600 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; SIGMA HV-01-043 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; SEM 附带的 X-Flash Detector 5010 型 X 射线能谱仪 (EDS), 德国 Bruker 公司; JW-BK200 型比表面及孔径分析仪, 北京精微高博科技有限公司; 725-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Varian 公司; Neware CT-4008T-5V 10 mA-164 电池测试系统, 深圳市新威尔电子有限公司; CHI-760E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; Super (1220/750/900) 型手套箱, 米开罗那 (上海) 工业智能科技股份有限公司。

1.2 高熵氧化物的制备

采用水热法结合高温煅烧制备尖晶石型 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 纳米粉体。

首先, 称取一定质量的金属硝酸盐 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 分别溶于蒸馏水中, 配制成浓度均为 0.625 mol/L 的金属硝酸盐溶液, 各取 3 mL; 接着, 加入 1.6892 g (0.03 mol)

尿素和 0.2134 g (0.7 mmol) DTAB; 然后, 将上述混合溶液加去离子水至 20 mL 且磁力搅拌均匀后, 移至 25 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 在 140 °C 下水热反应 4 h 后, 降至室温后真空抽滤, 并分别用蒸馏水和无水乙醇清洗 2 次, 真空冷冻干燥 (-80 °C,

预冻 30 min, 然后干燥 24 h) 后得到 HEO 前驱体; 最后, 将前驱体放入管式黄金炉中, 在 750 °C 空气气氛下保温 30 min 后空冷, 研磨得到最终样品。添加和未添加表面活性剂的样品简称为 HEO-DTAB 和 HEO, 具体制备示意图如图 1 所示。

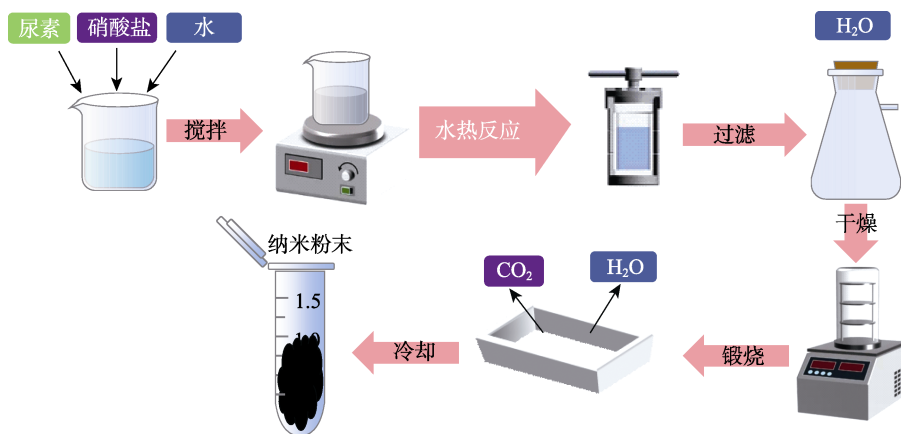


图 1 水热法制备 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrothermal preparation of $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$

1.3 结构表征与性能测试

采用 XRD 分析样品的晶体结构, 其中 X 射线源为 Cu K_{α} , 扫描速率为 1 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 。采用 SEM 观察样品的微观形貌, 并借助 EDS 测试元素分布。采用比表面及孔径分析仪, 以液氮为吸附介质, 在相对压力 (p/p_0) = 0.0292~0.9931 内测试样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线, 并借助于 BET 模型计算比表面积, BJH 法计算孔分布。采用 ICP-OES 测定试样中金属元素相对含量。

半电池组装与电化学性能测试:

(1) CR2025 扣式半电池组装: 工作电极由高熵氧化物、导电剂炭黑和黏结剂海藻酸钠 (质量比为 7 : 2 : 1) 在玛瑙研钵中加少量去离子水研磨均匀后涂敷于铜箔上制得, 直径为 13.9 mm, 高熵氧化物负载质量为 1.8~2.0 mg。电池组装是在充满氩气的手套箱中进行, 直径为 15.6 mm 高纯锂片为对电极, 多孔聚丙烯膜为隔膜, 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{DMC}+\text{EC}+\text{DEC}$ (DMC、EC、DEC 体积比 1 : 1 : 1) 溶液为电解液。

(2) 电化学性能测试: 采用电池测试系统在室温下进行恒流充放电和倍率性能测试, 电压范围为 0.01~3 V; 采用电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 其中 CV 测试的电压区间为 0.01~3.0 V, EIS 测试频率为 0.01~ 1.0×10^5 Hz, 扫描速率为 0.5 mV/s、振幅为 0.005 V。

2 结果与讨论

2.1 高熵氧化物结构与形貌表征

图 2 为制备样品的 XRD 谱图。

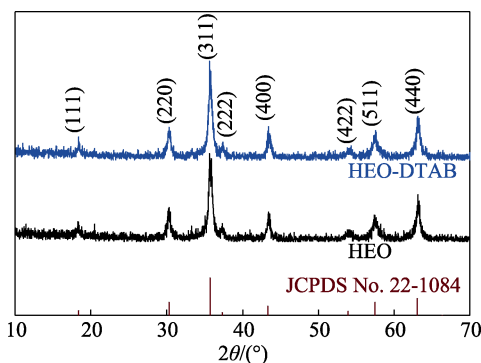


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of as-synthesized samples

由图 2 可见, 两个样品的特征衍射峰均与具有面心立方 (*fcc*) 晶系尖晶石结构的 CoCr_2O_4 标准 XRD 谱图 (JCPDS No. 22-1084) 一一对应, 且未发现任何杂峰, 表明制备的样品具有单一尖晶石结构, 没有杂质成分的存在^[13]。

图 3a、b 为制备样品的 SEM 图。从图 3a、b 可见, HEO-DTAB 颗粒尺寸分布更均匀, 进一步地, 根据谢乐公式 $D=k\lambda/(B\cos\theta)$ [D 为晶粒尺寸, nm; k 为常数, 0.89; λ 为 X 射线的波长, 0.15046 nm; β 为衍射峰的半高宽, ($^{\circ}$); θ 为衍射角的一半, ($^{\circ}$)] 计算出 HEO 和 HEO-DTAB 的晶粒大小分别为 18.8 和 10.8 nm, HEO-DTAB 的晶粒尺寸明显较 HEO 减小。HEO 表现出更严重的团聚现象。这是因为, 在水热反应过程中, 起到分散作用的表面活性剂可将生成的氢氧化物或氧化物前驱体包裹, 使之分散, 有利于得到粒径较小的高熵氧化物前驱体, 煅烧后分散性良好。

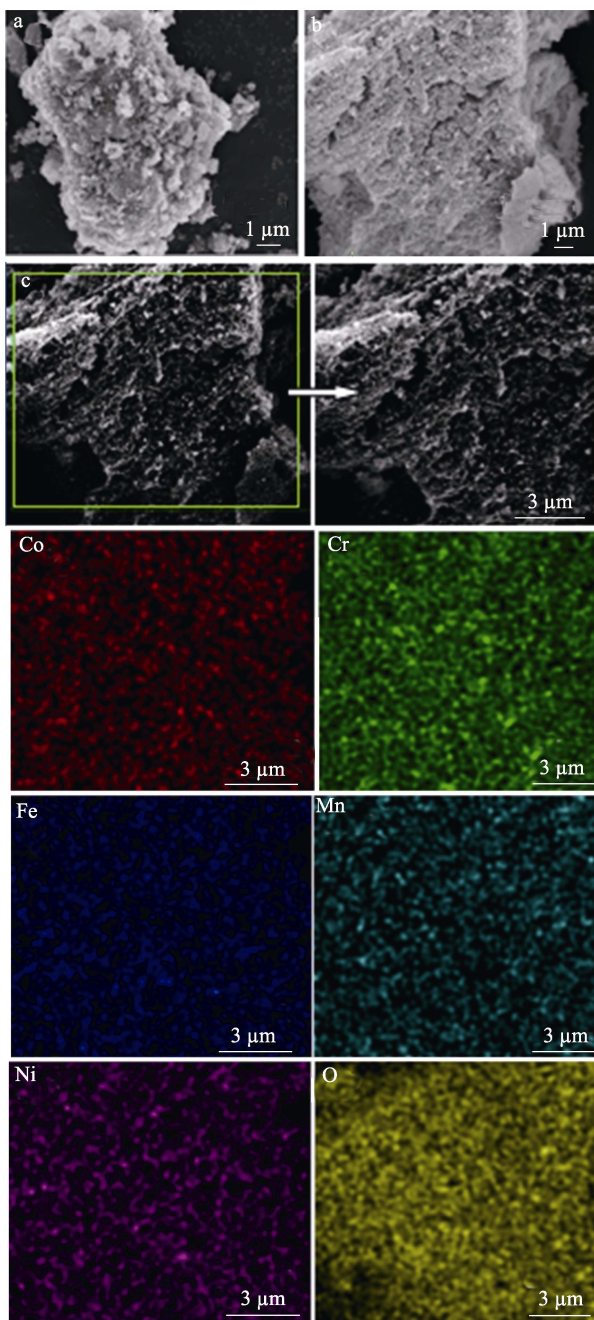
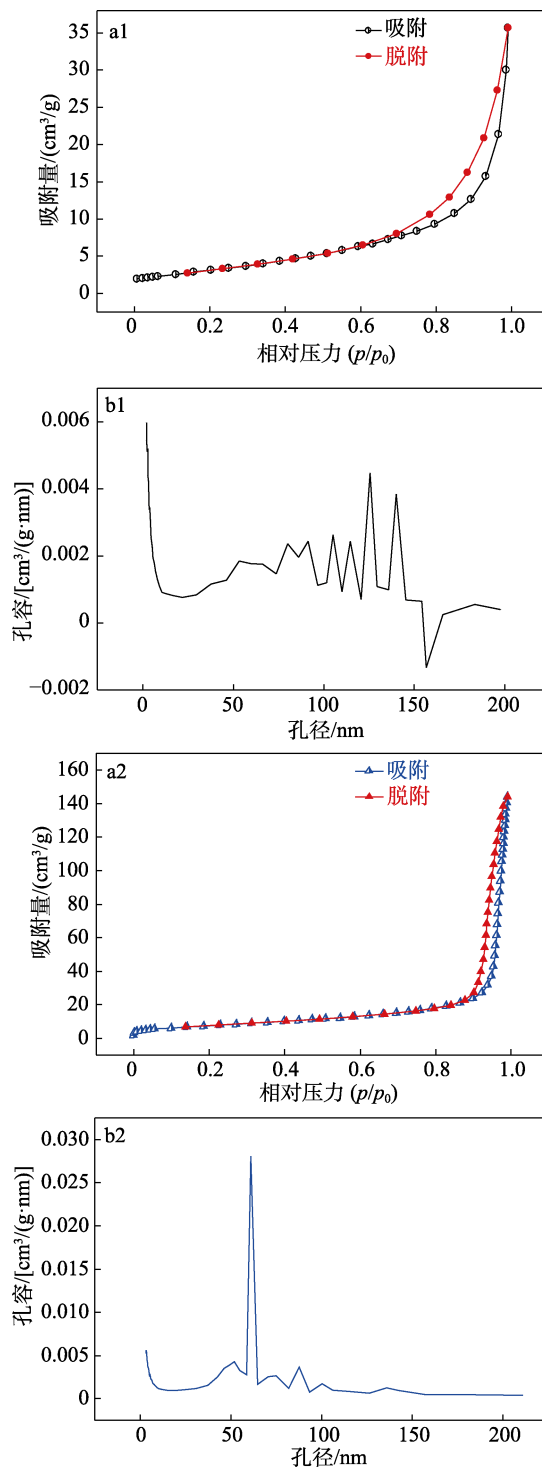


图 3 HEO (a)、HEO-DTAB (b) 的 SEM 图; HEO-DTAB 的元素 EDS Mapping 图 (c)
Fig. 3 SEM images of HEO (a) and HEO-DTAB (b), as well as elemental EDS Mappings of HEO-DTAB (c)

图 3c 为 HEO-DTAB 的元素 EDS Mapping 图。从图 3c 可以看出, 各元素分布均匀, 表明材料均匀性良好, 将有利于材料性能的稳定。ICP-OES 测试表明, HEO-DTAB 中 $n(\text{Co}) : n(\text{Cr}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) = 1.00 : 1.00 : 1.00 : 1.19 : 0.99$, 近似等物质的量比, 与原料物质的量比 [$n(\text{Co}) : n(\text{Cr}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) = 1 : 1 : 1 : 1 : 1$] 一致。

一般而言, 颗粒尺寸的减小和均匀分散性的提高会增大电极活性材料与电解液的接触面积, 缩短 Li⁺ 扩散路径, 从而改善电极的电化学性能^[2,14]。

HEO、HEO-DTAB 的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布见图 4。



a1、b1—HEO; a2、b2—HEO-DTAB

图 4 HEO、HEO-DTAB 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a1、a2) 及孔径分布 (b1、b2)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a1, a2) and pore size distribution (b1, b2) of HEO and HEO-DTAB

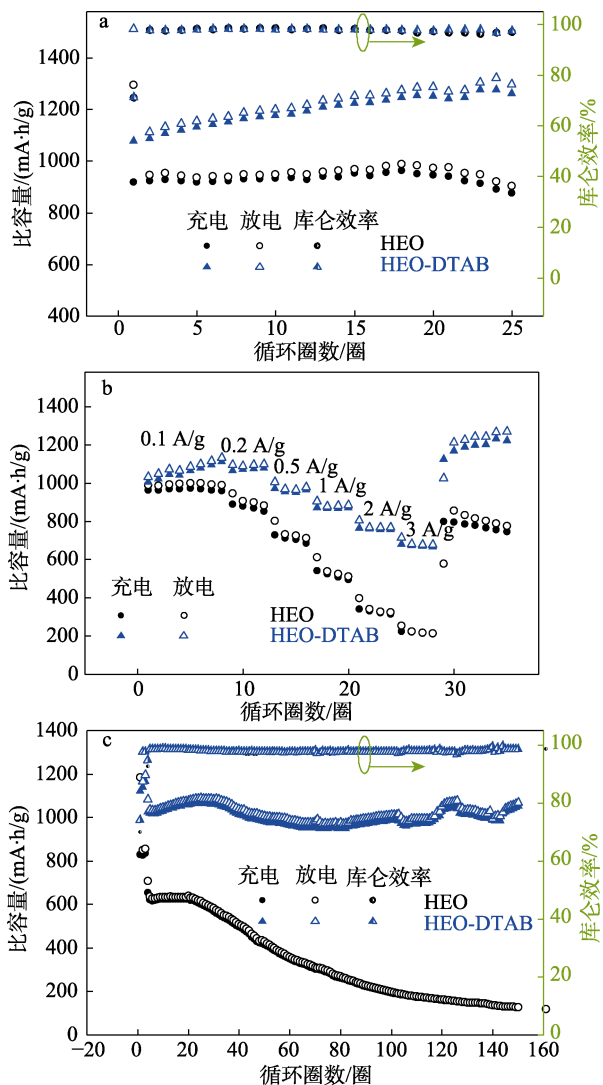
由图 4a1、a2 可知, 两个样品的 N₂ 吸附-脱附等温线均属于 IV 型等温线^[15], 在低压段和中压段 $p/p_0 = 0.3 \sim 0.8$ 吸附量平缓增加; 在高压段 $p/p_0 = 0.9 \sim 1.0$ 吸附量有一突增, 此段反应了样品的堆积孔情

况。通过 BET 模型计算出 HEO 和 HEO-DTAB 的比表面积分别为 11.76 和 27.88 m²/g, HEO-DTAB 的比表面积相对于 HEO 成倍增加。HEO-DTAB 较大的比表面积不仅可提供丰富的反应位点, 还可使电解液能充分地 与活性物质接触, 缩短电荷的传输距离, 从而有利于电化学性能的提高^[16]。

由图 4b1、b2 可知, HEO-DTAB 粒子堆积孔更加均一, 这是因为, 表面活性剂的引入使 HEO-DTAB 的颗粒尺寸更小, 且分散更均匀, 从而使样品堆积孔更加均匀。

2.2 电化学性能分析

HEO 和 HEO-DTAB 在 0.2 A/g 下循环性能和库仑效率、倍率性能、1 A/g 电流密度下长循环性能和库仑效率见图 5。



a—0.2 A/g 下循环性能和库仑效率; b—倍率性能; c—1 A/g 下长循环性能和库仑效率

图 5 HEO 和 HEO-DTAB 的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of HEO and HEO-DTAB

由图 5a、c 可以看出, 循环初期, 前 2 圈的比容量先降低, 此后比容量呈上升的趋势, 这是典型

的转化型电极材料的特征。在转化型电极材料中, 循环前期电解质的分解导致固体电解质界面 (SEI) 膜的生成和一部分 Li 的不可逆损失, 从而使比容量出现下降的趋势^[17]。随着循环圈数的不断增加, 电解液逐渐渗透到晶粒内部, 使电极材料得到充分活化, 电极容量呈上升趋势^[18-19]。从图 5a、c 还可以明显看出, 随着循环的进一步进行, HEO 的比容量呈下降趋势, 尤其在 1 A/g 下, 循环 150 圈后的放电比容量仅为 125 mA·h/g。而 HEO-DTAB 不管在 0.2 A/g 还是 1 A/g 下, 随着循环的进行, 展示了较高的比容量和优异的循环稳定性, 在 0.2 A/g 下, 循环 25 圈的放电比容量高达 1263 mA·h/g; 在 1 A/g 下, 循环 150 圈的放电比容量为 1053 mA·h/g, 是 HEO 的 8.4 倍。HEO-DTAB 和 HEO 储锂性能的差异主要归因于颗粒尺寸、分散均匀性和比表面积等微观结构的差异。高熵氧化物负极材料由于构型熵稳定的晶体结构, 在循环过程中易保持结构的稳定性^[3]。HEO 由于颗粒团聚较严重和孔结构不均一, 可能导致在大电流充放电过程中颗粒离析, 进而使其产生损失和 SEI 膜增厚等, 引起比容量急剧降低, 但随着循环的进行, 比容量基本趋于稳定。

根据式 (1) 计算 (Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})₃O₄ 的理论比容量:

$$C = \frac{nF}{3.6M} \quad (1)$$

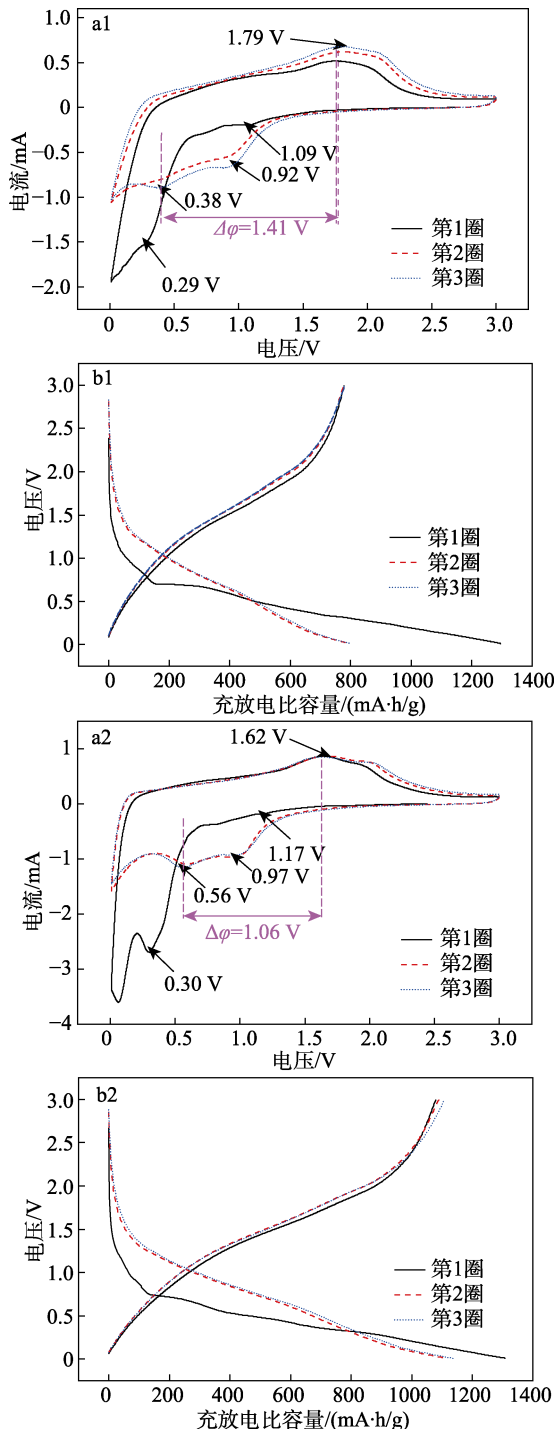
式中: C 为理论比容量, mA·h/g; n 为 1 mol 活性物质发生转化反应所含的电子数, (Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})₃O₄ 的 n 为 8; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; M 为 (Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})₃O₄ 的相对分子质量。

经计算, (Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})₃O₄ 的理论比容量为 923.2 mA·h/g^[20]。而 HEO-DTAB 电极的可逆比容量 (在 0.2 A/g 下, 循环 25 圈的放电比容量高达 1263 mA·h/g) 远高于其理论比容量。LI 等^[21]研究表明, 一些负极材料往往具有高于常规储锂机制 (即嵌入, 合金化和转化) 预测的理论比容量。这是因为, 在首次放电过程中, Li⁺均匀地插入到材料主体中, 然后转化为相分离的金属和 Li₂O, 在金属和 Li₂O 相紧密接触的地方易产生界面电荷存储。这种界面电荷存储效应优先出现在氧化物等转化型负极材料中; 且受粒径的影响很大, 尤其在纳米结构中起主导作用。HEO-DTAB 具有较小且均匀的颗粒尺寸、较大的比表面积和均一的孔结构, 在循环过程中不仅易保持结构的稳定性, 还具有高于理论值的比容量。

从图 5b 可知, HEO-DTAB 具有优异的倍率性能, 在 0.1 A/g 时, 放电比容量为 1094 mA·h/g, 在 0.2、0.5、1、2 和 3 A/g 时, 放电比容量略有下降, 分别为 1066、955、869、769 和 670 mA·h/g, 即使在 3 A/g 下, 放电比容量保持率仍高达 61.2%; 当恢复至 0.1 A/g

时, 放电比容量又增加至 1125 mA·h/g。这得益于 HEO-DTAB 电极具有明显提升的赝电容贡献率。

图6为HEO和HEO-DTAB的CV曲线与0.2 A/g下的充放电曲线。



a1、b1—HEO; a2、b2—HEO-DTAB

图6 HEO和HEO-DTAB在0.5 mV/s扫描速率下的CV曲线(a1、a2)与0.2 A/g下的充放电曲线(b1、b2)

Fig. 6 CV curves (a1, a2) at 0.5 mV/s and discharge/charge profiles (b1, b2) at 0.2 A/g of HEO and HEO-DTAB

图6a1、a2为两电极在0.01~3.0 V范围和0.5 mV/s扫描速率下的CV曲线。从图6a1、a2可以看出, 两电极CV曲线类似, 仅氧化还原峰的位置略有不同, 表明, 表面活性剂对电极材料储锂机制的影响很小。其中, HEO-DTAB电极在首次放电时在1.17 V处出现了第1个还原峰, 对应充放电曲线1.0~1.3 V处的充放电平台, 此不可逆还原峰在以后的循环中消失, 对应于电解液分解, 在电极表面形成了SEI膜; 随后在0.30 V处出现了1个宽化且巨大的还原峰, 这对应于金属阳离子的还原和相应 Li_2O 的生成, 也对应0.75~0.25 V处的放电平台。在随后的充电过程中, 1.62 V处宽化的氧化峰对应金属单质的氧化和 Li_2O 的分解。

在第2圈和第3圈循环中, 放电过程出现了两个相邻的还原峰, 对应于部分金属阳离子先由高价还原为低价, 再进一步还原为金属单质。从图6a1和a2还可以看出, HEO-DTAB电极第2圈和第3圈的CV曲线几乎重合, 表明HEO-DTAB电极在充放电过程中具有优异的可逆性。此外, 电极氧化还原峰的电势差($\Delta\phi$)越小, 电极的极化程度越小, 电极的可逆性越好。HEO-DTAB电极的 $\Delta\phi$ (1.06 V) 小于HEO电极的 $\Delta\phi$ (1.41 V), 进一步证明了HEO-DTAB电极具有更优的可逆性。

从图6b1、b2可以看出, 两电极的充放电曲线均能很好地与其CV曲线对应。HEO电极的初始放电比容量和库仑效率分别为778 mA·h/g和60.0%; HEO-DTAB电极的初始放电比容量和库仑效率分别为1308 mA·h/g和82.5%。HEO-DTAB电极具有更优异的初始放电比容量和库仑效率。

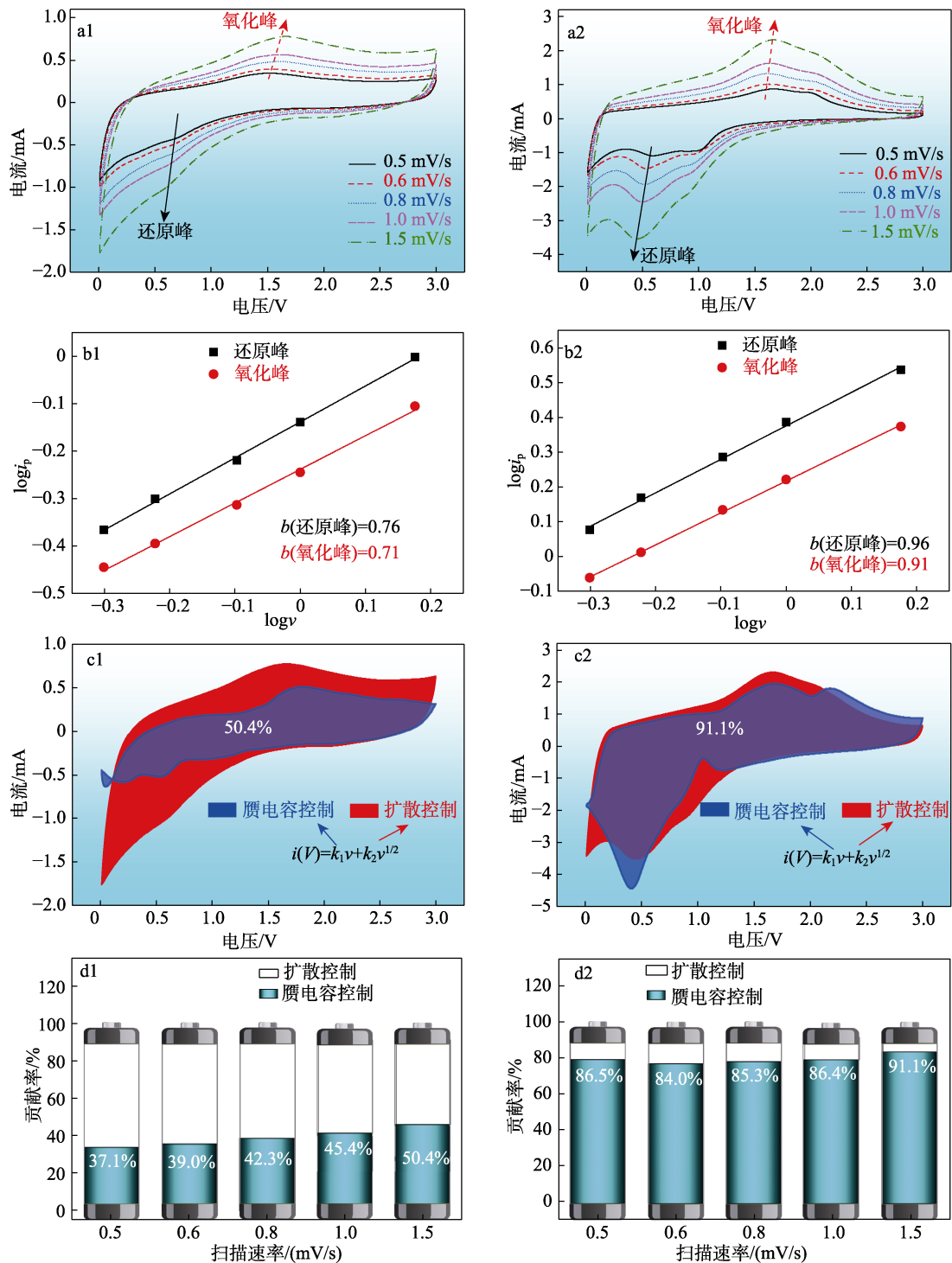
2.3 动力学分析

为了进一步探究HEO-DTAB电极比容量远高于理论比容量的原因, 利用不同扫描速率下的CV曲线, 探讨了储锂机制。图7a1、a2分别为HEO和HEO-DTAB电极在不同扫速下的CV曲线。

从图7a1、a2可以看出, CV曲线的形状相似, 随着扫描速率的不断增大, 氧化峰与还原峰的峰位差逐渐增大。为了研究电极材料的储锂机制, 通常利用不同扫描速率下的CV测试, 获得峰值电流与扫描速率的关系, 如式(2)所示:

$$\log i_p = b \log v + \log a \quad (2)$$

式中: i_p 为峰值电流, mA; v 为扫描速率, mV/s; a 为常数; b 为0.5~1.0之间的变化值, 用来判断储锂机制。当 $b=0.5$ 时, 电极反应由扩散控制; 当 $b=1.0$ 时, 电极反应由赝电容控制; 当 $0.5 < b < 1.0$ 时, 电极反应由扩散和赝电容混合控制^[20]。



a1、b1、c1、d1—HEO；a2、b2、c2、d2—HEO-DTAB；a1、a2—CV 曲线；b1、b2— $\log i_p$ 与 $\log v$ 关系曲线；c1、c2—1.5 mV/s 时赝电容（蓝色区域）和扩散（红色区域）控制的贡献率；d1、d2—不同扫描速率下的赝电容贡献率

图 7 HEO 和 HEO-DTAB 电极的动力学性能

Fig. 7 Kinetics properties of HEO and HEO-DTAB electrodes

从图 7b1、b2 可知，HEO-DTAB 电极的还原峰和氧化峰的 $b=0.91$ 和 0.96 ，表明 HEO-DTAB 的电极反应主要由赝电容主导。

利用式 (3) 对两电极不同扫描速率下的赝电容贡献率进行了计算，结果如图 7c1、d1、c2 和 d2 所示：

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (3)$$

式中： $i(V)$ 为特定电压 V 下的电流，mA； v 为扫描速率，mV/s； k_1 和 k_2 为在特定电压 V 测得的 $i(V)$ 与 v 进行拟合的数值，常数； $k_1 v$ 为赝电容贡献的电流，mA； $k_2 v^{1/2}$ 为扩散控制的电流，mA。

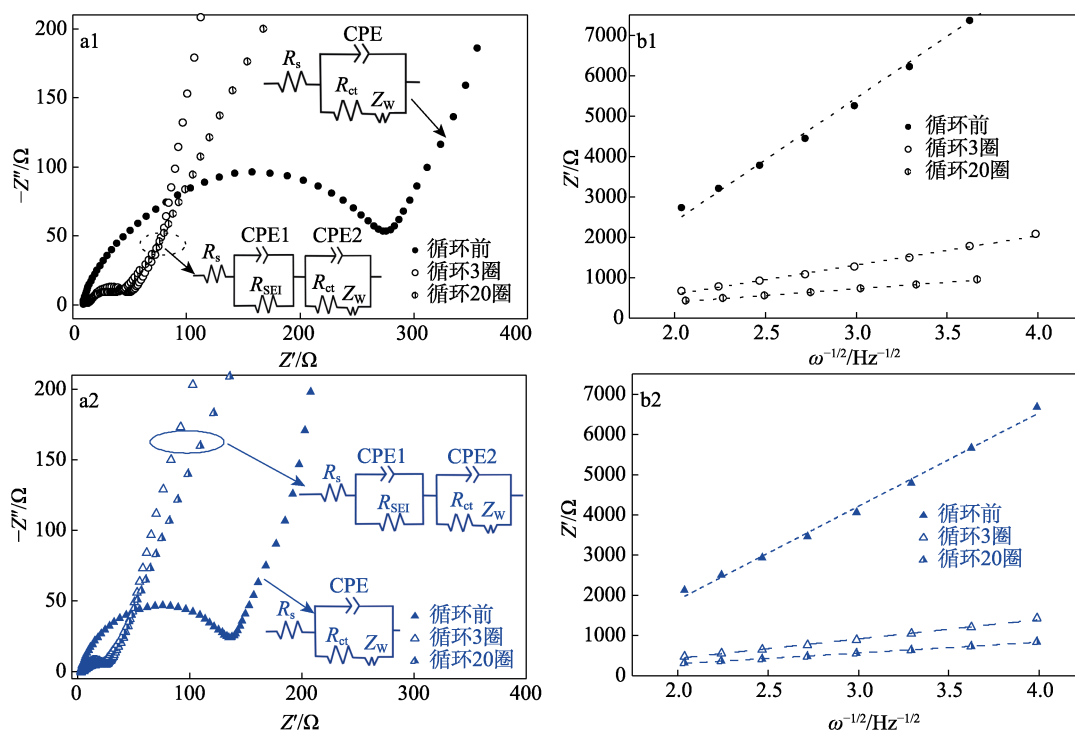
从图 7d1、d2 可以明显看出，在特定扫描速率下，HEO-DTAB 电极的赝电容贡献率明显高于

HEO, 且随着扫描速率从 0.5 mV/s 增至 1.5 mV/s, 赝电容贡献率由 86.5% 增至 91.1%; 相反, HEO 电极赝电容贡献率较小, 其在最大扫描速率 (1.5 mV/s) 时的赝电容贡献率仅为 50.4%, 远小于 HEO-DTAB 电极在最小扫描速率 0.5 mV/s 时的赝电容贡献率 86.5%。原因可能是 HEO-DTAB 较小的颗粒尺寸与均匀的孔结构使电解液能与活性物质充分接触, 从而使材料表面具有更丰富的反应位点。赝电容是在电极材料表面发生的快速、可逆的氧化还原反应, 不仅可提供额外的比容量, 还可提高电极的倍率性能。

为了进一步探索循环过程中两电极的动力学参

数, 对循环前、循环 3 和 20 圈后的两电极进行了 EIS 测试, 结果如图 8a1、a2 所示, 插图为等效电路图, 拟合结果见表 1。其中, R_s 为电池内阻, Ω ; R_{ct} 为电极/电解质界面上的电荷转移电阻, Ω ; R_{SEI} 为 SEI 膜阻抗, Ω ; 常相位角元素 CPE 代表双电层电容, Z_w 为 Warburg 阻抗, Ω 。电荷转移电阻与材料的本身性质相关, 电荷转移电阻越小, 越有利于电荷的传输。一般而言, 高频区的半圆越小, R_s 和 R_{ct} 越小。

由表 1 可以看出, 随着循环的进行, 活性物质逐步活化, 两电极的 R_{ct} 均减小。在相同循环条件下 HEO-DTAB 电极的 R_{ct} 均小于 HEO 电极。



a1、b1—HEO; a2、b2—HEO—DTAB

图 8 HEO 和 HEO-DTAB 的 EIS 谱图 (a1、a2) 和等效电路以及在低频区域 $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 的关系图 (b1、b2)

Fig. 8 EIS spectra (a1, a2) and equivalent circuit, as well as plots of Z' against $\omega^{-1/2}$ in low-frequency region (b1, b2) of electrodes HEO and HEO-DTAB

图 8b1、b2 为两电极 $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 的直线关系图, 利用式 (4) 和 (5) 可以计算出锂离子扩散系数, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 随着循环的不断进行, 两电极的锂离子扩散系数 D_{Li^+} 均不断增大且 HEO-DTAB 电极的 D_{Li^+} 始终大于 HEO。上述结果进一步证实, 添加表面活性剂后, HEO-DTAB 电极具有更优异的动力学参数, 即较小的粒度、良好的分散性和均匀的孔隙结构可有效提高电子和锂离子的传输效率, 从而提高电化学性能。

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (4)$$

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (5)$$

式中: D_{Li^+} 为锂离子扩散系数, cm^2/s ; R 为气体常数, $8.3145 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为测试温度, 298.15 K ; A 为电极的表面积, 1.52184 cm^2 ; n 为 1 mol 活性物质发生转化反应所含的电子数, $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 的 $n=8$; F 为法拉第常数, $96485.33 \text{ C}/\text{mol}$; c 为电解液中 Li^+ 的浓度, $1 \text{ mol}/\text{L}$; σ 为 Warburg 阻抗系数, 即实部 (Z') 与低频区频率 ($\omega^{-1/2}$) 关系拟合曲线的斜率, Ω 。

表 1 电极循环前和循环不同圈数的等效电路图参数
Table 1 Parameters of equivalent circuit diagrams of the electrodes before and after different cycles

样品	R_s/Ω			R_{ct}/Ω			σ			$D_{Li^+}/(\times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s})$		
	循环前	3 圈	20 圈	循环前	3 圈	20 圈	循环前	3 圈	20 圈	循环前	3 圈	20 圈
HEO	8.4	14.9	13.8	287.5	39.9	32.6	3051	724	326	1.58	28.04	138.30
HEO-DTAB	1.9	4.0	6.8	143.1	24.4	18.0	2325	481	267	2.72	63.53	206.18

3 结论

本研究利用水热法成功制备出尖晶石型 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物纳米粉体材料,研究了表面活性剂 DTAB 的添加与否对粉体微观结构和锂离子存储性能的影响。结论如下:

(1) 通过水热法制备的具有单一尖晶石结构的 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体材料,添加 DTAB 的 HEO-DTAB 粉体具有更小的颗粒尺寸 (10.8 nm)、更均匀的分散性、更大的比表面积 ($27.88 \text{ m}^2/\text{g}$) 和均一的孔结构。

(2) 由 HEO-DTAB 制作的电极不仅展示了较高的初始放电比容量 ($1308 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 和显著增强的首圈库仑效率 (82.5%)、较高的比容量以及良好的循环稳定性和优异的倍率性能: 在 $0.2 \text{ A}/\text{g}$ 时, 循环 25 圈后放电比容量为 $1263 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 下, 循环 150 圈后的放电比容量是由未添加 DTAB 的 HEO 制作的电极的 8.4 倍, 高达 $1053 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

(3) HEO-DTAB 电化学性能提升主要归因于: 其拥有更小的颗粒尺寸、更均匀的分散性、更大的比表面积和更均一的孔结构, 不仅增大了电极活性材料与电解液的接触接触, 缩短了电子/离子扩散路径, 提供了丰富的反应位点, 从而大大提高了动力学参数; 同时电极材料的储锂机制由赝电容主导, 赝电容有助于提高电极材料的倍率性能。

(4) 通过纳米化策略可有效提高 HEOs 负极材料的电化学性能, 有望为制备高倍率、长循环的高熵氧化物负极材料提供一种思路。

参考文献:

[1] WANG S (王帅), TANG M (唐梦), CAO H (曹虎), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2161-2171.

[2] NGUYEN T X, TSAI C C, PATRA J, *et al.* Co-free high entropy spinel oxide anode with controlled morphology and crystallinity for outstanding charge/discharge performance in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(1): 132658.

[3] LIU X F, LI X K, LI Y G, *et al.* High-entropy oxide: A future anode contender for lithium-ion battery[J]. *Ecomat*, 2022, 4(6): e12261.

[4] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, *et al.* High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(3): 385-441.

[5] LI S, PENG Z J, FU X L. $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$ high-entropy oxide with high capacity and ultra-long life for Li-ion

battery anodes[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(1): 59-71.

[6] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(24): 9536-9541.

[7] AMIRI A, SHAHBAZIAN-YASSAR R. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 782-823.

[8] WANG D, JIANG S D, DUAN C Q, *et al.* Spinel-structured high entropy oxide $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ as anode towards superior lithium storage performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156158.

[9] XIAO B, WU G, WANG T D, *et al.* High entropy oxides $(\text{FeNiCrMnX})_3\text{O}_4$ (X=Zn, Mg) as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 33972-33977.

[10] LI H J, DUAN Y R, ZHAO Z X, *et al.* Atomic-scale storage mechanism in ultrasmall size $(\text{FeCuCrMnNi})_3\text{O}_4/\text{rGO}$ with super-stable sodium storage and accelerated kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143951.

[11] JUNG S K, HWANG I, CHANG D, *et al.* Nanoscale phenomena in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6684-6737.

[12] LU J, CHEN Z H, MA Z F, *et al.* The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(12): 1031-1038.

[13] MAO A, XIANG H Z, ZHANG Z G, *et al.* A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 497: 165884.

[14] XIANG H Z, XIE H X, CHEN Y X, *et al.* Porous spinel-type $(\text{Al}_{0.2}\text{CoCrFeMnNi})_{0.58}\text{O}_{4-\delta}$ high-entropy oxide as a novel high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(13): 8127-8142.

[15] ZHENG Y N, YI Y K, FAN M H, *et al.* A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 678-683.

[16] LI W, LIU J, ZHAO D Y. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(6): 16023.

[17] JIA Y J, CHEN S J, SHAO X, *et al.* Synergetic effect of lattice distortion and oxygen vacancies on high-rate lithium-ion storage in high-entropy perovskite oxide[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(6): 1214-1227.

[18] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, *et al.* High entropy oxides for reversible energy storage[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3400.

[19] XIAO B, WU G, WANG T D, *et al.* Enhanced Li-ion diffusion and cycling stability of Ni-free high-entropy spinel oxide anodes with high-concentration oxygen vacancies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(2): 2792-2803.

[20] JIA Y G (贾洋刚), SHAO X (邵霞), CHEN J (程婕), *et al.* Preparation and lithium storage performance of pseudocapacitance-controlled perovskite high-entropy oxide $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ anode materials[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2022, 43(8): 20220157.

[21] LI Q, LI H S, XIA Q T, *et al.* Extra storage capacity in transition metal oxide lithium-ion batteries revealed by *in situ* magnetometry[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 76-83.