

# 高性能无钴化钙钛矿型高熵氧化物负极材料的制备及储锂性能研究

贾洋刚<sup>a</sup> 陈诗洁<sup>a</sup> 邵霞<sup>a</sup> 程婕<sup>a</sup> 林娜<sup>a</sup> 方道来<sup>a</sup>

冒爱琴<sup>\*,a,b</sup> 李灿华<sup>\*,c</sup>

(<sup>a</sup> 安徽工业大学 材料科学与工程学院 马鞍山 243032)

(<sup>b</sup> 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室 马鞍山 243032)

(<sup>c</sup> 安徽工业大学 冶金工程学院 马鞍山 243032)

**摘要** 高熵氧化物由于独特的高熵效应、多主元协同效应和可定制的结构,作为能量存储材料受到广泛地关注.本研究采用金属硝酸盐为金属源,甘氨酸为燃料,通过溶液燃烧法成功合成了一系列无钴的钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) 锂离子电池负极材料,研究了粉体的微观结构和电化学性能.结果表明:所制备的钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{O}_3$  均为单相钙钛矿结构,形貌为多孔网状且各组成元素分布均匀,其中引入非活性元素 Mg 或活性元素 Cu 的高熵氧化物电化学性能相近;无钴化  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  电极具有最高的比容量( $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 250 圈后可逆比容量为  $1014 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、优异的循环稳定性( $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 1000 圈后可逆比容量为  $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  且几乎没有容量衰减)以及卓越的倍率性能( $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下可逆比容量为  $396 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下可逆比容量为  $198 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 47.9%). 电化学性能提升主要归因于活性元素 Zn 的加入可以在还原过程中形成 Li-Zn 合金使得电极比容量明显增加;同时较高的比表面积、介孔结构以及丰富的表面氧空位使其具有较高的电导率( $0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、锂离子扩散系数( $2.1\times 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )和较大的赝电容贡献率,从而显著提升了材料的比容量和倍率性能.因此,引入能够与锂发生合金化反应的元素(如 Zn)可以极大地提高电化学性能,有利于为设计成本低廉、性能优异的无钴化高熵材料提供新的设计理念和思路.

**关键词** 锂离子电池负极材料; 高熵氧化物; 钙钛矿结构; 合金化; 赝电容

## Preparation and High-performance Lithium-ion Storage of Cobalt-free Perovskite High-entropy Oxide Anode Materials

Jia, Yanggang<sup>a</sup> Chen, Shijie<sup>a</sup> Shao, Xia<sup>a</sup> Cheng, Jie<sup>a</sup> Lin, Na<sup>a</sup> Fang, Daolai<sup>a</sup>  
Mao, Aiqin<sup>\*,a,b</sup> Li, Canhua<sup>\*,c</sup>

(<sup>a</sup> School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032)

(<sup>b</sup> Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032)

(<sup>c</sup> School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032)

**Abstract** High-entropy oxides (HEOs) have become increasingly popular as energy storage materials owing to their unique high-entropy effect, multi-principal synergy effect and customizable structure. In this study, a series of cobalt-free perovskite high-entropy oxide  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) lithium-ion battery anode materials were successfully synthesized by solution combustion method using metal nitrate as the metal source and glycine as the fuel. The microstructure and electrochemical properties of the as-prepared powders were investigated. The results show that the as-prepared high-entropy oxides crystallize into single-phase perovskite structure with porous foam-like shape and chemical/microstructural homogeneity. Furthermore, the as-prepared HEOs introducing inactive element Mg or active element Cu possess similar electrochemical performance; while the  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  electrode exhibits a highest reversible capacity ( $1014 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  after 250 cycles), excellent cycling stability ( $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  and almost no capacity decay after 1000 cycles) and outstanding rate performance. Such excellent performance can be attributed to the addition of active element Zn, which can form Li-Zn alloy during the reduction process that makes the specific capacity increase significantly. Meanwhile, its higher specific surface area, mesoporous structure and abundant surface oxygen vacancies

\* E-mail: maoaiqinmaq@163.com, Tel.: 13855599146; licanhua1979@163.com, Tel.: 18162347179

Received February 23, 2023; published April 17, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 2008085ME125), the Director's Fund of Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advance Metal Materials, Ministry of Education (No. GFST2022ZR08), and the University Natural Science Research Project of Anhui Province in China (No. KJ2020A0268).

安徽省自然科学基金(No. 2008085ME125)、先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室主任基金(No. GFST2022ZR08)和安徽省高校自然科学基金研究重点项目(No. KJ2020A0268)资助.

result in higher conductivity ( $0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), increased larger lithium ion diffusion coefficient ( $2.1\times 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), and pseudo-capacitance contribution, thus significantly enhances the specific capacity and rate performance of the as-prepared material. Therefore, the introduction of electrochemically active metals, which can react with Li alloying, such as Zn, can improve the electrochemical performance, thereby providing ideas for designing cobalt-free HEOs with low-cost and excellent performance for energy storage.

**Keywords** lithium-ion battery anode material; high-entropy oxide; perovskite structure; alloying; pseudo-capacitance

## 1 引言

能源在人类发展中发挥着重要作用,近年来化石能源表现出不可再生性以及许多环境问题.因此,开发新能源已成为人类的迫切需求<sup>[1-2]</sup>.储能是新能源广泛使用的一个重要组成部分.其中,锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)因其高能量密度和高安全性能,已被广泛应用于各个领域<sup>[3]</sup>.锂离子电池的性能主要取决于参与电极反应的活性物质,目前 LIBs 正极材料已经成为研究热点,研究 LIBs 负极材料对提高锂离子电池性能和拓宽其应用领域具有重要意义.锂离子电池负极材料按照储锂机制可以分为插入型负极材料(石墨烯和钛酸锂等)、合金型负极材料(硅基和锡基合金等)<sup>[4]</sup>、转换合金型负极材料( $\text{SnO}_2$  等)<sup>[5]</sup>以及转换型负极材料(过渡金属氧化物,如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等)<sup>[6]</sup>.与商业石墨( $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )相比,过渡金属氧化物(transition metal oxides, TMOs)的理论比容量更高( $600\sim 1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>.TMOs 作为转换负极材料已被广泛研究,并有望成为下一代 LIBs 的替代品.然而在实际应用受到几个基本问题的阻碍,如初始库伦效率低、不稳定的固体电解质中间相界面膜(solid-electrolyte interphase, SEI)的形成、电势差过高、较大的体积膨胀以及循环稳定性和倍率性能差等.此外, TMOs 的低导电性也是限制其实际应用的一个重要因素<sup>[8]</sup>.

钙钛矿型( $\text{ABO}_3$ )过渡金属氧化物其粒子表面的氧化还原协同作用及晶格缺陷的存在使  $\text{ABO}_3$  材料具有高的电化学活性和电子、离子传导性<sup>[9-10]</sup>.与此同时,过渡金属基高熵氧化物具有熵稳定的晶体结构和多主元协同效应<sup>[11-14]</sup>,可以缓解体积膨胀等问题,使其在循环过程中保持结构的完整性<sup>[15]</sup>,表现出更优异的锂离子存储性能和高效的循环稳定性<sup>[7-8,16-17]</sup>.Shao 等<sup>[18]</sup>通过固相法合成了钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ ,在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 100 圈后表现出  $331 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量(接近其理论比容量  $332 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ),在  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 400 圈后仍获得  $240 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量,容量保持率为 72.5%,可见其倍率性能优异,但是并不能满足 LIBs 的高比容量需求.课题组 Jia 等<sup>[19]</sup>采用共沉淀法合成了钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ ,在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 150 圈后表现出  $771.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量,在  $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 500 圈后仍获得  $320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量.可以看出,钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$

的可逆比容量得到提升.然而,Co 源价格昂贵,大大增加了生产成本,因此,开发高性能低成本的高熵氧化物(HEOs)电极仍然具有挑战性.为了减少电极材料对昂贵的钴资源的依赖,本实验从无钴化的角度,探寻具有卓越电化学性能的钙钛矿型高熵氧化物负极材料.

Cu 源价格低廉且  $\text{Cu}^{2+}$  尺寸接近  $\text{Ni}^{2+}$ ; Mg 可以引起“旁观者效应”防止氧化还原过程中活性物质的团聚,导致更高的可逆性<sup>[17-20]</sup>; Zn 源在还原过程中可以形成 Li-Zn 合金从而增加电极比容量<sup>[21-22]</sup>.此外它们具有相似的离子半径( $\text{Cu}^{2+}$ : 73 pm,  $\text{Mg}^{2+}$ : 72 pm,  $\text{Zn}^{2+}$ : 74 pm)且略大于 Co 的离子半径(65 pm),可以增大晶格常数,提高晶格畸变,有利于提升比容量和倍率性能<sup>[23-24]</sup>.与此同时,成本相对较低,地球资源丰富,并且对环境友好.在此基础上,本实验采用溶液燃烧法制备了一系列无钴化钙钛矿型高熵氧化物  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),并研究了该材料作为锂离子电池负极材料的储锂特性.该研究不仅有望为传统金属氧化物电极材料电化学性能的提升提供借鉴,同时为设计成本低廉、性能良好的无钴化材料提供新的设计理念和思路.此外,还能为钙钛矿型高熵氧化物在光催化、超级电容器、催化等能源和环境领域的应用提供借鉴作用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性质表征

图 1(a)为  $4\text{MCu}$ 、 $4\text{MMg}$  和  $4\text{MZn}$  粉体的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图.样品的所有衍射峰与钙钛矿型  $\text{LaCrO}_3$  标准卡片(PDF#75-0288)一一对应,可以看出均得到具有单一钙钛矿结构的高熵氧化物固溶体,其中  $22.8^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 、 $40.1^\circ$ 、 $46.7^\circ$ 、 $52.6^\circ$ 、 $58.1^\circ$ 、 $68.1^\circ$  和  $77.6^\circ$  处衍射峰分别对应(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)和(310)晶面.图 1(b)为制备的  $4\text{MCu}$ 、 $4\text{MMg}$  和  $4\text{MZn}$  粉体的  $\text{N}_2$  吸脱附等温曲线,图 1(b)插图为孔径分布图.从图 1(b)可以看出,所有样品均表现出典型的 VI 型吸附等温曲线,滞后环属于 H3 型,为典型的介孔结构曲线<sup>[25-27]</sup>;从图 1(b)插图可以看出,  $4\text{MCu}$ 、 $4\text{MMg}$  和  $4\text{MZn}$  粉体均以介孔为主.根据分析结果,  $4\text{MCu}$ 、 $4\text{MMg}$  和  $4\text{MZn}$  粉体的比表面积分别为  $14.9$ 、 $18.4$  和  $19.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均孔径分别为  $19.2$ 、 $18.3$  和  $20.1 \text{ nm}$ ,最可几孔径分别为  $2.3$ 、 $9.7$  和  $2.4 \text{ nm}$ .由此可见,  $4\text{MZn}$  粉体拥有相对较大的比表面积,这有利于增加活性物质与电解液的接触面积,提供更多的活性位点,为电子/离子扩散提供了丰富的通道,有助于提高倍率性

能和循环性能<sup>[28]</sup>.

图 1(c~e)分别为 4MCu、4MMg 和 4MZn 的扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图. 从图 1(c~e)可以看出, 粉体形貌均为多孔网状结构, 这种多孔网状结构是由于粉体制备过程中硝酸盐分解产生的大量气体造成的, 多孔网状结构不仅可以增大工作电极与电解液的接触面积, 提供更多的活性位点, 而且可以缓冲充放电过程中的体积膨胀. 进一步地, 从图 1(f)可知, 所制备的粉体中各元素均匀分布, 无明显团聚. 利用电感耦合等离子体(ICP)测试了 4MZn 样品各元素的比例, 样品中 Cr、Fe、Mn、Ni、Zn 和 La 的摩尔分数分别为 9.94%、9.38%、11.56%、10.48%、12.52%和 47.65%, 表明样品中的元素组成几乎符合物质的量比.

采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试了材料表面化学价态和组成. 图 2(a)

XPS 全谱证实 La、Cr、Fe、Mn、Ni、Cu(或 Mg/Zn)和 O 元素的存在. 图 2(b)为 La 3d 的高分辨光谱图, 其中结合能为 833.6 eV 和 838.1 eV 的两个特征峰对应 La 3d<sub>5/2</sub>, 结合能为 850.9 eV 和 855.2 eV 的两个特征峰对应 La 3d<sub>3/2</sub>, 表明 La 元素以 La<sup>3+</sup>价态存在<sup>[29]</sup>; 图 2(c)为 Cr 2p 的高分辨光谱图, 其中结合能为 576.2 eV 和 585.8 eV 的两个特征峰分别对应 Cr 2p<sub>3/2</sub> 和 Cr 2p<sub>1/2</sub>, 位于 578.8 eV 和 587.2 eV 的两个峰分别为伴随的卫星峰(S1, S2), 表明 Cr 元素以 Cr<sup>3+</sup>价态存在<sup>[23]</sup>; 图 2(d)为 Fe 2p 的高分辨光谱图, 其中结合能为 711.5 eV 和 724.5 eV 的特征峰分别对应 Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 的自旋分裂峰, 位于 718.4 eV 和 732.1 eV 的两个峰分别为伴随的卫星峰(S1, S2). Fe 元素存在 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>两个价态, 结合能为 710.3 eV 和 723.3 eV 对应 Fe<sup>2+</sup>的特征峰, 结合能为 712.7 eV 和 725.3 eV 对应 Fe<sup>3+</sup>的特征峰<sup>[30]</sup>; 图 2(e)中 Mn 元素以 Mn<sup>3+</sup>

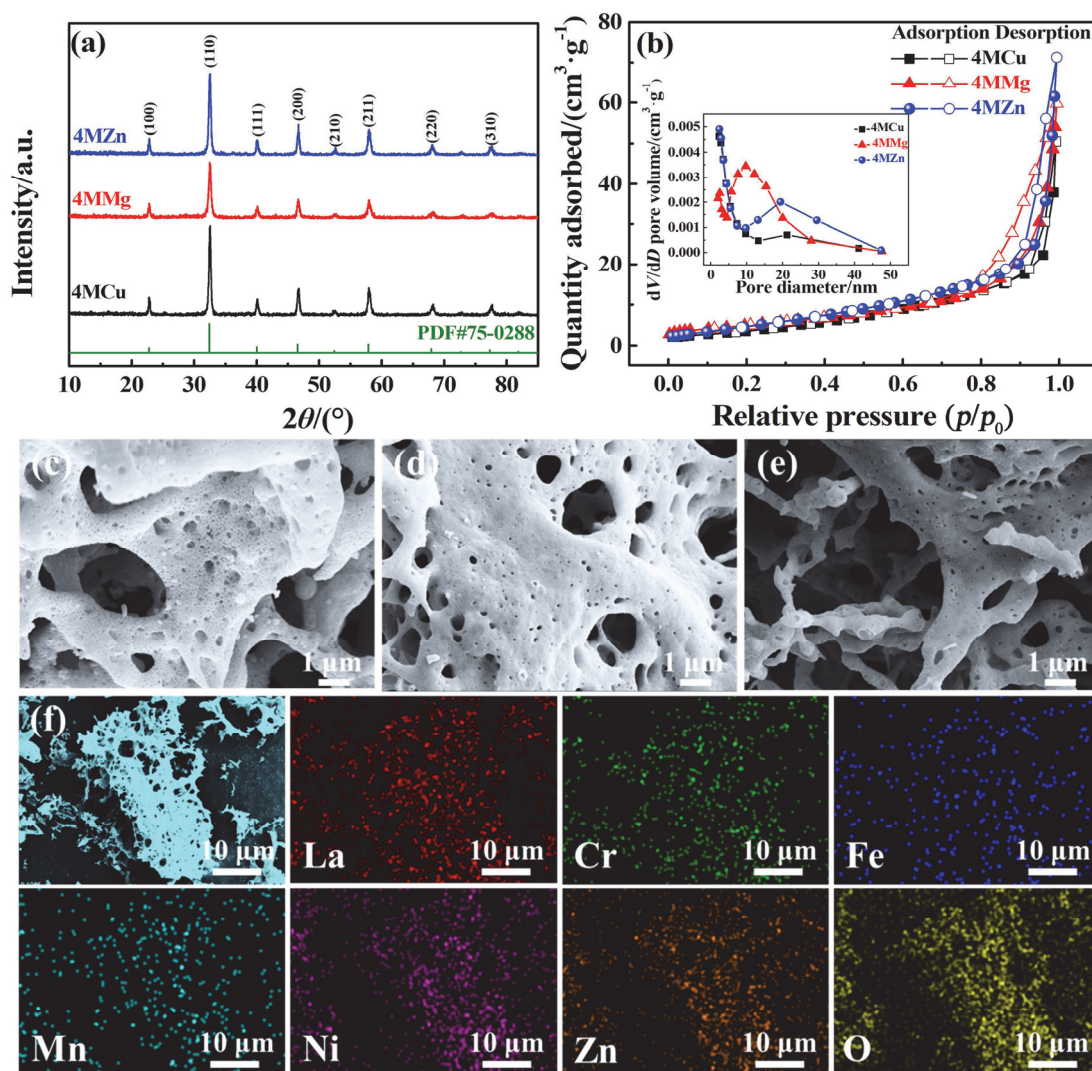


图 1 样品的 XRD 图(a), N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线及样品的 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布(b), SEM 图(c~e)和 4MZn 样品能谱分析(EDS)图(f)  
Figure 1 XRD patterns (a), N<sub>2</sub> absorption-desorption isothermal curves, BJH pore size distribution of the samples (b) and SEM images (c~e) and energy dispersive spectroscopy (EDS) images (f) of 4MZn sample

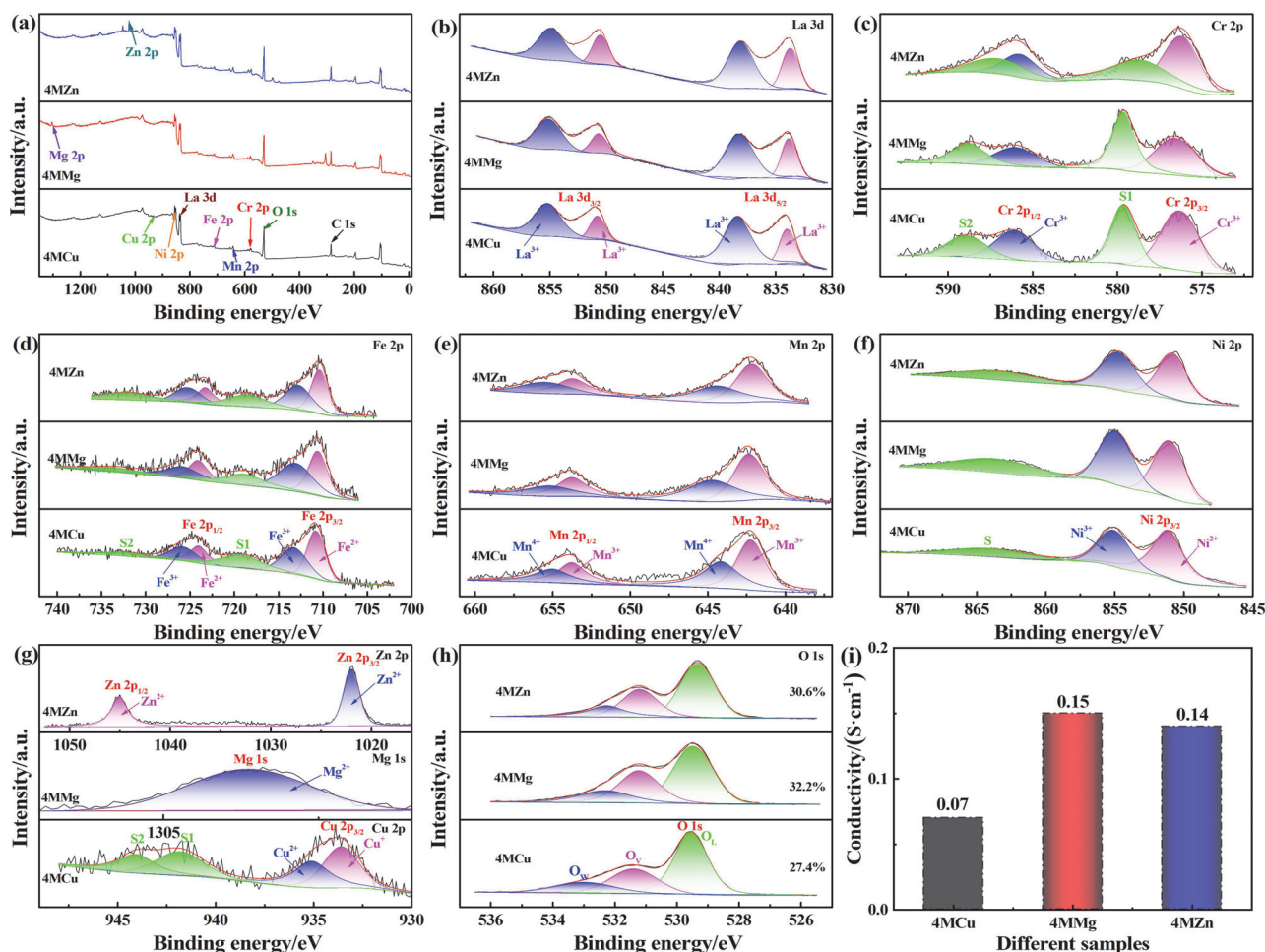


图2 样品的XPS全谱图(a), 各元素的高分辨XPS光谱(b~h)和四探针电导率(i)  
Figure 2 XPS survey spectra of the samples (a), high resolution XPS spectrum of all elements of the samples (b~h) and four probes conductivity (i)

和  $\text{Mn}^{4+}$  价态存在, 结合能为 642.1 eV 和 653.6 eV 对应  $\text{Mn}^{3+}$  的特征峰, 结合能为 644.3 eV 和 655.4 eV 对应  $\text{Mn}^{4+}$  的特征峰<sup>[31]</sup>; 图 2(f) 中 Ni 元素以  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  价态存在, 结合能为 850.2 eV 和 854.8 eV 分别对应  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  的特征峰<sup>[3]</sup>; 图 2(g) 为 Cu 2p、Mg 2p 和 Zn 2p 的 XPS 光谱, Cu 元素以  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  价态存在, 结合能为 932.5 eV 和 936.5 eV 分别对应  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的特征峰; Mg 1s 的 XPS 光谱中 1304.5 eV 的特征峰对应  $\text{Mg}^{2+}$ ; 结合能位于 1022.1 eV (Zn 2p<sub>3/2</sub>) 和 1045 eV (Zn 2p<sub>1/2</sub>) 的拟合峰分别对应 Zn 2p<sub>3/2</sub> 和 Zn 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰, 表明 Zn 元素以  $\text{Zn}^{2+}$  价态存在<sup>[17]</sup>; 图 2(h) 中结合能为 530.1 eV、530.7 eV 和 534.7 eV 的特征峰分别对应晶格氧 ( $\text{O}_\text{L}$ )、表面氧空位 ( $\text{O}_\text{V}$ ) 和吸附氧 ( $\text{O}_\text{W}$ ), 通过计算可以得到 4MCu、4MMg 和 4MZn 样品表面氧空位浓度分别为 27.4%、32.2% 和 30.6%。研究表明, 丰富的氧空位可以提升材料的电化学性能和电导率, 一方面较多的氧空位可以提供更多的活性位点, 缩短离子和电子的扩散路径, 进而提升材料的倍率和循环性能; 另一方面, 氧空位附近的局部电场将为离子/电子提供额外的库仑吸引力, 从而提高材料

的电导率<sup>[24-32]</sup>。然而, 过多的氧空位也会导致电极材料结构的加速退化, 并由此导致电池性能的下降<sup>[33]</sup>。图 2(i) 四探针电导率测试表明 4MZn 拥有较高的电导率 ( $0.14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 这与 XPS 中的氧空位测试结果一致。

## 2.2 电化学性能

图 3(a) 为 4MZn 电极在 0.01~3 V 范围、 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下的循环伏安图 (cyclic voltammetry, CV) 曲线。其中 4MZn 电极在首圈锂化时, 1.16 V 和 0.21 V 左右的还原峰对应金属阳离子的还原, 同时伴随着  $\text{Li}_2\text{O}$  以及固体电解质中间相 (solid-electrolyte interphase, SEI 膜)<sup>[31,34-35]</sup> 的形成, 位于 1.45 V 处的氧化峰对应金属单质的氧化。值得注意的是, 4MZn 电极除了可逆的转换反应外, 部分 Zn 可能发生可逆的合金反应 ( $\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{Zn} \leftrightarrow \text{LiZn}$ ), 从而导致 4MZn 电极具有较高的比容量<sup>[22,36-37]</sup>。在第 2 和第 3 圈中, 阴极峰从 1.16 V 和 0.21 V 转移至 0.59 V。同时从图中可以看出, 第 2 和第 3 圈的 CV 曲线几乎重合, 表明电极在充放电过程中具有优异的可逆性<sup>[31-34]</sup>。4MCu 和 4MMg 电极的 CV 曲线图 S3 (见支持信息) 与 4MZn 电极类似, 表明两者与 4MZn 电极具

有近似的储锂机制. 图 3(b)为 4MZn 电极在电压范围为 0.01~3 V, 电流密度为  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下的充放电曲线. 4MZn 电极首圈放电曲线中 1.0~1.3 V 以及 0.1~0.25 V 处的放电平台对应 CV 曲线中 1.16 V 和 0.21 V 宽化的还原峰. 图 3(b)中 4MZn 电极材料的初始放电比容量和充电比容量分别为  $666.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $430.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 初始库伦效率(initial coulombic efficiency, ICE)为 64.5%, 容量损失归因于不可逆  $\text{Li}_2\text{O}$  以及 SEI 膜的形成<sup>[2]</sup>, 然而 4MCu 和 4MMg 电极的初始放电比容量和初始库伦效率分别为  $476.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}/63.2\%$  和  $478.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}/59.5\%$ . 由此可见, 4MZn 电极表现出更为卓越的初始放电比容量.

图 3(c)为 4MCu、4MMg 和 4MZn 电极在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能. 从图可以看出, 随着循环的进行, 比容量均呈现出先降低(前 5 圈)后升高的趋势, 这与报道的转换型电极材料容量变化趋势一致<sup>[16-38]</sup>. 前 5 圈容量的衰减可能是因为 SEI 膜的形成和部分不可逆  $\text{Li}_2\text{O}$  的产生<sup>[39]</sup>; 随着循环的进行, 比容量逐渐增加, 从图 S1(见支持信息) 4MZn 电极循环前后的恒流充放电曲线可以看出比容量增加的电压区间为 0.1~1.3 V, 因此比容量增加的来源可能与循环过程中颗粒细化比表面积增加, 反应活性位点的增加有关, 也可能与比表面积增加而导致的电解质衍生表面层的生长/分解有关<sup>[40-41]</sup>. 4MZn 的比容量始终高于 4MCu 和 4MMg, 这可能是由于 4MZn 样品中部分 Zn 发生 Li-Zn 合金反应导致<sup>[36]</sup>, 并且 4MZn 拥有最大的比表面积、较高的氧空位和较高的

电子电导率. 值得注意的是, 4MMg 的比容量略低于 4MCu, 但是循环后期比容量超过 4MCu, 这可能是循环过程中 4MMg 非活性的 MgO 起到“旁观者”效应, 防止颗粒团聚进而提升电化学性能. 此外, 在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 250 圈后, 4MCu、4MMg 和 4MZn 电极的可逆比容量分别为 879、883 和  $1014 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均高于其理论比容量(由式(1)可知, 分别为 325.8、291.7 和  $325.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 这可能是表面电解质衍生膜的生长/分解所致, 同时赝电容贡献也可能对材料的性能产生极大的影响, 在后续动力学部分得到证明. 与其他 TMOs 和 HEOs 负极材料相比(表 1), 本研究中的 4MZn 电极不仅表现出更高的比容量以及优异的循环稳定性, 同时还高于目前含钴的负极材料, 实现了设计成本低廉、性能良好无钴化材料的目标<sup>[18-19,42-47]</sup>.

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

其中  $n$  是每摩尔活性物质发生转化反应所含的电子数 (4MCu 和 4MZn,  $n=3.0$ ; 4MMg,  $n=2.6$ ),  $F$  是法拉第常数 ( $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $M$  为物质的相对分子质量<sup>[35-48]</sup>.

从图 3(d)倍率性能可见, 电流密度为  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 4MZn 电极提供了  $396 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量, 当电流密度增加到 200, 500, 1000, 2000 和  $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 分别为 388, 346, 300, 242 和  $198 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 当电流密度恢复至  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 比容量仍能恢复至  $460 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  左右. 图 S2(见支持信息)为三电极在不同电流密度下的比

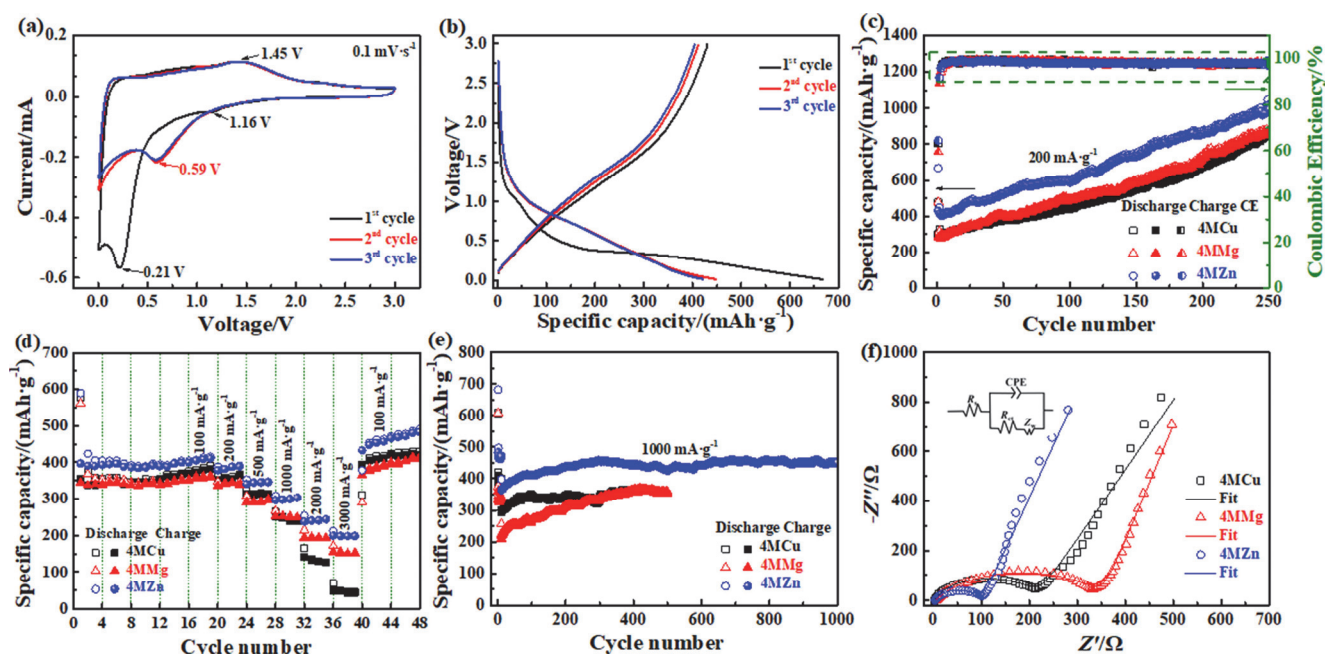


图 3 4MZn 电极在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫速下的循环伏安图(a)与充放电曲线图(b), 所制备的电极在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能和库伦效率(c), 倍率性能(d),  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的长循环性能(e)和 Nyquist 图(f)

Figure 3 CV plots at  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sweep rate (a) and charge/discharge profiles (b) of 4MZn electrode, cycling performance and Coulomb efficiency at  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  current density (c), rate performance (d), long cycle performance at  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  current density (e) and Nyquist plots (f) of as-prepared electrodes

表1 近期报道的 TMOs 和 HEOs 负极的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of recently reported TMOs and HEOs anodes

| Material                                                                                                                     | Materials synthesis      | C-rate/<br>(mA·g <sup>-1</sup> ) | Cycle<br>number | Capacity/<br>(mAh·g <sup>-1</sup> ) | Ref.      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------|
| CoTiO <sub>3</sub>                                                                                                           | solvothermal             | 100                              | 200             | 440                                 | [42]      |
| NdFeO <sub>3</sub>                                                                                                           | co-precipitation         | 100                              | 450             | 475                                 | [43]      |
| HoFeO <sub>3</sub>                                                                                                           | co-precipitation         | 100                              | 120             | 437                                 | [44]      |
| FeTiO <sub>3</sub>                                                                                                           | sol-gel and hydrothermal | 50                               | 200             | 515                                 | [45]      |
| LaCoO <sub>3</sub>                                                                                                           | electrospinning          | 200                              | 200             | 646                                 | [29]      |
| [(Bi,Na) <sub>1/5</sub> (La,Li) <sub>1/5</sub> (Ce,K) <sub>1/5</sub> (Ca <sub>1/5</sub> Sr <sub>1/5</sub> )]TiO <sub>3</sub> | solid-state method       | 100                              | 50              | 84                                  | [47]      |
| La(Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>                 | solid-state method       | 200                              | 100             | 331                                 | [18]      |
| La(Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>                 | co-precipitation         | 200                              | 150             | 772                                 | [19]      |
| La(Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>                 | SCS                      | 200                              | 250             | 1014                                | This work |
| La(Cr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.2</sub> )O <sub>3</sub>                 | SCS                      | 1000                             | 1000            | 450                                 | This work |

容量保持率,可以看出随着电流密度的增加,4MZn 拥有更高的容量保持率,在 3000 mA·g<sup>-1</sup> 时各样品的容量保持率分别为:4MCu (12.3%)、4MMg (41.3%)和 4MZn (47.9%).由此可见,4MZn 电极具有更卓越的倍率性能.图 3(e)为电极在电流密度为 1000 mA·g<sup>-1</sup> 时的循环性能.4MZn 电极在 1000 mA·g<sup>-1</sup> 大电流密度下循环 1000 圈后仍具有 450 mAh·g<sup>-1</sup> 的可逆比容量,远高于 4MCu 电极和 4MMg 电极.循环过程中容量轻微的波动可能与活性材料结构的变化以及温度的波动有关<sup>[16]</sup>.

图 3(f)为 4MCu、4MMg 和 4MZn 电极循环前的 Nyquist 图,其中插图为其等效电路图.在等效电路中, $R_s$  和  $R_{ct}$  分别代表电解液的欧姆电阻和电荷传递电阻, $CPE$  代表双层电容, $Z_w$  代表 Warburg 阻抗.由表 2 拟合结果可知 4MCu、4MMg 和 4MZn 电极的  $R_{ct}$  分别为 224、364 和 101  $\Omega$ .结果表明,4MZn 电极具有较低的初始电荷转移阻抗,这有助于电子和锂离子的转移,从而提高电化学性能.

### 2.3 反应动力学分析

为了深入研究 4MZn 电极优异的电化学性能的原因,借助于不同扫描速率下三个电极的 CV 曲线,探索了反应动力学.图 4(a)为 4MZn 电极在 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 和 1.0 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下的 CV 曲线,从图 4(a)可以看出,在不同的扫描速率下,所有的 CV 曲线都显示出类似的形状,所有的氧化峰值和还原峰值随着扫描速率的增加而增强.此外,峰值电流和不同扫描速率之间的关系为:

$$i_p = av^b \quad (2)$$

其中  $a$  是常数,  $v$  是扫描速率,  $b$  是在 0.5~1 之间的变化值(临界条件  $b=0.5$  为扩散控制贡献,  $b=1.0$  为赝电容贡

献<sup>[49-52]</sup>).图 4b 中通过拟合线性关系可以计算出  $b$  值,氧化峰为 0.87,还原峰为 0.96,这表明 4MZn 电极是赝电容型与扩散型两种行为的协同作用<sup>[53]</sup>.赝电容贡献率在一定扫描速率下可以进一步量化:

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

其中:  $i(V)$  (mA) 为电压  $V$  下的电流;特定电压下  $k_1$  和  $k_2$  为常数;  $v$  (mA·s<sup>-1</sup>) 为扫描速率;  $k_1 v$  (mA) 为赝电容贡献的电流;  $k_2 v^{1/2}$  (mA) 为扩散控制过程的反应电流<sup>[53-54]</sup>.图 4(c)显示了 4MZn 电极在 1.0 mV·s<sup>-1</sup> 时的赝电容贡献为 86.9%(蓝色区域).进一步从图 4(d)可以看出赝电容贡献率随着扫描速率的增加而上升,当扫描速率从 0.1 mV·s<sup>-1</sup> 增加到 1.0 mV·s<sup>-1</sup> 时,赝电容贡献也从 67.2% 增加到 87.0%.值得注意的是,图 4(e)和图 S3, S4(见支持信息)可以看出在特定扫速下 4MZn 电极的赝电容贡献高于 4MCu 电极但低于 4MMg 电极,这可能是 4MZn 较小的孔径造成的(4MCu、4MMg 和 4MZn 最可几孔径分别为 2.3、9.7 和 2.4).

图 4(f)和 4(g)分别为 4MCu、4MMg 和 4MZn 电极在恒电流间歇滴定技术(GITT)测试过程中的充电/放电曲线和相应的锂离子扩散系数( $D_{Li^+}$ ).从图 4(g)可以明显看出,三电极材料在嵌锂过程中,  $Li^+$  的扩散系数先增加后减少,最后又增加.这可能有两个原因:一是活性材料有一个“活化过程”,扩散系数随着锂离子嵌入的增加而增加;二是随着锂离子的嵌入,材料逐渐从单相变为多相共存区,导致扩散系数的不同.进一步地,4MZn 电极表现出较高的  $D_{Li^+}$ ,这可能是由于内置的局部电场周围的电荷不平衡,加速了电子传输,提高了反应动力学.

表2 所制备的电极循环 0, 3 和 250 圈后的等效电路图参数

Table 2 Parameters of equivalent circuit diagrams of as-prepared electrodes after 0 cycle, 3 cycles and 250 cycles

| Sample | $R_s/\Omega$ |     |       | $R_{ct}/\Omega$ |      |       | $D_{Li^+}/(10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ |      |       |
|--------|--------------|-----|-------|-----------------|------|-------|--------------------------------------------------------|------|-------|
|        | Pristine     | 3rd | 250th | Pristine        | 3rd  | 250th | Pristine                                               | 3rd  | 250th |
| 4MCu   | 2.9          | 4.1 | 5.9   | 224             | 10.2 | 39.4  | 0.8                                                    | 3.1  | 11.0  |
| 4MMg   | 5.4          | 4.5 | 5.0   | 364             | 31.9 | 45.4  | 1.7                                                    | 6.7  | 27.8  |
| 4MZn   | 3.6          | 7.5 | 5.0   | 101             | 12.5 | 33.6  | 1.4                                                    | 17.4 | 65.2  |

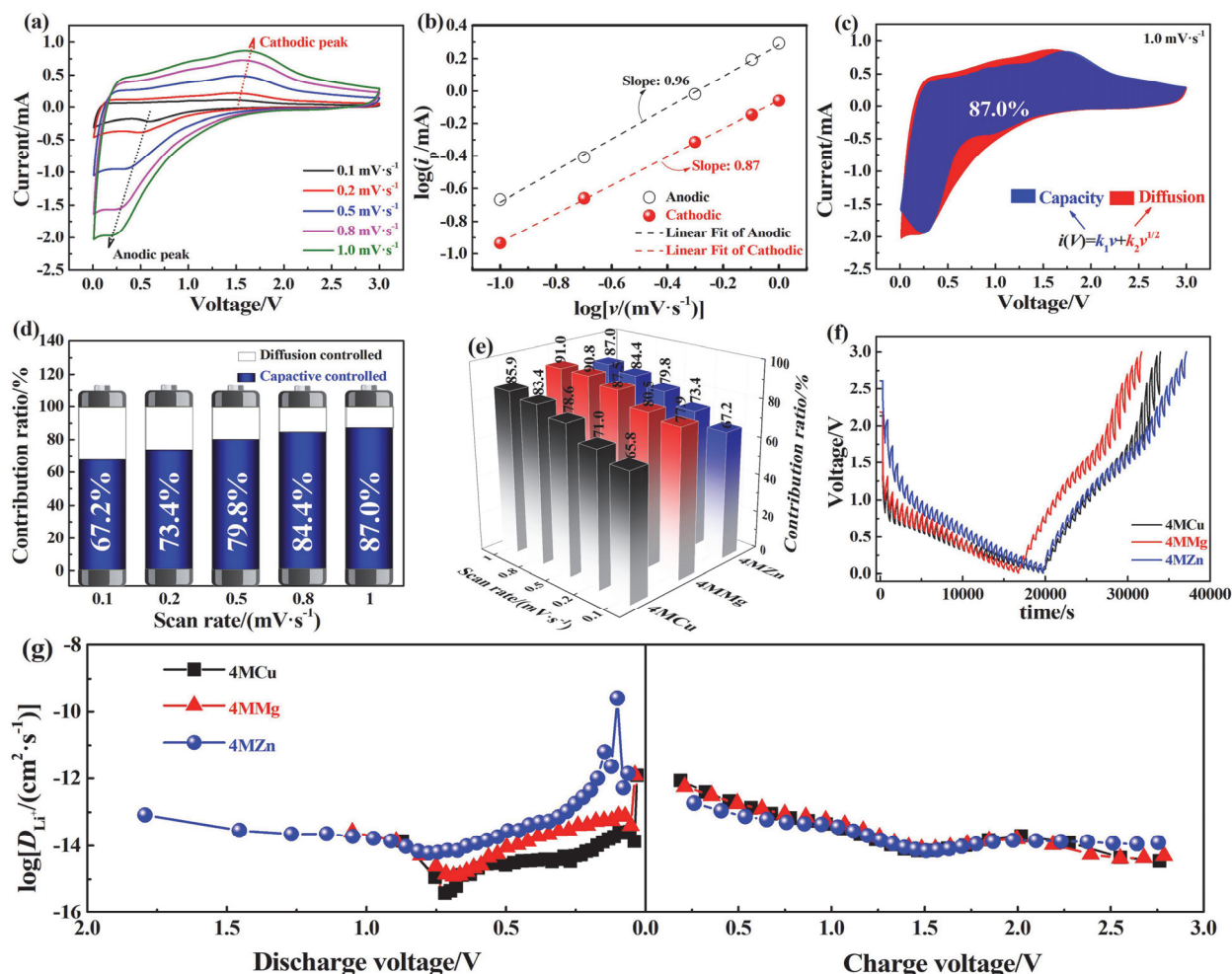


图4 4MZn 电极在不同扫速下的 CV 曲线(a),  $\log(i_p)$  与  $\log(v)$  的关系曲线(b),  $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时电容(蓝色区域)和扩散(红色区域)控制的贡献占比(c) 和不同扫描速率下电容贡献率(d), 所制备的电极在不同扫描速率下电容贡献率汇总表(e), 恒电流间歇滴定技术测试过程中的充电/放电曲线(f)和充电/放电过程中的锂离子扩散系数(g)

**Figure 4** Cyclic voltammetry (CV) curves of 4MZn electrode at different sweep rates (a),  $\log(i_p)$  vs.  $\log(v)$  curves (b), separation of pseudocapacitive (blue region) and diffusion (red region) controlled contribution at  $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (c) and contribution ratios of pseudocapacitive capacities at different scan rates (d) of the 4MZn electrode; contribution ratios of pseudocapacitive capacities at different scan rates (e), charge/discharge capacity curves during the GITT measurements (f) and lithium-ion diffusion coefficients during the charge/discharge process (g) of as-prepared electrodes

为了进一步探索循环过程中 4MZn 电极的储锂机制, 在循环 0, 3 和 250 圈后进行了电化学阻抗谱(EIS)测试。图 5(a)为 4MZn 电极在开路电压下的 Nyquist 图, 其中插图为其等效电路图。表 1 给出了拟合后的  $R_s$ 、 $R_{ct}$  和  $D_{Li^+}$ 。图 5(b)为  $\omega^{-1/2}$  与  $Z'$  的直线关系图, 利用式(4)和(5)可以计算出  $D_{Li^+}$ 。

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

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

其中  $\sigma$  为实部( $Z'$ )与低频区频率( $\omega^{-1/2}$ )的斜率,  $R$  是气体常数( $8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  是测试温度( $298.15 \text{ K}$ ),  $A$  是电极的表面积( $1.1310 \text{ cm}^2$ ),  $n$  是每摩尔活性物质发生转化反应所含的电子数(4MZn 电极  $n=3.0$ ),  $F$  是法拉第常数( $96485.33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $C$  等效于锂离子的浓度<sup>[35-49,55-59]</sup>。

从表 2 中可以看出: 循环三圈后  $R_{ct}$  明显减小, 这可能是由于形成稳定 SEI 膜促进了锂离子的扩散, 循环 250 圈后  $R_{ct}$  增加可能是由于死锂的沉积导致<sup>[60-61]</sup>。值得注意的是, 4MZn 电极的  $D_{Li^+}$  随着循环进行不断增大, 并且循环后远高于 4MCu 和 4MMg 电极, 证实了 4MZn 电极优异的倍率性能。

图 6 为三电极循环前后的 SEM 图。从图中可以明显看出, 循环 250 圈后, 各电极由细化的颗粒聚集而成, 其中 4MCu 电极发生较为严重的团聚; 4MMg 电极由于反应过程中非活性 MgO 所起到的“旁观者效应”, 相对于 4MCu 电极团聚现象有所缓解, 导致更高的可逆性<sup>[17-20]</sup>。然而 4MZn 电极循环前后的形貌未发生明显变化, 并且颗粒分散均匀无明显团聚, 这可能是氧化还原过程中部分 Li-Zn 合金所导致, 将有利于提升可逆比容量和倍率性能。

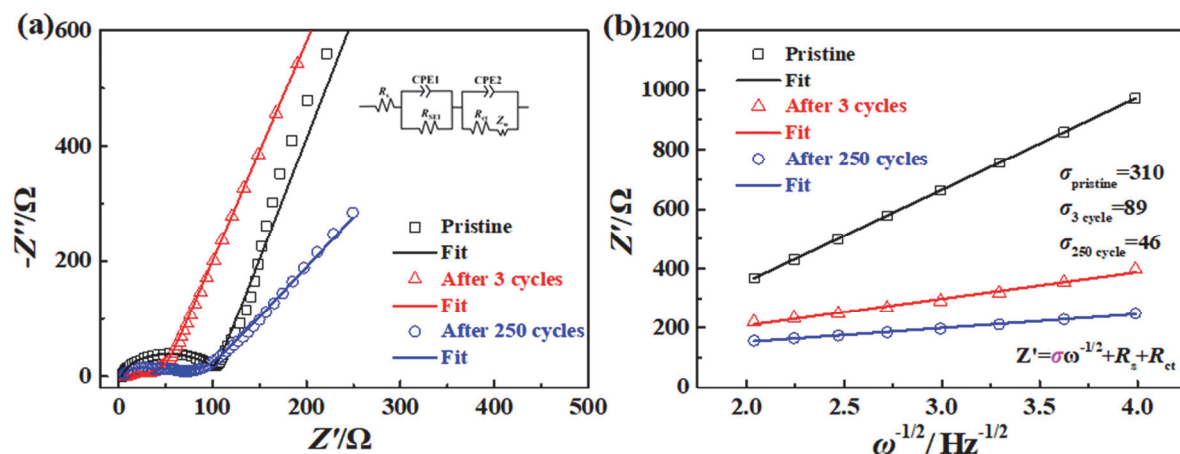


图5 4MZn 电极在循环 0, 3 和 250 圈后的电化学阻抗谱和等效电路(a)以及在低频区域  $\omega^{-1/2}$  与  $Z'$  的关系图(b)

Figure 5 EIS spectra together with the equivalent circuit (a) and plots of  $Z'$  against  $\omega^{-1/2}$  in the low frequency region (b) of 4MZn electrode after 0 cycle, 3 cycles and 250 cycles

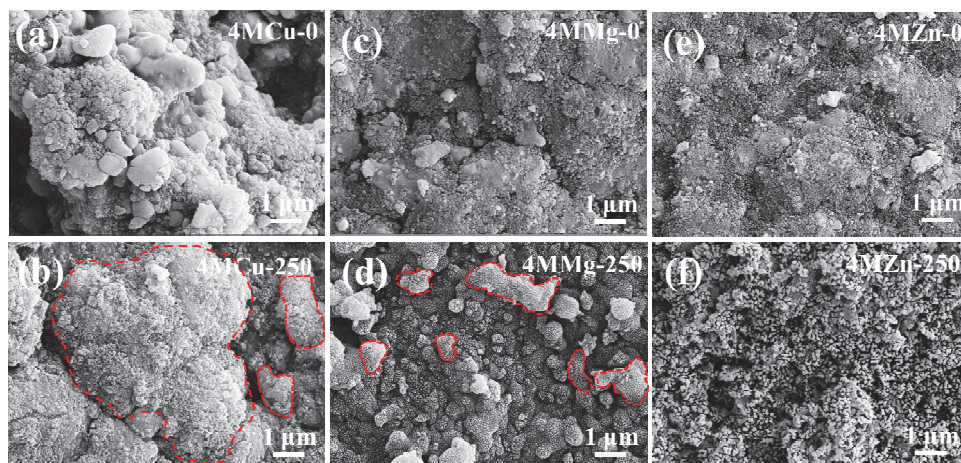


图6 电极循环前后的 SEM 图(红色区域为颗粒团聚): (a, b) 4MCu, (c, d) 4MMg 和 (e, f) 4MZn

Figure 6 SEM images of electrodes before and after cycling (the red area represents particle aggregation): (a, b) 4MCu, (c, d) 4MMg and (e, f) 4MZn

为了表征 4MZn 电极充电/放电过程中的物相演变, 对其进行了非原位 XRD 测试。图 7 为 4MZn 电极的非原位 XRD 图以及局部放大 XRD 图谱( $30^\circ \sim 34^\circ$ )。图 7 中  $43.1^\circ$ 、 $50.3^\circ$  和  $73.8^\circ$  处为铜集流体的衍射峰。循环前样品在  $32.4^\circ$ 、 $40.1^\circ$  和  $46.5^\circ$  处衍射峰分别与钙钛矿结构的(110)、(111)和(200)晶面一一对应。从图 7 局部放大 XRD 图谱可以看出, 随着循环的进行, (110)晶面强度逐渐减小并且逐渐宽化, 循环 10 圈后依然能观察到钙钛矿结构(110)晶面, 但是循环 80 圈后钙钛矿结构的衍射峰消失。这可能是由于随着循环进行, 晶粒不断细化, 由于晶粒过于细小, 晶体中有缺陷而使衍射峰形宽阔而弥散, 循环 80 圈后钙钛矿结构的衍射峰消失可能是因为循环后晶粒细化导致晶粒大小低于 XRD 检测的极限值<sup>[62]</sup>。由此可以看出, 循环前期钙钛矿结构可能并未衰退, 前 5 圈容量的衰减可能是由于颗粒细化导致初期形成更为致密的电解质衍生膜, 后期比容量增加的来源可能与循环过程中颗粒细化比表面积增加, 反应活性位点

的增加有关, 也可能与比表面积增加而导致的电解质衍生表面层的生长/分解有关<sup>[40]</sup>。同时循环后的容量甚至超过了首圈循环的可逆容量也可能与此有关。

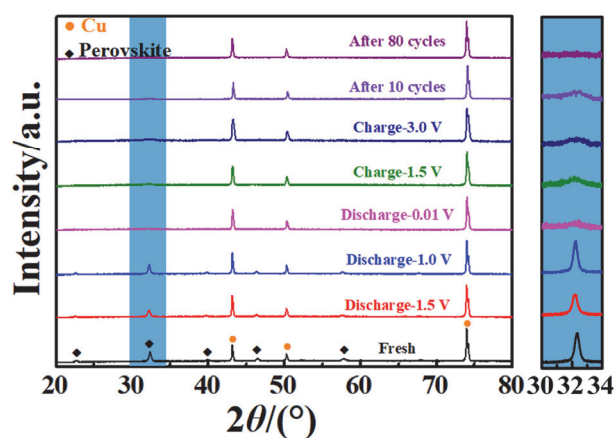


图7 4MZn 电极的非原位 XRD 图

Figure 7 Ex-situ XRD patterns of 4MZn electrode

### 3 结论

采用金属硝酸盐为金属源, 甘氨酸为燃料, 利用溶液燃烧法制备了具有介孔结构的多孔网状钙钛矿型  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{M}_{0.2})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) 高熵氧化物负极材料, 研究了其储锂性能并进行了比较. 结果表明:  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  电极具有最高的比容量、优异的循环稳定性和倍率性能: 在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下, 初始放电比容量为  $667 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (首圈库伦效率 65%), 循环 250 圈可逆比容量增加至  $1014 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$  电极 ( $880 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_3$  电极 ( $970 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ); 在  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  大电流密度下循环 1000 圈后仍具有  $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆比容量.  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  负极材料的比容量、循环性能和倍率性能得到大幅度提高, 归因于钙钛矿型  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  高熵氧化物纳米粉体具有熵稳定的晶体结构, 可以缓冲锂化/脱锂过程中的体积变化; 其次丰富的表面氧空位、较高的电导率 ( $0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 和较大的锂离子扩散系数 ( $2.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) 使得电极拥有优异的电子/离子传输能力和较高的赝电容贡献率, 从而使其具有卓越的电化学性能. 与此同时, 研究结果为传统金属氧化物电极材料电化学性能的提升提供了借鉴, 同时也为设计成本低廉、性能良好的无钴化电极材料提供了新的设计理念和思路.

### 4 实验部分

#### 4.1 材料的制备

称取  $2.7062 \text{ g}$  的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及等物质的量的  $0.2976 \text{ g}$   $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5050 \text{ g}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.3138 \text{ g}$   $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.3635 \text{ g}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.2245 \text{ g}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 将其溶于少量蒸馏水中, 称取  $0.7031 \text{ g}$  的甘氨酸加入上述金属硝酸盐混合溶液中, 搅拌均匀; 然后在  $80^\circ\text{C}$  烘至凝胶状, 得到高熵氧化物前驱体; 最后在空气气氛下, 使用透明电气炉煅烧样品, 升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温至  $750^\circ\text{C}$  后将前驱体放入透明电气炉中保温  $30 \text{ min}$ , 空冷研磨后得到  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$  粉体 (简称: 4MCu). 在相同实验条件下, 制备了  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_3$  (简称: 4MMg) 和  $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_3$  粉体 (简称: 4MZn).

#### 4.2 分析表征

采用 Rigaku Mini-Flex 600 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司) 测试样品的晶体结构, 测试条件: 扫速为  $5^\circ/\text{min}$ , Cu 靶, Ka 辐射, 测定管压为  $40 \text{ kV}$ , 管流为  $30 \text{ mA}$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 85^\circ$ ; 采用 SIGMA HV-01-043 型扫描电子显微镜 (SEM, 德国蔡司 Carl Zeiss SMT Pte Ltd 公司) 对样品进行形貌分析, 并借助

Bruker Nano Xflash Detector 5010 型能谱仪 (EDS, 德国布鲁克 Bruker 公司) 进一步分析样品中元素组成以及分布情况; 使用 725-ES 型电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱仪 (ICP-OES, 美国瓦里安 Varian) 测试样品元素含量. 采用 JW-BK200 型比表面及孔径分析仪 (北京精微高博) 测试样品的  $\text{N}_2$  吸脱附等温曲线, 测试条件: 液氮为吸附介质, 相对压力  $p/p_0$  为  $0.0292\sim 0.9931$ , 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算比表面积, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算了孔分布和孔径; 采用 Escalab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 赛默飞世尔科技公司) 测试材料表面化学价态和组成, 光谱中的结合能以 C 1s ( $284.8 \text{ eV}$ ) 为标准加以校正; 采用 RTS-4 型四探针测试仪 (Four-Probes, 广州四探针科技) 测量电导率, 测试条件: 电流为  $4.28 \mu\text{A}$ , 薄片直径  $12 \text{ mm}$ , 厚度  $0.1 \text{ mm}$  (薄片制备: 将制备工作电极的浆料用刀片均匀地涂在整洁的塑料基板上, 随即在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥  $10 \text{ h}$ , 冷却后切成直径为  $12 \text{ mm}$  的薄片).

#### 4.3 电化学性能测试

本实验采用 CR2025 扣式半电池来探究 HEO 电极材料的电化学性能. 称取  $70 \text{ mg}$  的 HEOs 粉体、 $20 \text{ mg}$  的导电炭黑 (Super P-45) 及  $10 \text{ mg}$  的海藻酸钠粘结剂; 将称量好的物质充分研磨 (研磨过程中可加入少量的蒸馏水); 将研磨好的浆料用刀片均匀地涂在整洁的铜箔上; 随即在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥  $10 \text{ h}$ ; 冷却后切成直径为  $12 \text{ mm}$  的电极片 (各电极的面载量为  $1.0\sim 1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 最后用压片机以  $8 \text{ MPa}$  的压力保持  $30 \text{ s}$  将其压实得到工作电极. 扣式电池的组装是在充满高纯氩气的 Super (1220/750/900) 型手套箱 (上海米开朗罗那) 中完成, 以直径为  $15.6 \text{ mm}$  的纯锂片为对电极, 聚丙烯多孔膜为隔膜,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 溶于等体积的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的混合溶液为电解液. 室温下, 采用 Newware BTS-5V  $10 \text{ mA}$  型充放电测试仪 (深圳新威有限公司) 测试电池的充放电特性, 充放电曲线、循环性能和倍率性能测试条件为:  $0.01\sim 3 \text{ V}$ ; GITT 测试条件为:  $0.01\sim 3 \text{ V}$ , 电流密度为  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , 弛豫时间为  $300 \text{ s}$ . 采用 CHI760E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 测试扣式电池的 CV 曲线和 EIS, 其中 CV 曲线的测试条件为: 电压  $0.01\sim 3 \text{ V}$ , 扫速分别为  $0.1, 0.2, 0.5, 0.8$  和  $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; EIS 谱的测试条件为: 测试频率范围为  $0.01 \text{ Hz}\sim 100000 \text{ Hz}$ , 扫速为  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 振幅为  $0.005 \text{ V}$ .

### References

- [1] Liu, Y. Y.; Zhu, Y. Y.; Cui, Y. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 540.
- [2] Zhang, H.; Wang, F.; Wang, Y.; Wei, H. W.; Zhang, W.; Cao, R.; Zheng, H. Q. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *631*, 191.
- [3] Wei, S.; Wan, C. C.; Zhang, L. Y.; Liu, X. Y.; Tian, W. Y.; Su, J. H.; Cheng, W. J.; Wu, Y. Q. *Chem. Eng. J.* **2022**, *429*, 132242.
- [4] Casimir, A.; Zhang, H.; Ogoke, O.; Amine, J. C.; Lu, J.; Wu, G. *Nano Energy* **2016**, *27*, 359.

- [5] Wang, Y. T.; Jiang, N.; Pan, D. H.; Jiang, H.; Hu, Y. J.; Li, C. Z. *Chem. Eng. J.* **2022**, *437*, 135422.
- [6] Wang, X. L.; Liu, J.; Hu, Y. F.; Ma, R. G.; Wang, J. C. *Sci. China Mater.* **2022**, *65*, 1421.
- [7] Patra, J.; Nguyen, T. X.; Tsai, C. C.; Clemens, O.; Li, J.; Pal, P.; Chan, W. K.; Lee, C. H.; Chen, H. Y. T.; Ting, J. M.; Chang, J. K. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110992.
- [8] Nguyen, T. X.; Tsai, C.-C.; Patra, J.; Clemens, O.; Chang, J.-K.; Ting, J.-M. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132658.
- [9] Fang, L.; Ding, X. L.; Song, Y.; Liu, D. M.; Li, Y. T.; Zhang, Q. A. *Chem. J. Chinese Universities* **2019**, *40*, 1456 (in Chinese). (方亮, 丁晓丽, 宋云, 柳东明, 李永涛, 张庆安, 高等学校化学学报, **2019**, *40*, 1456.)
- [10] Nishikubo, T.; Sakai, Y.; Oka, K.; Mizumaki, M.; Watanuki, T.; Machida, A.; Maejima, N.; Ueda, S.; Mizokawa, T.; Azuma, M. *Appl. Phys. Express* **2018**, *11*, 61102.
- [11] Xu, Y.; Xu, X.; Bi, L. *J. Adv. Ceram.* **2022**, *11*, 794.
- [12] Zheng, Y.; Zou, M.; Zhang, W.; Yi, D.; Lan, J.; Nan, C. W.; Lin, Y. H. *J. Adv. Ceram.* **2021**, *10*, 377.
- [13] Xiang, H.; Xing, Y.; Dai, F.-Z.; Wang, H.; Su, L.; Miao, L.; Zhang, G.; Wang, Y.; Qi, X.; Yao, L.; Wang, H.; Zhao, B.; Li, J.; Zhou, Y. J. *Adv. Ceram.* **2021**, *10*, 385.
- [14] Zhang, W.; Zhao, B.; Xiang, H.; Dai, F.-Z.; Wu, S.; Zhou, Y. J. *Adv. Ceram.* **2021**, *10*, 62.
- [15] Yan, S.; Luo, S.; Yang, L.; Feng, J.; Li, P.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Liu, X. *J. Adv. Ceram.* **2022**, *11*, 158.
- [16] Sarkar, A.; Velasco, L.; Wang, D.; Wang, Q. S.; Talasila, G.; Biasi, L. d.; Kübel, C.; Brezesinski, T.; Bhattacharya, S. S.; Hahn, H.; Breitung, B. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3400.
- [17] Xiao, B.; Wu, G.; Wang, T. D.; Wei, Z. G.; Sui, Y. W.; Shen, B. L.; Qi, J. Q.; Wei, F. X.; Meng, Q. K.; Ren, Y. J.; Xue, X. L.; Zheng, J. C.; Mao, J.; Dai, K. H. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 33972.
- [18] Shao, X.; Jia, Y. G.; Cheng, J.; Fang, D. L.; Mao, A. Q.; Tan, J. *Chin. J. Process Eng.* **2022**, DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.222242 (in Chinese). (邵霞, 贾洋刚, 程婕, 方道来, 冒爱琴, 檀杰, 过程工程学报, **2022**, DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.222242.)
- [19] Jia, Y. G.; Shao, X.; Cheng, J.; Wang, P. P.; Mao, A. Q. *Chem. J. Chinese Universities* **2022**, *43*, 157 (in Chinese). (贾洋刚, 邵霞, 程婕, 王朋朋, 冒爱琴, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 157.)
- [20] Li, S.; Peng, Z. J.; Fu, X. L. *J. Adv. Ceram.* **2023**, *12*, 59.
- [21] Luo, X. F.; Patra, J.; Chuang, W. T.; Nguyen, T. X.; Ting, J. M.; Li, J.; Pao, C. W.; Chang, J. K. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2201219.
- [22] Ghigna, P.; Airolidi, L.; Fracchia, M.; Callegari, D.; Anselmi-Tamburini, U.; D'Angelo, P.; Pianta, N.; Ruffo, R.; Cibin, G.; de Souza, D. O.; Quartarone, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 50344.
- [23] Guo, M.; Liu, Y. F.; Zhang, F. N.; Cheng, F. H.; Cheng, C. F.; Miao, Y.; Gao, F.; Yu, J. *J. Adv. Ceram.* **2022**, *11*, 742.
- [24] Liu, X. F.; Xing, Y. Y.; Xu, K.; Zhang, H. J.; Gong, M. X.; Jia, Q. L.; Zhang, S. W.; Lei, W. *Small* **2022**, *18*, 524.
- [25] Fang, D. L.; Zhao, Y. C.; Wang, S. S.; Hu, T. S.; Zheng, C. H. *Electrochim. Acta* **2020**, *330*, 135346.
- [26] Feng, D. Y.; Dong, Y. B.; Zhang, L. L.; Ge, X.; Zhang, W.; Dai, S.; Qiao, Z. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19503.
- [27] Zheng, Y.; Yi, Y. K.; Fan, M. H.; Liu, H. Y.; Li, X.; Zhang, R.; Li, M. T.; Qiao, Z. A. *Energy Storage Mater.* **2019**, *23*, 678.
- [28] Wang, Q.; Wu, Y. Z.; Pan, N.; Yang, C. Y.; Wu, S.; Li, D. J.; Gu, S. N.; Zhou, G. W.; Chai, J. L. *Front. Chem.* **2022**, *10*, 1052560.
- [29] Hu, Q. L.; Yue, B.; Shao, H. Y.; Yang, F.; Wang, J. H.; Wang, Y.; Liu, J. H. *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 157002.
- [30] Wang, P. P.; Jia, Y. G.; Shao, X.; Cheng, J.; Mao, A. Q.; Tan, J.; Fang, D. L. *CIESC J.* **2022**, *73*, 5625 (in Chinese). (王朋朋, 贾洋刚, 邵霞, 程婕, 冒爱琴, 檀杰, 方道来, 化工学报, **2022**, *73*, 5625.)
- [31] Tian, K. H.; Duan, C. Q.; Ma, Q.; Li, X. L.; Wang, Z. Y.; Sun, H. Y.; Luo, S. H.; Wang, D.; Liu, Y. G. *Rare Met.* **2021**, *41*, 1265.
- [32] Li, L.; Meng, T.; Wang, J.; Mao, B. G.; Huang, J. B.; Cao, M. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 24804.
- [33] Tang, Z. K.; Xue, Y. F.; Teobaldi, G.; Liu, L. M. *Nanoscale Horiz.* **2020**, *5*, 1453.
- [34] Duan, C. Q.; Tian, K. H.; Li, X. L.; Wang, D.; Sun, H. Y.; Zheng, R. G.; Wang, Z. Y.; Liu, Y. G. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 32025.
- [35] Xiang, H. Z.; Xie, H. X.; Chen, Y. X.; Zhang, H.; Mao, A. Q.; Zheng, C. H. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 8127.
- [36] Chchiyai, Z.; Hdidou, L.; Tayoury, M.; Chari, A.; Tamraoui, Y.; Alami, J.; Dahbi, M.; Manoun, B. *J. Alloys Compd.* **2023**, *935*, 167997.
- [37] Wang, K.; Hua, W. B.; Huang, X. H.; Stenzel, D.; Wang, J. B.; Ding, Z. M.; Cui, Y. Y.; Wang, Q. S.; Ehrenberg, H.; Breitung, B.; Kubel, C.; Mu, X. K. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1487.
- [38] Xiao, B.; Wu, G.; Wang, T.; Wei, Z. G.; Xie, Z. L.; Sui, Y. W.; Qi, J. Q.; Wei, F. X.; Zhang, X. H.; Tang, L. B.; Zheng, J. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 2792.
- [39] Bi, W. C.; Zhang, L. F.; Chen, J.; Tian, R. X.; Huang, H.; Yao, M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 756 (in Chinese). (毕文超, 张琳锋, 陈健, 田瑞雪, 黄昊, 姚曼, 化学学报, **2022**, *80*, 756.)
- [40] Kim, H.; Choi, W.; Yoon, J.; Um, J. H.; Lee, W.; Kim, J.; Cabana, J.; Yoon, W. S. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6934.
- [41] Zhang, M.; Lei, X.; Lv, Y.; Liu, X.; Ding, Y. *Chinese J. Chem.* **2021**, *39*, 2801.
- [42] Sun, M.; Sheng, X. L.; Li, S. J.; Cui, Z. P.; Li, T.; Zhang, Q. Y.; Xie, F.; Wang, Y. Q. *J. Alloys Compd.* **2022**, *926*, 166809.
- [43] Nguyen, A. T.; Nguyen, T.-A.; Mittova, V. O.; Ngo, H. D.; Le, M. L. P.; Nguyen, D. Q.; Mittova, I. Y.; Nguyen, V. H.; Hiroshi, S.; Bui, H. T.; Nguyen, T. L. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2022**, *33*, 19082.
- [44] Nguyen, A. T.; Phung, V. D.; Mittova, V. O.; Ngo, H. D.; Vo, T. N.; Thi, M. L. L.; Nguyen, V. H.; Mittova, I. Y.; Le, M. L. P.; Ahn, Y. N.; Kim, I. T.; Nguyen, T. L. *Scr. Mater.* **2022**, *207*, 114259.
- [45] Li, S. H.; Wang, X. H.; Shi, Z. M.; Wang, J.; Ji, G. J.; Yaer, X. *Materials* **2022**, *15*, 6929.
- [46] Li, H. Q.; Bin, Y.; Yang, S. H.; Fan, Y.; Hui, W. J.; Yin, W.; Hai, L. J. *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 157002.
- [47] Yan, J. H.; Wang, D.; Zhang, X. Y.; Li, J. S.; Du, Q.; Liu, X. Y.; Zhang, J. R.; Qi, X. W. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 6942.
- [48] Xiang, H. Z.; Xie, H. X.; Li, W. C.; Liu, X. L.; Mao, A. Q.; Yu, H. Y. *Chem. J. Chinese Universities* **2020**, *41*, 1801 (in Chinese). (项厚政, 谢鸿翔, 李文超, 刘晓磊, 冒爱琴, 俞海云, 高等学校化学学报, **2020**, *41*, 1801.)
- [49] Chen, H.; Qiu, N.; Wu, B. Z.; Yang, Z. M.; Sun, S.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 9736.
- [50] Chen, H.; Qiu, N.; Wu, B. Z.; Yang, Z. M.; Sun, S.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 28908.
- [51] Shen, L. F.; Lv, H. F.; Chen, S. Q.; Kopold, P.; Aken, P. A. v.; Wu, X. J.; Maier, J.; Yu, Y. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 142.
- [52] Augustyn, V.; Come, J.; Lowe, M. A.; Kim, J. W.; Taberna, P.-L.; Tolbert, S. H.; Abruña, H. D.; Simon, P.; Dunn, B. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 518.
- [53] Shi, A. D.; Chen, S.; Zheng, S. S.; Wang, Z. L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1511 (in Chinese). (史傲迪, 陈思, 郑淦生, 王兆林, 化学学报, **2021**, *79*, 1511.)
- [54] Lv, H. L.; Wang, X. J.; Yu, Y.; Tao, L.; Zhang, L. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2023**, *39*, 10014.
- [55] Chou, S. L.; Wang, J. Z.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16220.
- [56] Du, X. Y.; Wen, H.; Zhang, X. D.; Yue, Y. Z.; Hong, L.; Zhang, X. G.; Min, D. D.; Ge, X. X.; Yi, D. J. *Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5960.
- [57] Wang, J. B.; Cui, Y. Y.; Wang, Q. S.; Wang, K.; Huang, X. H.; Stenzel, D.; Sarkar, A.; Azmi, R.; Bergfeldt, T.; Bhattacharya, S. S.; Kruk, R.; Hahn, H.; Schweidler, S.; Brezesinski, T.; Breitung, B. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 18430.
- [58] Castelli, G. F.; Dörfler, W. *Comput. Math. Appl.* **2019**, *77*, 1527.
- [59] Li, T. X.; Li, D. L.; Zhang, Q. B.; Gao, J. H.; Kong, X. Z.; Fan, X. Y.; Gou, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 678 (in Chinese). (李童心, 李东林, 张清波, 高建行, 孔祥泽, 樊小勇, 苟蕾, 化学学报, **2021**, *79*, 678.)
- [60] Fan, X. Y.; Zhang, S.; Zhu, Y. Q.; Jing, M. S.; Wang, K. X.; Zhang, L. L.; Li, J. L.; Xu, L.; Gou, L.; Li, D. L. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 517 (in Chinese). (樊小勇, 张帅, 朱永强, 敬茂森, 王凯鑫, 张露露, 李巨龙, 许磊, 苟蕾, 李东林, 化学学报, **2022**, *80*, 517.)
- [61] Liang, S. S.; Kang, S. S.; Yang, D.; Hu, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1264 (in Chinese). (梁世硕, 康树森, 杨东, 胡建华, 化学学报, **2022**, *80*, 1264.)
- [62] Xiao, B.; Wu, G.; Wang, T.; Wei, Z.; Sui, Y.; Shen, B.; Qi, J.; Wei, F.; Zheng, J. *Nano Energy* **2022**, *95*, 106962.

(Cheng, B.)