

新型 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物的 制备及表征

梁炳亮^{1,2}, 王义良^{1,2}, 艾云龙^{1,2}, 欧阳晟², 刘长虹^{1,2}, 俞峰², 张建军²

(1. 南昌航空大学 江西省金属材料微结构调控重点实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 采用简易的固相反应法制备了 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体, 采用 XRD、SEM、TEM、XPS 等方法对其进行表征。结果表明, 随着煅烧温度的升高, Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 和 ZnO 相继固溶进尖晶石结构中; 最终, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 可得到单一尖晶石结构 (面心立方, $\text{Fd}\text{-}3\text{m}$) 的 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 氧化物, 且各元素在晶粒内分布均匀, 为典型的高熵氧化物特征。对合成的高熵氧化物 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体进行电化学性能分析发现, 当电流密度为 1 A/g 时, 质量比电容为 152.9 F/g 。

关键词: $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$; 高熵氧化物; 固相反应法; 尖晶石结构; 电化学性能

中图分类号: TQ174.75+8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3422-05

高熵合金因其优异的综合性能而得到广泛应用^[1-3], 近年来, 国内外的研究学者将高熵的概念扩展到高熵氧化物陶瓷领域^[4-6]。Rost 等人^[4]于 2015 年通过固相反应法制备了单相岩盐结构的 $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$ 高熵氧化物, 并从热力学的角度解释了构型熵对相转变的影响。随后一系列其他类型, 如尖晶石^[7-10]、萤石^[11,12]和钙钛矿^[13,14]等结构的高熵氧化物也被相继制备出来^[15-18]。

Dabrowa 等^[7]最早在岩盐结构 $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$ 高熵氧化物的基础上通过固相反应法制备得到了 $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$, 使用 XRD 和 SEM+EDS 等对其结构进行表征, 证明其为单一的尖晶石结构。随后 Mao 等人^[8]通过溶液燃烧合成法制备得到了尖晶石型高熵氧化物 $(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$ 和 $(\text{CrFeMnCoZn})_3\text{O}_4$ 纳米粉体, 发现这类尖晶石高熵氧化物具有良好的磁学性能。

目前, 关于尖晶石型高熵氧化物的研究仍停留在五元体系, 为探索高熵氧化物新材料体系及其应用, 本研究通过简单易行的固相反应法制备了新型六元尖晶石型 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物, 对其结构进行表征, 通过涂覆法制备了 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 泡沫镍 (NF) 电极, 并研究其电化学性能。

1 实验

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51664043, 51861026); 江西省自然科学基金 (20192BAB206007); 江西省金属材料微结构调控重点实验室 (南昌航空大学) 开放基金 (EJ201901455); 国家留学基金委国家公派访问学者项目 (201708360036)

作者简介: 梁炳亮, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863034, E-mail: lbl@nchu.edu.cn

本实验使用高纯 Fe_2O_3 (4.96 g, 99%)、 Co_3O_4 (4.99 g, 99%)、 Cr_2O_3 (4.72 g, 99%)、 MnO_2 (5.88 g, 91%)、 CuO (2.47 g, 99%) 和 ZnO (2.51 g, 99.99%) 粉体作为原料, 将上述氧化物粉体按照摩尔比 1:1:1:2:1:1 使用罐磨球磨机球磨混合均匀, 球磨转速为 200 r/min , 球磨时间为 8 h, 球磨介质为 ZrO_2 球, 球磨后的混合粉体干燥过筛后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 随后随炉冷却得到高熵氧化粉体材料, 将得到的粉体研磨过筛备用。

制备 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极时, 将高熵氧化物粉体、乙炔黑和 60% 聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 按质量比 8:1:1 混合, 然后加入适量乙醇超声分散均匀, 再将处理好的泡沫镍放入浆料中超声, 使活性物质均匀地负载在泡沫镍上, 然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h。

分别使用 X 射线衍射仪 (XRD) (D8 ADVANCE, Bruker-AXES)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) (Nova NanoSEM450, FEI)、透射电子显微镜 (TEM) (TalosF 200X, FEI) 分析高熵氧化物粉体的物相组成和微观结构, 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS; Axis Ultra DLD, Shimadzu) 分析其元素组成和化学状态; 以 Ag/AgCl 为参比电极, 铂片为对电极, 1 mol/L KOH 溶液为电解液, 使用电化学工作站 (CHI-660E, 上海辰华) 测试 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的电化学性能。根据以下

公式计算比电容(C)^[19]:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (1)$$

式中: C 为质量比电容(F/g), I 为测试电流(A), t 为放电时间(s), ΔU 为电势窗口(V), m 为活性物质质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

为了研究 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物的形成机理和形成温度, 将球磨后的混合氧化物粉体在 500~900 °C 煅烧 2 h。图 1a 为在 500~900 °C 煅烧 2 h 后的 XRD 图谱。可见, 当烧结温度为 500 °C 时, 混合粉体未发生固溶, 存在 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 、 ZnO 等物相, 未观察到明显的尖晶石结构的衍射峰, 当烧结温度升高至 600 °C 甚至更高温度时, 逐渐形成尖晶石(JCPDS: 801668)结构的衍射峰, 且尖晶石相衍射峰的强度随着煅烧温度的增加逐渐增加; 在较低的烧结温度下, 第二相的存在主要是因为构型熵较低不足以抑制混合焓($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), 为使反应继续进行, 则需继续提高反应温度^[9]。当烧结温度达到 800 °C 时, 未观察到明显的第二相的衍射峰, 得到单一尖晶石结构的占据八面

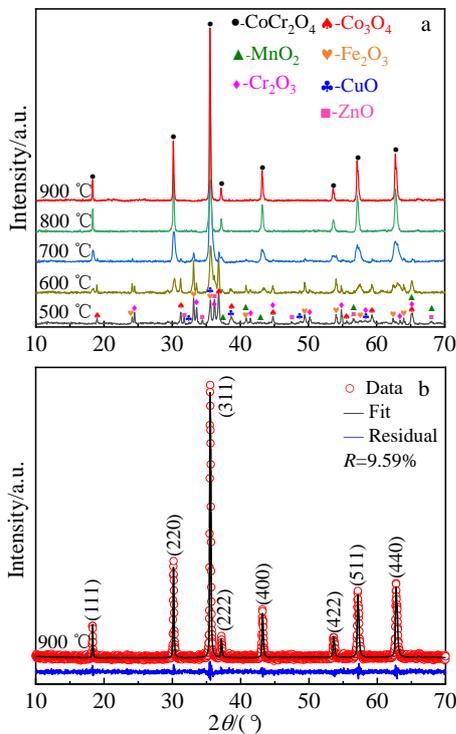


图 1 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体的 XRD 图谱及 Rietveld 精修图谱
Fig.1 XRD patterns (a) and Rietveld refined XRD pattern (b) of $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ powder

体间隙(如图 2 所示)^[10]。另外, 从图中可以看高熵氧化物, 其中+2 价阳离子占据四面体间隙, 而+3 价阳离子出, 随着煅烧温度的提高, 尖晶石结构对应的衍射峰的半高宽逐渐减小, 表明 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体的平均晶粒尺寸逐渐增大。图 1b 为在 900 °C 合成的 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体的 XRD Rietveld 精修图谱, 从图中可以看出, 在 18.33°、30.21°、35.56°、37.21°、43.23°、53.62°、57.15° 和 62.76° 的衍射峰分别和尖晶石结构的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面对应, 计算得到的晶格常数 $a=b=c=0.8363 \text{ nm}$, 体积为 0.585 nm^3 , 较低的 R 值表明计算的可靠性较高。

2.2 显微形貌和结构分析

图 3a 为在 800 °C 煅烧 2 h 制备得到的 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体的 SEM 照片。从图中可以看出, 粉体为实心不规则体, 粒度主要分布在 100 ~300 nm 之间。图 3b 为 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体的 HRTEM 和 SAED 花样, 通过 HRTEM 图测得其晶面间距为 0.291 nm, 对应尖晶石结构(JCPDS: 801668)的(220)晶面族, 另外对于 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体的电子衍射斑点, 所有主要衍射点都已标注, 衍射图谱标定结果显示 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体具有面心立方晶体结构, 这都与 XRD 结果一致(图 1a), 图 3 为 O、Fe、Co、Cr、Mn、Cu 和 Zn 元素的 EDS 面扫描。可以发现各元素在晶粒内均匀分布, 符合高熵氧化物的特征。

2.3 XPS 分析

利用 XPS 对制备得到的 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体的元素组成和化学价态进行了研究, 结果如图 4 所示, 图 4b 中 O 1s 的分峰图谱在 530.1、532 和 533.6 eV 的 3 个峰分别对应于金属氧键、表面吸附的羟基氧化物和表面物理/化学吸附的 H_2O ^[20]; Fe 元素存在 2 个自

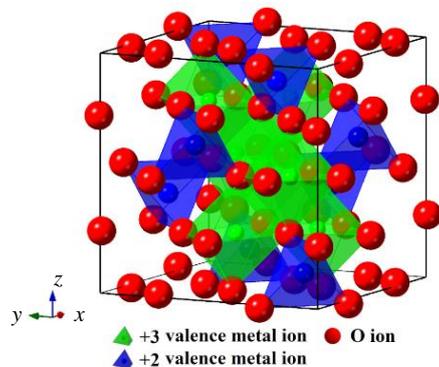


图 2 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 粉体的晶体结构示意图
Fig.2 Crystal structural schematic diagram of $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ powder^[10]

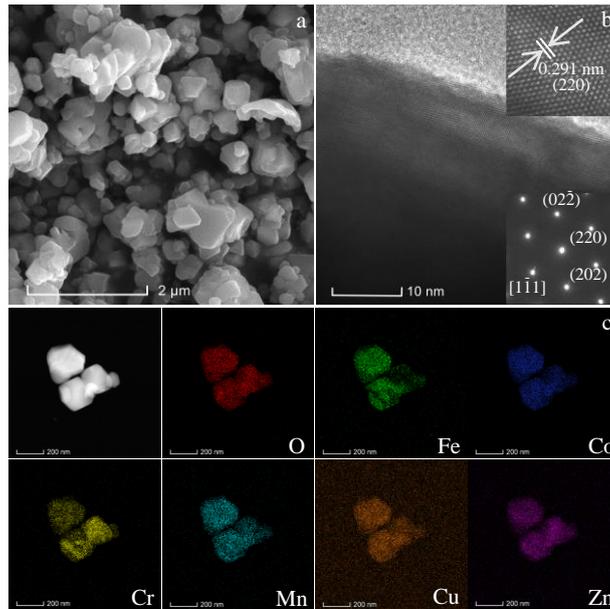


图 3 (FeCoCrMnCuZn)₃O₄ 粉体的 SEM 照片、HRTEM 照片及 SAED 花样和 EDS 元素面扫描

Fig.3 Characterizations of (FeCoCrMnCuZn)₃O₄ powder: (a) SEM image; (b) HRTEM image and SAED pattern along the [111] zone axis; (c) EDS mapping of element O, Fe, Co, Cr, Mn, Cu, Zn

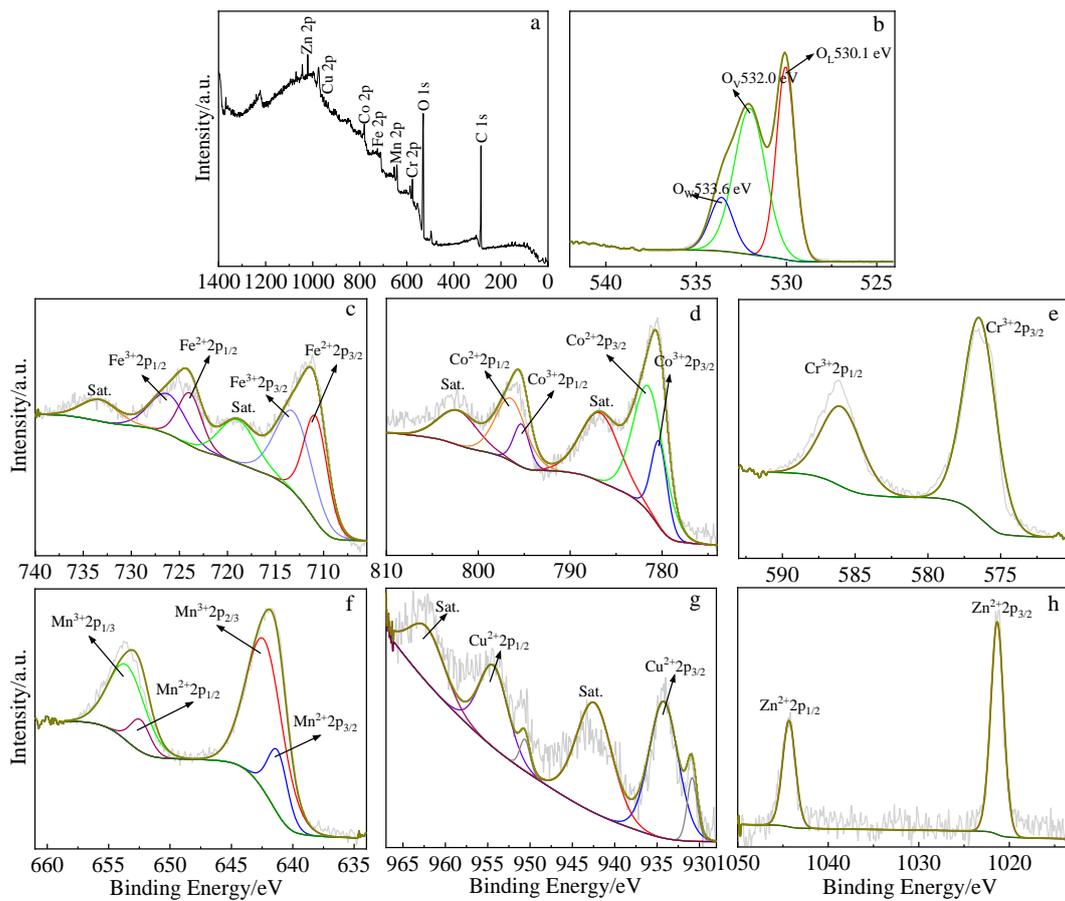


图 4 (FeCoCrMnCuZn)₃O₄ 粉体的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of (FeCoCrMnCuZn)₃O₄ powder: (a) full spectrum, (b) O 1s, (c) Fe 2p, (d) Co 2p, (e) Cr 2p, (f) Mn 2p, (g) Cu 2p, and (h) Zn 2p

旋双轨道峰, 分别为 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$, 结合能为 713.5 和 726.5 eV 的峰归属于 Fe^{3+} , 结合能为 710.9 和 724 eV 的峰归属于 Fe^{2+} (图 4c)^[21]; 对于 $\text{Co } 2p$ 轨道, 结合能为 795.4 和 780.4 eV 的峰归属于 Co^{3+} , 结合能为 796.6 和 781.6 eV 的峰归属于 Co^{2+} (图 4d)^[20]; 对于 $\text{Cr } 2p$ 轨道, 结合能为 576.5 和 586.2 eV 的峰归属于 Cr^{3+} (图 4e); 对于 $\text{Mn } 2p$ 轨道, 结合能为 642.6 和 653.8 eV 的峰归属于 Mn^{3+} , 结合能为 641.4 和 652.5 eV 的峰归属于 Mn^{2+} (图 4f)^[22]; 对于 $\text{Cu } 2p$ 轨道, 结合能为 934.2 和 954.6 eV 的峰归属于 Cu^{2+} (图 4g); 对于 $\text{Zn } 2p$ 轨道, 结合能为 1021.4 和 1044.3 eV 的峰归属于 Zn^{2+} (图 4h)。通过分析发现, Fe 、 Co 和 Mn 离子同时以+2 价和+3 价形式存在, Cr 离子以+3 价形式存在, Cu 和 Zn 离子以+2 价形式存在, 这和 XRD 分析结果以及金属离子在尖晶石结构中的原子占位吻合。

2.4 电化学性能分析

为了表征 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的电化学性能, 在三电极体系下, 使用电化学工作站对其电化学性能进行了研究。图 5 为 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的循环伏安曲线 (CV) 和恒流充放电 (GCD) 曲线。从图 5a 可以看出, CV 曲线中存在一对明显的氧化还原峰, 表明活性物质 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 典型的赝电容特性;

另外, CV 曲线的形状随着扫描速率的增加并没有发生很大改变, 这表明 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 的微纳米结构有利于进行快速氧化还原反应。从图 5b 中可以看出, 在充电和放电过程都存在 1 个明显的平台, 这 2 个平台分别和 CV 曲线中的氧化峰和还原峰对应, 符合赝电容的电容特性^[23]。通过计算, $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极在 1、2、5 和 10 A/g 的电流密度下比电容分别为 152.9、125.8、96.1 和 71.1 F/g, 比电容维持率为 46.5%。

3 结论

1) 采用简易的固相烧结法制备得到了尖晶石结构 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物, 在 500~900 °C 范围内, 随着煅烧温度的增加, MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 ZnO 等以尖晶石结构的 Co_3O_4 为基体形成单一尖晶石 (面心立方, Fd-3m) 结构的 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物, Fe 、 Co 和 Mn 离子同时以+2 价和+3 价形式存在, Cr 离子以+3 价形式存在, Cu 和 Zn 离子以+2 价形式存在, 且所有元素在粒内均匀分布, 为典型的高熵氧化物特征。

2) 当电流密度为 1 A/g 时, $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ 高熵氧化物粉体的质量比电容为 152.9 F/g。

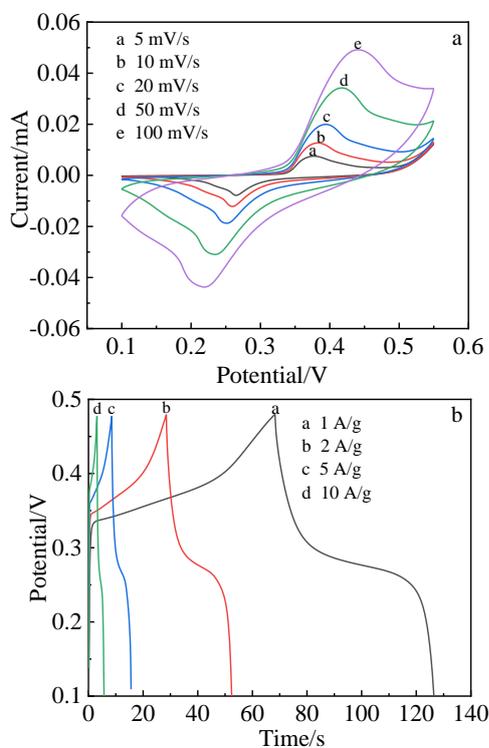


图 5 $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极的 CV 和 GCD 曲线

Fig.5 CV (a) and GCD (b) curves of $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4/\text{NF}$ electrode

参考文献 References

- [1] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [2] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选乔) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365
- [3] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wanpeng(李万鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [4] Rost C M, Sachet E, Borman T et al. *Nature Communications*[J], 2015, 6(1): 8485
- [5] Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [6] Niu C G, Larosa C R, Miao J S et al. *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 1363
- [7] Dabrowa J, Stygar M, Mikula A et al. *Materials Letters*[J], 2017, 216: 32
- [8] Mao A Q, Xiang H Z, Zhang Z G et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 497: 165 884
- [9] Wang D, Jiang S, Duan C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 844: 156 158
- [10] Stygar M, Dbrowa J, Modzierz M et al. *Journal of the European*

- Ceramic Society*[J], 2020, 40(4): 1644
- [11] Zhao Z, Chen H, Xiang H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39: 167
- [12] Chen K P, Pei X T, Tang L *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(11): 4161
- [13] Jiang S C, Hu T, Gild J *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 116
- [14] Zhou S Y, Pu Y P, Zhang Q W *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7430
- [15] Sarkar A, Loho C, Velasco L *et al. Dalton Trans*[J], 2017, 46(36): 12 167
- [16] Tseng K P, Yang Q, McCormack S J *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103: 569
- [17] Vinnik D A, Trofimov E A, Zhivulin V E *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(10): 12 942
- [18] Zhao C L, Ding F X, Lu Y X *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(1): 264
- [19] Sun P, Liang J C, Chen G Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(5): 1359
- [20] Feng X S, Huang Y, Li C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 308: 142
- [21] Gu S L, Zhu A P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 813: 152 160
- [22] Liao F, Han X G, Zhang Y F *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(6): 7244
- [23] Wang Xiaofeng(王晓峰), Wang Dazhi(王大志), Liang Ji(梁吉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(6): 424

Preparation and Characterization of New $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ High-entropy Oxide

Liang Bingliang^{1,2}, Wang Yiliang^{1,2}, Ai Yunlong^{1,2}, Ouyang Sheng², Liu Changhong^{1,2}, Yu Feng², Zhang Jianjun²

(1. Key Laboratory for Microstructural Control of Metallic Materials of Jiangxi Province, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Spinel-structured $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide powders were prepared by a facile solid-state reaction method and characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. The results show that with the increase of the calcination temperature, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CuO and ZnO are successively dissolved into the spinel structure. Finally, $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ oxide with a single spinel structure (face-centered cubic, $\text{Fd-}3\text{m}$) is obtained by calcining at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. Fe, Co, Cr, Mn, Cu and Zn are uniformly distributed in the $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ grains, which is a typical feature of high-entropy oxide. When the current density is 1 A/g, the mass specific capacitance of the synthesized $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide powders is 152.9 F/g.

Key words: $(\text{FeCoCrMnCuZn})_3\text{O}_4$; high-entropy oxide; solid-state reaction method; spinel structure; electrochemical performance

Corresponding author: Ai Yunlong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453252, E-mail: 27008@nchu.edu.cn