

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتر و بررسی خواص الکتروشیمیایی اکسید آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به عنوان آند در باتری لیتیم-یون

مقاله پژوهشی

محمد رضا اسماعیلی^۱، فرزاد سلیمانی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

F.soleymani52@pnu.ac.ir *

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۳۰

کلید واژگان:

باتری لیتیم-یون

اکسید با آنتروپی بالا

روش هیدروترمال

ساختار اسپینل

چکیده

اکسیدهای با آنتروپی بالا با ترکیب فلزات واسطه (HEO-TM) به دلیل توانایی انجام واکنش های اکسایش-کاهش چند الکترونی، گزینه ای بالقوه برای استفاده به عنوان آند در باتری های لیتیم-یونی معرفی شده اند. در این پژوهش، از روش هیدروترمال برای سنتز اکسید با آنتروپی بالای $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ استفاده شده است. در ادامه، نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده است. آنالیز XRD تشکیل ساختار تک فاز اسپینل را به خوبی نشان داده است. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی ظرفیت اولیه ۷۷۳ میلی آمپر ساعت بر گرم را ثبت کرده اند که پس از گذشت ۲۰۰ چرخه در اثر واکنش های تبدیل به مقدار ۱۰۴۶ میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است. همچنین، آزمون قابلیت نرخ پذیری حاکی از بازیابی ساختاری فوق العاده این الکتروود است. ضریب نفوذ یون لیتیم در ساختار این ماده الکتروودی از طریق طیف سنجی امپدانس الکترومغناطیسی محاسبه و مشخص شده است که با گذشت هر چرخه در اثر تثبیت لایه SEI ضریب نفوذ افزایش می یابد. به طوری که ضریب نفوذ یون لیتیم از $(1.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ در نمونه تازه به $(13.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ در ۱۳۳۷ چرخه ۲۰۰ رسیده است.

$(\text{FeVCrMnNiZr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide As Anode For Li-Ion Batteries

Mohammad Reza Esmaeili¹, Farza Soleymani^{2*}

1. PhD student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

2. Assistant professor, Department of Metallurgy Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

* F.soleymani52@pnu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Li-Ion Battery

High Entropy Oxide

Hydrothermal Method

Spinel Structure.

Abstract

High-entropy oxides containing transition metals (HEO-TM) have been identified as promising anode materials for lithium-ion batteries, owing to their capacity for multi-electron redox reactions. In this study, the $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide was synthesized via a hydrothermal method, followed by calcination at 900°C. XRD analysis confirmed the successful formation of a single-phase spinel structure. Electrochemical performance tests revealed an initial capacity of 773 mAh/g, which increased to 1046 mAh/g after 200 cycles due to conversion reactions. Additionally, rate capability tests demonstrated exceptional structural recovery of this electrode. The lithium-ion diffusion coefficient in this electrode material was calculated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), showing an increase with each cycle due to the stabilization of the SEI layer. Specifically, the lithium-ion diffusion coefficient improved from $1.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in the fresh sample to $13.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ after 200 cycles.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mohammad Reza Esmaeili, Farza Soleymani, $(\text{FeVCrMnNiZr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide As Anode For Li-Ion Batteries, New Process in Material Engineering, 2025, 19(3), 1-12.

۱- مقدمه

باتری‌های لیتیوم-یونی^۱ (LIBs) به دلیل چگالی انرژی بالا و عمر طولانی، به یکی از گزینه‌های اصلی در صنعت الکترونیک قابل حمل و خودروهای الکتریکی تبدیل شده‌اند [۱-۲]. یکی از عوامل کلیدی که مستقیماً بر ظرفیت ذخیره‌سازی و نفوذ یون‌های لیتیوم در طی چرخه‌های شارژ و دشارژ و بهبود عملکرد این باتری‌ها تأثیر می‌گذارد، انتخاب مناسب ماده آند است [۳]. درحالی‌که گرافیت به عنوان اولین ماده آندی با پایداری سیکلی بالا مورد استفاده قرار گرفت، اما محدودیت ظرفیت نظری پایین و مشکلات مرتبط با تشکیل دندریت‌های لیتیوم از نقاط ضعف اصلی آن به شمار می‌آیند [۴]. پژوهشگران برای رفع این چالش‌ها، اکسیدهای فلزات واسطه^۲ (TMOs) نظیر اکسید کبالت را به عنوان جایگزین‌های نوظهور معرفی کردند که ظرفیت بالاتر و ایمنی بیشتری را ارائه می‌دهند [۵-۷]. این نه تنها ظرفیت باتری را بهبود می‌بخشد بلکه با افزایش پایداری چرخه‌ای، عملکرد طولانی‌مدت باتری‌ها را تضمین می‌کنند. به همین دلیل، اکسیدهای فلزات واسطه به عنوان یک پیشرفت مهم در توسعه نسل جدید باتری‌های لیتیوم-یونی با کارایی بالاتر محسوب می‌شوند [۸-۹].

در سال‌های اخیر، اکسیدهای با آنتروپی بالا^۳ (HEOs) به دلیل خواص منحصر به فردشان، به عنوان گزینه‌ای جذاب در حوزه‌های مختلف تحقیقاتی از جمله ذخیره انرژی، کاتالیز و ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با ترکیب حداقل پنج عنصر مختلف، دارای آنتروپی وضعیتی بالایی هستند که موجب پایداری ساختاری و عملکرد بهتر در شرایط گوناگون می‌شود [۱۰-۱۳]. این مواد با توجه به ترکیب و حالت اکسیداسیون فلزات واسطه، ساختارهای متفاوتی مانند سنگ نمک یا اسپینل را شکل می‌دهند. فلزات دو ظرفیتی تمایل به ایجاد ساختار سنگ نمک و ترکیب فلزات دو و سه ظرفیتی اغلب منجر به شکل‌گیری ساختار اسپینل می‌شود. این ویژگی‌ها به اکسیدهای با آنتروپی بالا قابلیت‌های بی‌نظیری برای کاربردهای پیشرفته در فناوری‌های مدرن می‌بخشد [۱۴].

ساختار سنگ نمک $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ به عنوان اولین نمونه از اکسیدهای با آنتروپی بالا با ترکیب فلزات واسطه (HEO-TM) توسط ساکار و همکارانش^۴ [۱۵] معرفی شد که پس از ۳۰۰ چرخه در جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر بر گرم، ظرفیتی معادل ۵۳۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و راندمان کولمبی نزدیک به ۹۹/۴ درصد را از خود نشان داد. همچنین، انواع اسپینل ایزومولار و غیر ایزومولار $(\text{FeCrNiCoMn})_3\text{O}_4$ در باتری‌های لیتیوم-یونی مورد آزمایش قرار گرفتند که ظرفیت‌های برگشت‌پذیر به ترتیب ۱۰۳۴ و ۱۲۳۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را ثبت کرده‌اند [۱-۱۷]. تحقیقات نشان می‌دهند که در ساختار سنگ نمک، ظرفیت و پایداری به دلیل تبدیل کاتیون‌هایی نظیر Co^{+2} ، Ni^{+2} و Cu^{+2} است، درحالی‌که کاتیون‌هایی مانند Mg^{+2} نقش تثبیت‌کنندگی را به عهده دارند که به حفظ ساختار سنگ نمک در طول فرآیند اکسایش-کاهش کمک می‌کند. دو عامل اصلی نفوذ یون‌های لیتیوم به این ساختارها، جاهای خالی اکسیژن و اکسیداسیون برخی فلزات واسطه نظیر Co^{+2} به Co^{+3} می‌باشند [۱۵]. با این حال، درک کامل مکانیزم اکسید با آنتروپی بالا با ساختار اسپینل و تأثیر هر عنصر بر ظرفیت، چرخه‌پذیری و پایداری فاز، نیاز به مطالعات دقیق‌تری دارد.

کرمی و همکارانش^۵ [۱۸] موفق به سنتز اکسید با آنتروپی بالا $(\text{CrNiFeMnZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال شده‌اند. در این مطالعه نشان داده شد که حضور کبالت در الکتروود تنها به ظرفیت باتری اثر داشته و در عملکرد چرخه‌ای آن تأثیرگذار نخواهد بود. در مطالعه دیگر تشکیل لایه SEI در اکسید با آنتروپی بالا $(\text{CrMnFeCoCu})_3\text{O}_4$ مورد بررسی قرار گرفته است و مشخص شد که تشکیل لایه SEI پایدار عامل ایجاد ظرفیت اولیه غیر برگشت‌پذیر اولیه بوده است [۱۹].

به طور کلی، اکسیدهای با آنتروپی بالا به عنوان یک دسته نوین از اکسیدهای فلزات واسطه چند عنصری و تک فازی، با ویژگی‌هایی چون رسانایی الکترونیکی و پایداری ساختاری بالا، شناخته می‌شوند [۲۰-۲۲]. این ویژگی‌ها به طور ویژه به ترکیب اجزای سازنده آن‌ها وابسته‌اند. یکی از ویژگی‌های برجسته

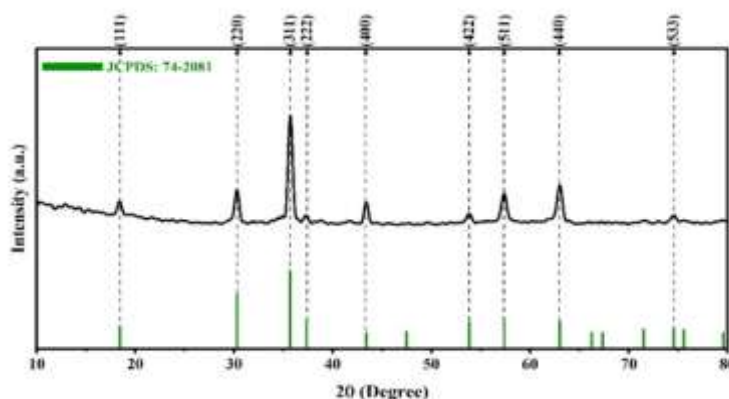
۲-۱- سنتز اکسید با آنتروپی بالا

پودر اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال بر اساس مطالعات پیشین سنتز شد [۲۷-۲۸]. برای آماده سازی محلول اولیه، ۲ میلی مول متاوانادات آمونیوم (۹۹٪، مرک، (NH_4VO_3) ، ۲ میلی مول نترات کروم (III) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات آهن (III) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات منگنز (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات نیکل (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، ۲ میلی مول نترات روی (II) هیدراته (۹۹/۵٪، مرک، $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و ۱/۵ میلی مول ماده فعال سطحی (۱-هگزادسیل) تری متیلامونیوم برومید^۶ (CTAB) (۹۹٪، مرک) در ۹۰ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شد. پس از دستیابی به محلول یکنواخت، اوره با نسبت مولی ۱:۶ به آن اضافه شده و محلول به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در اتوکلاو با پوشش تفلون حرارت داده شد. پس از این مرحله، محلول از طریق سانتریفیوژ فیلتر شد و پودر سنتز شده سه مرتبه با آب دی یونیزه و اتانول شسته شدند. سپس پودر به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ خشک شد و در پایان، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ گرم کردن ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه کلسینه شد.

اکسیدهای با آنتروپی بالا، توانایی تنظیم دقیق خواص الکتروشیمیایی آن‌ها از طریق تغییر کاتیون‌های فلزی در ساختار است [۲۳-۲۵]. همچنین، ویژگی تثبیت آنتروپی به طور قابل توجهی به بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی این مواد، به ویژه در زمینه پایداری چرخه‌ای، کمک می‌کند [۲۶]. به این ترتیب، با بهینه سازی تأثیر تثبیت آنتروپی و انتخاب مناسب کاتیون‌های فلزی برای ساختار کریستالی، می‌توان به ویژگی‌های الکتروشیمیایی هدفمند دست یافت.

با توجه اینکه تاکنون تأثیر وانادیوم در اکسید با آنتروپی بالا ۶ کاتیونی بررسی نشده است، در این تحقیق، برای اولین تأثیر این عنصر در اکسید با آنتروپی بالا ۶ کاتیونی مورد بررسی قرار گرفته است. از روش هیدروترمال و با استفاده از ماده فعال سطحی، برای سنتز اکسید با آنتروپی بالا از نوع اسپینل $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ استفاده شده است و ویژگی‌های پایداری چرخه‌ای، ظرفیت و میکرو ساختار آن مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این مطالعه بررسی تأثیر هم افزایی مواد اکسید با آنتروپی بالا بر عملکرد باتری‌های لیتیوم-یونی است.

۲- روش تحقیق



شکل (۱). نتایج طیف سنجی اشعه ایکس (XRD) اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده با ساختار تک فاز اسپینل.

۲-۲- آماده سازی الکتروود و ساخت سل

به منظور آماده سازی الکتروود، ابتدا دوغابی شامل ۶۰ درصد وزنی مواد فعال، ۲۰ درصد وزنی کربن سیاه و ۲۰ درصد وزنی پلی وینیلیدین فلوراید^۷ (PVDF، مرک) با استفاده از حلال N-متیل-۲-پیرولیدون^۸ (NMP، مرک) تهیه شد. سپس، دوغاب به طور کامل به استفاده از همزن مغناطیسی همگن شد و با استفاده از تیغه دکتر بلید به طور یکنواخت بر روی فویل مسی پوشش داده شد. فویل پوشش داده شده سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ کاملاً خشک شد. در ادامه، الکتروودها برای استفاده در سل های سکه ای CR2032 با مساحت تقریباً 0.78 سانتی متر مربع پانچ شده اند. در نهایت، نیم سل ها در گلاوباکس پر شده با گاز آرگون مونتاژ شدند. از فویل لیتیوم به عنوان الکتروود شمارنده و از Celgard 2500 به عنوان جداکننده استفاده شد. الکتروولیت مورد استفاده نیز از انحلال نمک LiPF_6 در حلال های اتیلن کربنات و دی اتیل کربنات (با نسبت ۱:۱ به صورت حجمی) با غلظت ۱ مولال تهیه شد. سل های سکه ای در یک محیط آرگون با سطح رطوبت و اکسیژن زیر 0.1 ppm مونتاژ شدند تا از آلوده شدن و واکنش های ناخواسته جلوگیری شود. شکل ۲ تصویر الکتروود پوشش داده شده و سل ساخته شده را نشان می دهد. تمامی مراحل ساخت باتری در آزمایشگاه ادوات نانومتری دانشگاه شریف انجام شده است.

۳-۲- مشخصه یابی الکتروود

برای تحلیل ساختار HEO-TM، از پراش پرتو ایکس^۹ (XRD) با دستگاه Panalytical (Xpert Pro MPD) با تابش $\text{Cu K}\alpha$ و زاویای اسکن بین 10° تا 90° استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} (SEM) مدل Tescan-xmu (MIRA3) با آشکارساز الکترون ثانویه 15 kV همراه با طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۱} (EDS) بهره برده شده است. ترکیب شیمیایی و درصد اتمی نمونه ها نیز با استفاده از طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی^{۱۲} (ICP-OES) مدل Varian (730-ES) تعیین گردیده است. به منظور بررسی بیشتر ریزساختار از میکروسکوپی الکترونی عبوری^{۱۳} (TEM) استفاده شده است. این آنالیز با دستگاه EM 208S انجام شده است که به لامپ الکترونی تنگستن مجهز بوده و با ولتاژ شتاب دهنده 100 kV می کند. نمونه ها با پخش نانوذرات سنتز شده در الکل و سپس انجام پوشش بر روی شبکه ای از جنس مس آماده شده اند. آزمون های XRD، SEM، EDS و ICP در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی شریف و آزمون TEM در آزمایشگاه رستاک انجام گرفته است.

۴-۲- بررسی خواص الکتروشیمیایی

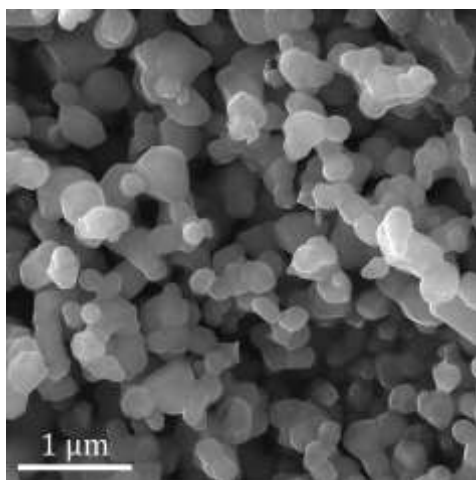
برای بررسی خواص الکتروشیمیایی، از ولتامتری چرخه ای^{۱۴} (CV) با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (PGSTAT302N) استفاده شده است. این آنالیز، در بازه ولتاژ 0.1 تا 3.0 ولت با نرخ اسکن 1 میلی ولت بر ثانیه انجام شده است. همچنین، برای ارزیابی مقاومت الکتروشیمیایی، طیف سنجی امپدانس الکترومغناطیسی^{۱۵} (EIS) در محدوده فرکانس 0.1 تا 100 هرتز انجام شده است. به منظور بررسی ویژگی های مرتبط با ظرفیت نیز از دستگاه الکتروشیمیایی Netware بهره برده شده است و آنالیز در نرخ های شارژ متفاوت از 0.2 آمپر بر گرم تا 5 آمپر بر گرم انجام



شکل (۲): تصویر الف) الکتروود پوشش داده شده و سل ساخته شده و ب) سل ساخته شده.

۷/۱۱	وانادیوم
۶/۹۹	کرم
۷/۰۹	منگنز
۷/۰۵	نیکل
۷/۰۱	روی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه مورفولوژی پودر اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده استفاده شد. مورفولوژی نمونه سنتز شده که در شکل (۳) نشان داده شده که توزیع یکنواخت نانوذرات با ابعاد ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر را به خوبی نشان می‌دهد. استفاده از نانوذرات در ساخت الکترودهای باتری‌های لیتیوم-یون موجب افزایش مکان‌های فعال موجود برای ذخیره‌سازی انرژی، افزایش ظرفیت، بهبود قابلیت شارژ و دشارژ و ارتقا قابلیت برگشت‌پذیری می‌شود [۳۲-۳۳].



شکل (۳): تصویر SEM نشان‌دهنده مورفولوژی و اندازه ذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در مقیاس ۱ میکرومتر.

برای بررسی بیشتر مورفولوژی نمونه سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد که در شکل (۴) ارائه شده است. نتایج به وضوح نشان‌دهنده سنتز ساختار اکسید با آنتروپی بالا در مقیاس نانو هستند و تأیید می‌کنند که توزیع اندازه و فرم نانوذرات با آنچه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد، همخوانی دارد. این تطابق میان تصاویر نشان‌دهنده یکنواختی در توزیع و اندازه‌ی نانوذرات است که به نوبه‌ی خود

شده است. کلیه آزمون‌های الکتروشیمیایی در آزمایشگاه بایونانو مواد پیشرفته دانشگاه صنعتی شریف انجام گرفته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

برای ارزیابی ساختار بلوری و خلوص فازی پودر تهیه‌شده، تحلیل XRD به کار رفت. شکل (۱) الگوی XRD نمونه $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ را پس از کلسینه در دمای 1000°C نمایش می‌دهد. در این الگو، پس‌زمینه نمودار صاف و فاقد نوسانات قابل توجه است و قله‌های پراش در زوایای $18/38^\circ$ ، $30/41^\circ$ ، $35/69^\circ$ ، $37/28^\circ$ ، $43/38^\circ$ ، $53/93^\circ$ ، $57/52^\circ$ ، $63/08^\circ$ و $74/81^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) در ساختار اسپینل Fd-3m می‌باشند [۱۸، ۲۹]. اکسیدهای اسپینل با آنتروپی بالا به دلیل گنجاندن چندین سایت کاتیونی در ساختار خود اهمیت ویژه‌ای دارند [۳۰-۳۱]. همچنین، عدم مشاهده قله‌های پراش اضافی در طیف نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه سنتز شده است. برای دستیابی به بالاترین آنتروپی وضعیتی، لازم است که تمام عناصر واسطه نسبت‌های مولی مساوی داشته باشند. برای تعیین ترکیب شیمیایی از طیف سنجی پلاسمای جفت شده استفاده شده است. نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۱) نشان داده شده است. مقادیر آهن، وانادیوم، کرم، منگنز، نیکل و روی اندازه‌گیری شده به ترتیب برابر با $7/03\%$ ، $7/11\%$ ، $6/99\%$ ، $7/09\%$ ، $7/05\%$ و $7/01\%$ بوده است که نزدیک به نسبت تئوری $7/14\%$ است. نسبت فلز به اکسیژن (M/O) محاسبه شده $0/73$ بود که کمی کمتر از نسبت نظری M/O برابر با $0/75$ در مواد اسپینل نوع M_3O_4 است. در نتیجه، فرمول شیمیایی دقیق اکسید با آنتروپی سنتز شده برابر با $(\text{FeVCrMnNiZn})_{2.95}\text{O}_{4.05}$ تعیین شده است که حاوی آنتروپی وضعیتی کل برابر با $1/61 R$ است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

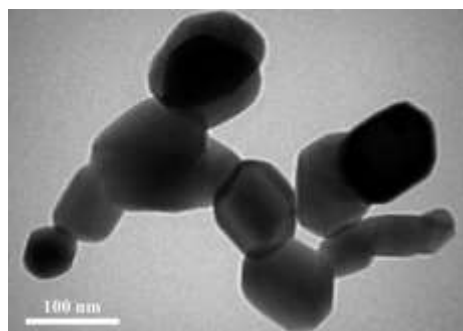
عنصر	درصد وزنی (%)
آهن	۷/۰۳

در اولین اسکن منفی (فرایند لیتاسیون)، پنج پیک کاتدی در ولتاژهای $1/73$ ، $0/81$ ، $0/68$ ، $0/51$ و $0/18$ ولت شناسایی شده است. سه پیک ابتدایی به ترتیب مربوط به کاهش یونهای Fe^{3+} به Fe^0 ، Mn^{3+} به Mn^0 و Zn^{2+} به Zn^0 هستند. این فرآیندها همچنین موجب اعوجاج ساختار بلوری و تشکیل ماتریس Li_2O می شود که نشان دهنده تغییرات ساختاری و شیمیایی در حین لیتاسیون است [۳۴-۳۵]. پیک چهارم غیرقابل برگشت بوده و مربوط به تخریب الکترولیت و ایجاد فاز میانی الکترولیت-جامد (SEI) در مرز الکترولیت و الکترواد است [۳۶]. همچنین، پیک کاتدی در ولتاژ $0/18$ ولت به کاهش بیشتر عناصر واسطه مرتبط است. طی چرخه های بعدی، پیک موجود در $0/51$ ولت به $0/81$ ولت انتقال یافته است و دیگر پیک های کاتدی ناپدید شده اند که نشان دهنده تشکیل لایه SEI پایدار است.

در اولین اسکن مثبت (دیلیتاسیون)، دو پیک آنودی در ولتاژهای $0/88$ و $1/61$ ولت شناسایی شده است. این پیک ها به ترتیب نمایانگر اکسیداسیون عناصر کاهش یافته طی فرایند کاتدی و تجزیه ماتریس Li_2O هستند [۳۷]. طی چرخه های بعدی، پیک های آنودی بدون تغییر باقی مانده اند. همپوشانی نمودارهای ولتامتری چرخه ای در چرخه های مختلف نشان دهنده برگشت پذیری عالی واکنش های اکسایش-کاهش ماده الکترودی $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ است.

شکل (۶) عملکرد چرخه ای و بازده کولمبیک آن $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ تحت نرخ شارژ/دشارژ 500 میلی آمپر بر گرم را نشان می دهد. پس از گذشت 200 چرخه، در اثر واکنش تبدیل، ظرفیت باتری از 773 به حدود 1046 میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است که گویای پایداری چرخه ای برجسته این ماده آندی است. علاوه بر این، بازده کولمبیک متوسط بالای 99 درصد نشان از بازدهی بالای این ماده در شرایط عملیاتی طولانی مدت دارد. واکنش های جانبی، تشکیل لایه SEI و تغییرات برگشت ناپذیر ساختاری باعث کاهش بازده کولمبیک در چرخه های اول شده است [۳۷].

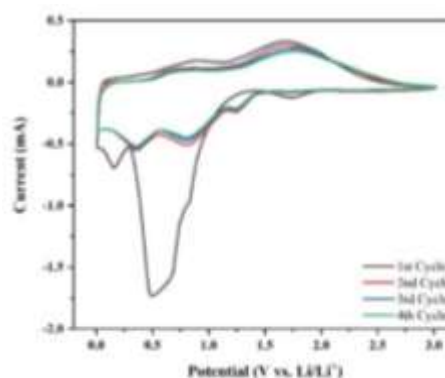
می تواند به بهبود عملکرد الکترودهای مورد استفاده در باتری های لیتیوم-یون منجر شود.



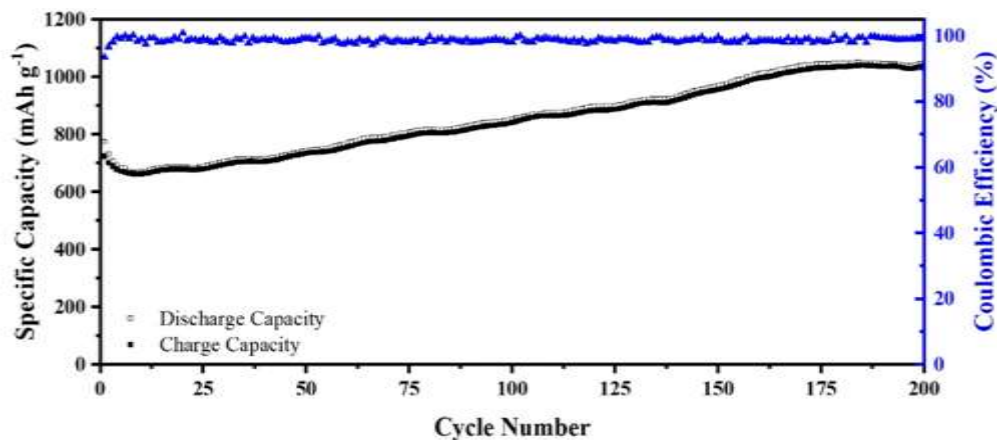
شکل (۴): تصویر TEM نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در مقیاس 100 نانومتر.

۳-۲- عملکرد الکتروشیمیایی

در این تحقیق، چرخه پذیری آن $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ از طریق تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج چهار چرخه اول، وجود چندین پیک کاتدی و آنودی را نشان می دهند که به فرآیندهای ورود و خروج یون لیتیوم (Li^+) و تغییرات ساختاری حین شارژ و دشارژ مربوط است. این پیک ها به درک بهتر رفتار الکتروشیمیایی و پایداری ساختار آن در طول چرخه های شارژ و دشارژ کمک می کنند.

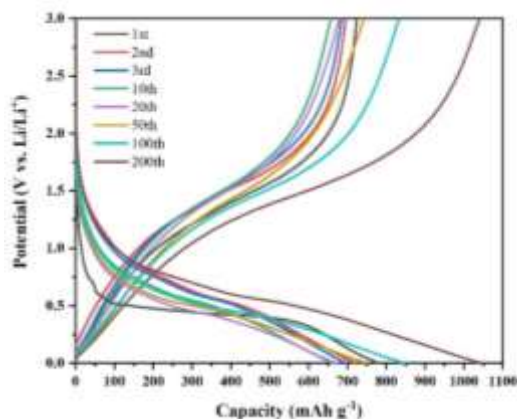


شکل (۵): نتایج چهار چرخه اول ولتامتری چرخه ای نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در نرخ اسکن $0/2$ میلی ولت بر ثانیه در بازه $0/1$ تا $3/0$ ولت.



شکل (۶). عملکرد چرخه‌ای اکسید آنتروپی بالا سنتر شده در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم.

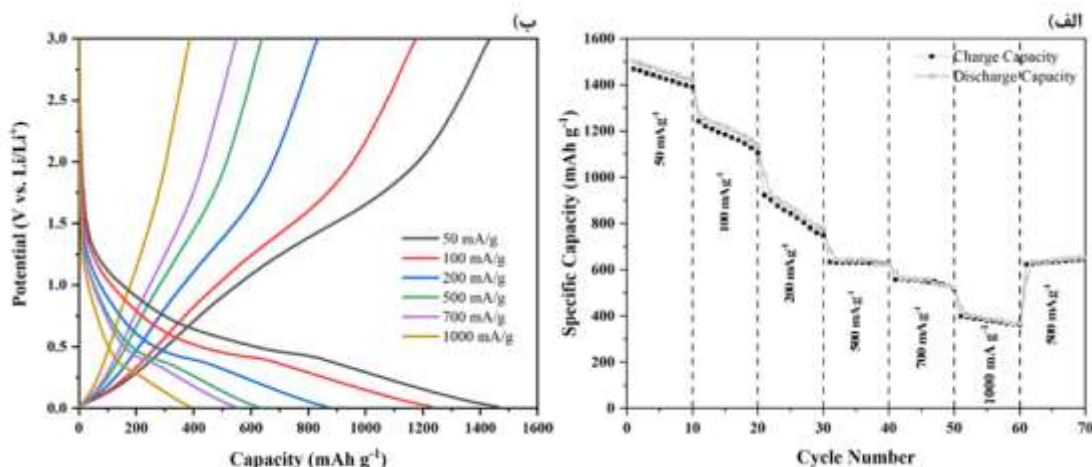
چرخه ناشی از تشکیل لایه SEI است که با نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای نیز تطابق دارد. با پیشرفت فرایند شارژ/دشارژ، بازده کولمبیک به تدریج افزایش یافته و به بیش از ۹۹ درصد رسیده است. نهایتاً در چرخه دویستم، بازده کولمبیک ۹۹/۹ درصد ثبت شده است که نشان‌دهنده افزایش پایداری و عملکرد الکتروود در طول زمان است.



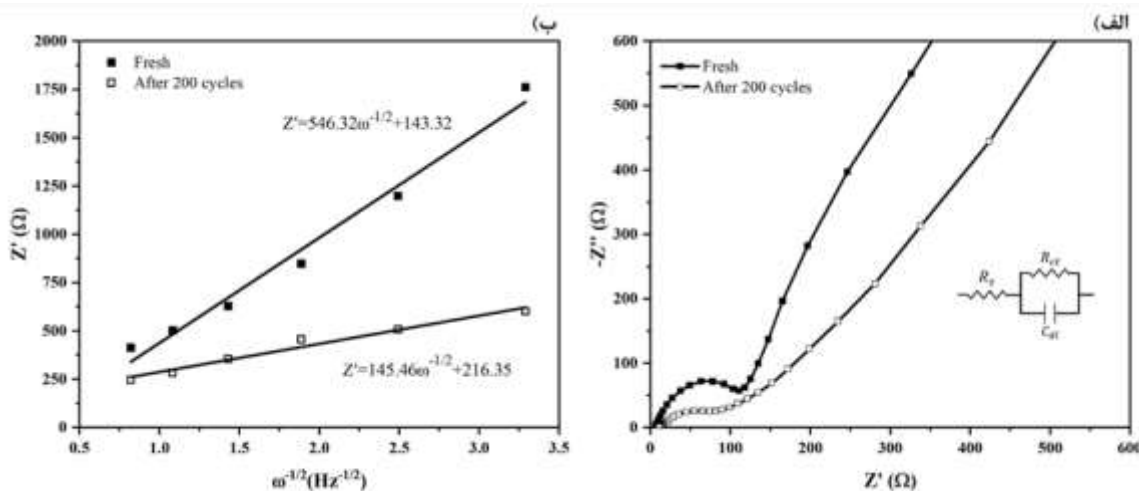
شکل (۷): پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار عملکرد چرخه‌ای اکسید آنتروپی بالا سنتر شده در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم.

پس از مرحله فعال‌سازی، ظرفیت باتری به تدریج افزایش یافته است. این امر ناشی از ایجاد مکان‌های الکترواکتیو جدید به واسطه نفوذ تدریجی الکتروولیت در ساختار ماده است که باعث کاهش مسیر انتقال برای یون‌های Li^+ ، تسریع فرایند نفوذ و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری می‌شود. این پدیده‌ای در مواد مبتنی بر مکانیزم‌های تبدیل معمولاً مشاهده می‌شود. همچنین، نوسانات مشاهده‌شده در نمودار شارژ و دشارژ به دلیل تغییرات پیوسته ساختاری رخ داده در طول فرایندهای شارژ و دشارژ است.

شکل (۷) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار عملکرد چرخه‌ای در نرخ شارژ ۵۰۰ میلی آمپر بر گرم را نشان می‌دهد. در اولین چرخه، الکتروود ابتدا تا ۳/۰ ولت شارژ شده و سپس از پتانسیل مدار باز به تدریج تا ۲/۶ ولت افت پیدا کرده است و در نهایت به ۰/۰۱ ولت کاهش می‌یابد. در این فرایند، ظرفیت شارژ ۷۲۳ میلی آمپر ساعت بر گرم و ظرفیت دشارژ ۷۷۳ میلی آمپر ساعت بر گرم ثبت شده است که نشان‌دهنده بازده کولمبیک ۹۴ درصدی در این چرخه است. بازده کولمبیک پایین در این



شکل (۸): (الف) قابلیت نرخ‌پذیری و (ب) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر آن برای اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در نرخ شارژهای ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم.



شکل (۹): (الف) نمودار نایکوئیست و (ب) نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه ۱ تا ۴۰ هرتز اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

کاهش اندازه ذرات، مسیر نفوذ یون Li^+ کاهش یافته و همچنین سطح تماس بین الکتروود و الکترولیت افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش ظرفیت و قابلیت نرخ‌پذیری می‌شود [۳۸]. بر این اساس، قابلیت نرخ‌پذیری بالا و عملکرد چرخه‌ای برجسته الکتروود $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ را می‌توان نانو مقیاس بودن ذرات و سطح ویژه بالای اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده نسبت داد.

پروفایل شارژ/دشارژ متناظر نمودار قابلیت نرخ‌پذیری اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده در شکل ۸-ب نشان داده شده است.

شکل ۸-الف قابلیت نرخ‌پذیری اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده را نشان می‌دهد. ظرفیت اولیه ۱۴۳۲، ۱۱۷۶، ۸۳۲، ۶۳۰، ۵۴۸ و ۳۸۶ میلی‌آمپر بر گرم به ترتیب در نرخ شارژهای ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم ثبت شده است. هنگامی که نرخ شارژ دوباره به ۵۰ میلی‌آمپر بر گرم برگردانده می‌شود، ظرفیت باتری به مقدار ۶۳۴ میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌رسد که نشان‌دهنده بازیابی ساختاری فوق‌العاده این الکتروود است. تحقیقات نشان می‌دهند که کاهش اندازه ذرات به‌طور قابل توجهی باعث بهبود عملکرد الکتروودها می‌شود. با

جدول (۲): نتایج حاصل شده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اکسید با آنتروپی بالا سنتز شده.

چرخه	۱	۲۰۰
$R_{ct}(\Omega)$	۸۰/۲۲	۹۷/۴۷
$R_s(\Omega)$	۵/۳۰	۷/۹۷
$\sigma_\omega (\Omega/\sqrt{s})$	۵۴۶/۳۲	۱۴۵/۴۶
D_{Li^+} ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$)	۱/۰۵	۱۳/۳۷

همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقاومت‌های R_s و R_{ct} پس از ۲۰۰ چرخه تغییر قابل توجهی از خود نشان نداده‌اند که حاکی از عدم تجمع موضعی نانوذرات فعال اکسید با آنتروپی بالا در الکتروود است. همچنین، ضریب نفوذ یون Li^+ در اکسید با آنتروپی بالا برای سلول تازه ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$) ۱/۰۵ محاسبه شده است درحالی‌که ضریب نفوذ یون Li^+ در نمونه پس از ۲۰۰ چرخه ($cm^2s^{-1}, \times 10^{-14}$) ۱۳/۳۷ بوده است. این پدیده نشان‌دهنده تشکیل لایه فصل مشترک الکترولیت-جامد پایدار و در نتیجه کاهش کانال‌ها نفوذ یون لیتیوم در اکسیدهای با آنتروپی بالا است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده است. نتایج مشخصه‌یابی سنتز ماده با خلوص بالا، توزیع یکنواخت عناصر و اندازه ذرات ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. نمونه سنتز شده به‌عنوان آند باتری لیتیم-یون مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج ولتامتری چرخه‌ای، برگشت‌پذیری واکنش‌های اکسایش-کاهش ماده آندی سنتز شده را به خوبی نشان داده است. همچنین، این باتری ظرفیت اولیه ۷۷۳ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را از خود نشان داده است که در مقایسه با نمونه بودن وانادیوم استفاده شده در تحقیق کرمی و همکارانش [۱۸] شاهد افزایش ظرفیت ۴۶ درصدی بوده‌ایم. این موضوع اهمیت حضور وانادیوم و تأثیر آن بر ظرفیت را نشان می‌دهد. همچنین، این ظرفیت با گذشت ۲۰۰ چرخه در اثر واکنش تبدیل و ایجاد

قابلیت نرخ‌پذیری بالای اکسید به آنتروپی بالا را همچنین می‌توان به ضریب نفوذ یون Li^+ نسبت داد که از طریق طیف‌سنجی امپدانس الکترومغناطیسی محاسبه شده است.

برای ارزیابی ضریب نفوذ و مقاومت انتقال بار نانوذرات اکسید با آنتروپی بالا $(\text{FeVCrMnNiZn})_3\text{O}_4$ ، از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز استفاده شده است. این آزمایش بر روی نمونه تازه و همچنین پس از گذشت ۲۰۰ چرخه انجام شده و نمودار نایکوئیست مربوط به آن در شکل ۹- الف رسم شده است.

نمودار نایکوئیست از دو بخش تشکیل شده است. بخش نیم‌دایره‌ای شکل که نمایانگر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و بخش خطی که برای تعیین ضریب نفوذ ماده الکتروودی استفاده می‌شود.

به‌منظور ارزیابی ضریب نفوذ، نمودار Z' برحسب $\omega^{(-0.5)}$ در دامنه فرکانس ۴۰ هرتز تا ۱ کیلوهرتز رسم شده است و در شکل ۹- ب نمایش داده شده است.

با استفاده از شیب نمودار Z' برحسب $\omega^{(-0.5)}$ در دامنه فرکانس ۴۰ هرتز تا ۱ کیلوهرتز (کم فرکانس)، مطابق با معادله ۲، می‌توان ضریب نفوذ یون لیتیوم را محاسبه کرد [۳۹].

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_\omega^2} \quad (۲)$$

در معادله (۲)، D_{Li^+} برابر با ضریب نفوذ یون لیتیوم، R برابر با ثابت گازها، T برابر با دمای مطلق، F برابر با ثابت فارادی، n برابر با تعداد الکترون انتقال یافته به ازای هر مولکول ($n = 1$)، A برابر با سطح مقطع الکتروود و C برابر با غلظت یون لیتیوم در الکترولیت ($1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$) است. جدول (۲)، نتایج حاصل شده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اکسید با آنتروپی بالا را نشان می‌دهد.

materials for lithium-ion battery", *Electrochimica Acta*, vol. 296, pp. 565-574, 2019.

[9] S. Xu, C. M. Hessel, H. Ren, R. Yu, Quan Jin, M. Yang, H. Zhao & D. Wang, " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multi-shelled hollow microspheres for lithium ion battery anodes with superior capacity and charge retention", *Energy & environmental science*, vol. 7, no. 2, pp. 632-637, 2014.

[10] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee & G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.

[11] X. Li, W. Zhang, K. Lv, J. Liu & A. Bayaguud, "Research progress on high-entropy oxides as advanced anode, cathode, and solid-electrolyte materials for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 620, p. 235259, 2024.

[12] R. Guo, Y. Yang, Ch. Zhao & F. Hua, "The Role of High-Entropy Materials in Lithium-Based Rechargeable Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 18, p. 2313168, 2024.

[13] B. Ran, H. Li, R. Cheng, Z. Yang, Y. Zhong, Y. Qin, Ch. Yang & Ch. Fu, "High-Entropy Oxides for Rechargeable Batteries", *Advanced Science*, p. 2401034, 2024.

[14] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, Ch. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng & W. Shang, "Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review", *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, no. 6, pp. 653-666, 2018.

[15] A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, Ch. Kübel, T. Brezesinski, S. S. Bhattacharya, H. Hahn & B. Breitung, "High entropy oxides for reversible energy storage", *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 3400, 2018.

[16] C. Y. Huang, C. W. Huang, M. C. Wu, J. Patra, T. X. Nguyen, M. T. Chang, O. Clemens, J. M. Ting, J. Li, J. K. Chang & W. W. Wu, "Atomic-scale investigation of Lithiation/Delithiation mechanism in High-entropy spinel oxide with superior electrochemical performance", *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 129838, 2021.

[17] D. Wang et al., Sh. Jiang, Ch. Duan, J. Mao, Y. Dong, K. Dong, Zh. Wang, Sh. Luo, Y. Liu & X. Qi, "Spinel-structured high entropy oxide $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ as anode towards superior lithium

مکان‌های الکترواکتیو جدید به واسطه نفوذ تدریجی الکترولیت در ساختار ماده افزایش یافته به مقدار ۱۰۴۶ میلی آمپر ساعت بر گرم رسیده است. بعلاوه، این باتری بازده کولمبیک عالی ۹۹/۹ درصد را در چرخه ۲۰۰ ثبت کرده است. همچنین، مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی افزایش ضریب نفوذ یون Li^+ در ساختار ماده را با گذشت هر چرخه نشان می‌دهد که ناشی از تشکیل لایه SEI پایدار و در نتیجه کاهش کانال‌ها نفوذ یون لیتیوم در اکسیدهای با آنتروپی بالا است.

۵- منابع

[1] D. Xiong, X. Li, Z. Bai & S. Lu, "Recent advances in layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene for electrochemical energy storage", *Small*, vol. 14, no. 17, p. 1703419, 2018.

[2] B. Scrosati, K. Abraham, W. A. van Schalkwijk & J. Hassoun, "Lithium batteries: advanced technologies and applications", *John Wiley & Sons*, 2013.

[3] J. B. Goodenough & K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: a perspective", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013.

[4] S. Chu, Y. Cui & N. Liu, "The path towards sustainable energy", *Nature materials*, vol. 16, no. 1, pp. 16-22, 2017.

[5] M. Li, T. Liu, X. Bi, Zh. Chen, K. Amine, Ch. Zhong & J. Lu "Cationic and anionic redox in lithium-ion based batteries", *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 6, pp. 1688-1705, 2020.

[6] G. M. Huang, C. W. Huang, N. Kumar, C. Y. Huang, T. Y. Tseng & W. W. Wu, "In situ TEM investigation of electron beam-induced ultrafast chemical lithiation for charging", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 2, pp. 648-655, 2020.

[7] F. X. Ma, H. Hu, H. B. Wu, Ch. Y. Xu, Z. Xu, L. Zhen, X. W. D. Lou, "Formation of Uniform Fe_3O_4 Hollow Spheres Organized by Ultrathin Nanosheets and Their Excellent Lithium Storage Properties", *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 27, no. 27, pp. 4097-4101, 2015.

[8] Y. Gao, L. Yin, S. J. Kim, H. Yang, I. Jeon, J. P. Kim, S. Y. Jeong, H. W. Lee, Ch. R. Cho, "Enhanced lithium storage by ZnFe_2O_4 nanofibers as anode

- [27] Y. Du, F. Yang, J. Li, M. Jiang, J. Yin, Q. Hu & J. Zhang, "Electrocatalytic performances of high-entropy spinel oxide $(\text{Cr}_1/5\text{Mn}_1/5\text{Ni}_1/5\text{Fe}_1/5\text{Co}_1/5)_3\text{O}_4$ for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1004, p. 175923, 2024.
- [28] C. Feng, Y. Zhou, M. Chen, L. Zou, X. Li, X. An, Q. Zhao, P. Xiaokaiti, A. Abudula, K. Yan & G. Guan, "High-entropy spinel $(\text{FeCoNiMnAl})_3\text{O}_4$ with three-dimensional microflower structure for stable seawater oxidation", *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, vol. 349, p. 123875, 2024.
- [29] M. R. Esmacili, S. Noorsina & S. K. Sadrnezhaad, "High-entropy spinel-structured $(\text{VCrNiCoMn})_3\text{O}_4$ anode for Li-ion batteries", *Journal of Energy Storage*, vol. 105, p. 114796, 2025.
- [30] J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikula, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski & M. Martin, "Synthesis and microstructure of the $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure", *Materials Letters*, vol. 216, pp. 32-36, 2018.
- [31] A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, Ch. Hein, R. Kautenburger, Clemens & H. Hahn, "Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 5, pp. 2318-2327, 2018.
- [32] K. A. Jarvis, C. C. Wang, A. Manthiram & P. J. Ferreira, "The role of composition in the atomic structure, oxygen loss, and capacity of layered Li-Mn-Ni oxide cathodes", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 5, pp. 1353-1362, 2014.
- [33] M. Chen, D. Chen, Y. Liao, X. Zhong, W. Li & Y. Zhang, "Layered lithium-rich oxide nanoparticles doped with spinel phase: acidic sucrose-assisted synthesis and excellent performance as cathode of lithium ion battery", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4575-4584, 2016.
- [34] B. Liang, Y. Ai, Y. Wang, C. Liu, S. Ouyang & M. Liu, "Spinel-type $(\text{FeCoCrMnZn})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide: Facile preparation and supercapacitor performance", *Materials*, vol. 13, no. 24, p. 5798, 2020.
- [35] C. Duan, K. Tian, X. Li, D. Wang, H. Sun, R. Zheng, Zh. Wang & Y. Liu, "New spinel high-entropy oxides $(\text{FeCoNiCrMnXLi})_3\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) as the anode material for lithium-ion batteries", *Ceramics International*, vol. 47, no. 22, pp. 32025-32032, 2021.
- storage performance", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, p. 156158, 2020.
- [18] K. Karami, S. Amjad-Iranagh, K. Dehghani, M. H. Saznaghi & R. Riahifar, "Using spinel $(\text{CrNiFeMnZn})_3\text{O}_4$ nanoparticles HEOs as free cobalt anode in ion-lithium batteries", *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113823, 2024.
- [19] L. Oroszová, D. Csík, G. Baranová, G. Bortel, R. Džunda, L. Temleitner, M. Hagarová, B. Breitung & K. Saksl, "Utilizing High-Capacity Spinel-Structured High-Entropy Oxide $(\text{CrMnFeCoCu})_3\text{O}_4$ as a Graphite Alternative in Lithium-Ion Batteries", *Crystals*, vol. 14, no. 3, p. 218, 2024.
- [20] D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoe, A. K. Meena & N. Dragoe, "Colossal dielectric constant in high entropy oxides", *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 328-333, 2016.
- [21] H. Li, Y. Zhou, Zh. Liang, H. Ning, X. Fu, Zh. Xu, T. Qiu, W. Xu, R. Yao, & J. Peng, "High-entropy oxides: advanced research on electrical properties", *Coatings*, vol. 11, no. 6, p. 628, 2021.
- [22] M. Fracchia, M. Coduri, P. Ghigna & U. Anselmi-Tamburini, "Phase stability of high entropy oxides: A critical review", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, no. 2, pp. 585-594, 2024.
- [23] H. Leng, P. Zhang, J. Wu, T. Xu, H. Deng, P. Yang, Sh. Wang, J. Qiu, Zh. Wu & Sh. Li, "The elemental pegging effect in locally ordered nanocrystallites of high-entropy oxide enables superior lithium storage", *Nanoscale*, vol. 15, no. 47, pp. 19139-19147, 2023.
- [24] J. Ma & C. Huang, "High entropy energy storage materials: Synthesis and application", *Journal of Energy Storage*, vol. 66, p. 107419, 2023.
- [25] S. Schweidler, M. Botros, F. Strauss, Q. Wang, Y. Ma, L. Velasco, G. Cadilha Marques, A. Sarkar, Ch. Kübel, H. Hahn, J. Aghassi-Hagmann, T. Brezesinski & B. Breitung, "High-entropy materials for energy and electronic applications", *Nature Reviews Materials*, vol. 9, no. 4, pp. 266-281, 2024.
- [26] X. Han, D. Li, J. Zhou, Y. Zheng, L. Kong, L. Lid & F. Yan, "Electrospun single-phase spinel magnetic high entropy oxide nanoparticles via low-temperature ambient annealing", *Nanoscale Advances*, vol. 5, no. 11, pp. 3075-3083, 2023.

[39] B. Xiao, G. Wu, T. Wang, Zh. Wei, Y. Sui, B. Shen, J. Qi, F. Wei & J. Zheng, "High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion Batteries", Nano Energy, vol. 95, p. 106962, 2022.

[36] X. Fan, J. Shao, X. Xiao, L. Chen, X. Wang, Sh. Lia & H. Gea, "Carbon encapsulated 3D hierarchical Fe_3O_4 spheres as advanced anode materials with long cycle lifetimes for lithium-ion batteries", Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, no. 35, pp. 14641-14648, 2014.

۶- پی نوشت

- [1] Lithium-Ion Batteries
- [2] Transition Metal Oxides
- [3] High Entropy Oxides
- [4] Sarkar et al
- [5] Karami et al
- [6] Cetyl Trimethyl Amonium Bromide
- [7] Polyvinylidene Fluoride
- [8] N-Methyl-2-Pyrrolidone
- [9] X-Ray Diffraction
- [10] Scanning Electron Microscope
- [11] X-Ray Energy Diffraction Spectroscopy
- [12] Inductively Coupled Plasma Spectroscopy
- [13] Transmission Electron Microscopy
- [14] Cyclic Voltammetry
- [15] Electromagnetic Impedance Spectroscopy

[37] Y. Deng, Q. Zhang, S. Tang, L. Zhang, Sh. Deng, Zh. Shibe & G. Chen, "One-pot synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ hollow spheres as superior anode materials for lithium ion batteries", Chemical communications, vol. 47, no. 24, pp. 6828-6830, 2011.

[38] N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun, Y. Wang & Y. Cui, "A high entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) with superior lithium storage performance", Journal of Alloys and Compounds, vol. 777, pp. 767-774, 2019.