

La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ 钙钛矿高熵陶瓷 粉体的制备及其电学性能

郭 猛, 张丰年, 苗 洋, 刘宇峰, 郁 军, 高 峰

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 采用共沉淀法结合煅烧工艺制备 La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ 钙钛矿结构高熵陶瓷粉体, 显著降低了材料的合成温度。采用不同手段对其进行物相及形貌表征, 研究结果表明, 当煅烧温度为 800 °C 时, 样品已经形成钙钛矿结构, 但有少量第二相; 当煅烧温度为 1000 °C 时, La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ 陶瓷粉体形成了纯钙钛矿结构。以 La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ 为电极材料制成工作电极, 采用三电极体系对工作电极进行电学性能测试, 包括循环伏安(CV)及恒流充放电(GCD)测试, 结果显示该电极材料在 1 A/g 电流密度下具有 154.8 F/g 的比容量; 当电流密度增大到 10 A/g 时, 该电极材料仍然能保持初始比容量的 47%(73 F/g), 说明 La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ 高熵陶瓷具有较好的倍率性能。

关 键 词: 高熵陶瓷; 共沉淀; 相稳定; 比容量

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Preparation and Electrical Properties of High Entropy La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ Perovskite Ceramics Powder

GUO Meng, ZHANG Fengnian, MIAO Yang, LIU Yufeng, YU Jun, GAO Feng

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: High entropy La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ perovskite ceramics powder were prepared using coprecipitation method combined with calcination process, and synthesis temperature of the high entropy perovskite ceramics was significantly reduced. The phases and morphology of the ceramics powder were characterized by different methods. The results show that when the calcination temperature is 800 °C, perovskite structure with a small amount of second phase was formed in the ceramics powder. When the calcination temperature is 1000 °C, pure perovskite structure is formed in the La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ high entropy ceramics powder. Three electrode system was used to test the electrical properties of the working electrode made from the La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ high entropy ceramics powder, including cyclic voltammetry (CV) test and constant current charge-discharge (GCD) test. At the current density of 1 A/g, specific capacity of the working electrode reaches 154.8 F/g, while the current density increased to 10 A/g, the electrode material can still maintain 47%(73 F/g) of the initial specific capacity. All results indicate that high entropy La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ perovskite ceramics have good rate properties.

收稿日期: 2020-07-07; 收到修改稿日期: 2020-10-23; 网络出版日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51802213); 山西省应用基础研究计划面上青年基金(201901D211118)

National Natural Science Foundation of China (51802213); General Youth Program of Applied Basic Research Program of Shanxi Province(201901D211118)

作者简介: 郭 猛(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18235120868@163.com

GUO Meng(1997-), male, Master candidate. E-mail: 18235120868@163.com

通信作者: 苗 洋, 副教授. E-mail: miaoyang@tyut.edu.cn

MIAO Yang, associate professor. E-mail: miaoyang@tyut.edu.cn

Key words: high entropy ceramics; coprecipitation; phase stability; specific capacity

近年来,高熵合金(HEAs)由于拥有比传统合金更好的机械强度、延展性、硬度和耐磨耐腐蚀性而受到广泛关注^[1-3]。随着高熵合金的发展,以控制结构熵来影响固溶体相稳定性的设计理念也随之发展起来。结构熵 $\Delta S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ (式中 R 表示

理想气体常数, x_i 表示相应元素的摩尔分数)。如果一个系统的结构熵(ΔS_{config})大于 $1.5R$, 则该系统为高熵材料; 当 $1R \leq \Delta S_{\text{config}} < 1.5R$ 为“中熵”; $\Delta S_{\text{config}} < 1R$ 为“低熵”^[4]。目前,高熵材料已经扩大到非金属化合物领域,如氧化物^[5]、碳化物^[6]、硼化物^[7]、氮化物^[8]以及硫化物^[9]。

Rost 等^[5]首次将高熵材料的研究延伸到氧化物体系,成功制备出具有单一岩盐型结构(FCC)的($\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$)高熵氧化物,并证明高结构熵是使含有五种不同阳离子的岩盐型氧化物以单相形式稳定存在的关键。Berardan 等^[10]研究发现,与传统二元或掺杂氧化物相比,这些新型氧化物具有独特的性能优势,这为高熵氧化物陶瓷领域的发展提供了极大的动力。目前,已经发展出多种结构高熵氧化物陶瓷,岩盐型高熵氧化物是最早得到研究的体系,具有优秀的储锂性能^[11]、高介电常数^[12]、锂离子超导^[13]和反铁磁性^[14]等特点,在催化剂载体上也有很好的应用^[15-16];萤石结构的高熵氧化物具有高电导率和低热导率等特点^[17-18];尖晶石型和反尖晶石型高熵陶瓷具有良好的铁磁性、储锂性能和电催化性能^[19-20];烧绿石结构^[21]和石榴石结构^[22]的高熵陶瓷大都具有较低的热导率,可用作热绝缘材料。

钙钛矿(ABO_3)氧化物包含一个配位数 12 的 A 位阳离子、一个配位数 6 的 B 位阳离子和一个氧阴离子。对于钙钛矿氧化物,可以通过掺杂不同阳离子来调控物理性质,以满足不同的实际应用要求。近几年,钙钛矿型高熵氧化物也得到了快速发展,但研究主要集中在组成成分和制备方法的探索上^[23],对材料的性能研究较少。共沉淀法作为一种优秀的粉体制备方法,制备的前驱体粉末粒度小、比表面积大,反应活性强,因而对材料的合成温度要求较低。但目前为止,共沉淀法并未在高熵陶瓷领域得到很好的应用。

本研究通过共沉淀法结合煅烧工艺制备了 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 钙钛矿结构高熵陶瓷粉体,研究了陶瓷粉体的物相转变、形貌和元素分布。并将前驱体粉末压制成块状坯体,利用可视化

形变分析仪分析了坯体在煅烧过程中的体积变化。最后对材料的电学性能进行了测试。

1 实验方法

1.1 试剂

分析纯试剂:六水合硝酸镧(阿拉丁试剂),六水合硝酸镍(北京化工厂),九水合硝酸铬(阿拉丁试剂),九水合硝酸铁(国药集团),四水合硝酸锰(阿拉丁试剂),六水合硝酸钴(阿拉丁试剂),氢氧化钠(阿拉丁试剂),碳酸钠(阿拉丁试剂),无水乙醇(沪试),氢氧化钾(科密欧试剂);电池级:乙炔黑(山西力之源),聚偏氟乙烯(PVDF)(科密欧试剂),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)(科密欧试剂),泡沫镍(江苏嘉亿盛)。

1.2 制备方法

按表 1 各元素比例称取对应的硝酸盐,溶于去离子水。将混合溶液置于磁力搅拌机上搅拌均匀。称取一定量氢氧化钠与碳酸钠,用去离子水溶解,置于磁力搅拌机搅拌均匀,制成沉淀剂。将沉淀剂缓慢滴入混合溶液中,不断搅拌,并控制溶液 pH=10 保持 30 min 不变,即可停止滴加。室温下老化 10 h 后抽滤,去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,并在 100 °C 下干燥 10 h。对所得前驱体粉末仔细研磨后,在 800~1500 °C 煅烧 2 h 得到钙钛矿高熵陶瓷粉体,升温速率均为 5 °C/min。使用 DX-2700 型 X 射线衍射仪对样品结构进行分析, $\text{CuK}\alpha$ 射线,波长 λ 为 0.154 nm,扫描速度为 20 (°)/min,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用场发射扫描电子显微镜观察样品形貌,电压为 20 kV,样品的元素分布用 EDS 分析。

将 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 前驱体粉末通过冷等静压法压制成 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆盘状坯体,再将坯体 1000 °C 煅烧并保温 2 h 得到钙钛矿高熵陶瓷,升温速率均为 5 °C/min。使用天津中环电炉

表 1 六组样品各元素组分摩尔之比
Table 1 Molar ratios of each element component of the six samples

Sample	La	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
$\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$	5	1	1	1	1	1
$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	4	No	1	1	1	1
$\text{La}(\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	4	1	No	1	1	1
$\text{La}(\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	4	1	1	No	1	1
$\text{La}(\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	4	1	1	1	No	1
$\text{La}(\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_3$	4	1	1	1	1	No

股份有限公司的 TA-16A01 型可视化高温形变分析仪对坯体在煅烧过程中的体积变化进行检测, 据此分析粉体合成过程中材料的体积变化与煅烧温度和材料相变之间的关系。

以 1000 °C 煅烧所得陶瓷粉体为电极材料, 在玛瑙研钵中将其与导电剂(乙炔黑)和粘结剂(PVDF)混合均匀, 研磨成细腻的浆料, 电极材料、导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)的质量比为 15:2:3, PVDF 的浓度为 0.1 g/L(溶剂为 *N*-甲基吡咯烷酮)。将浆料均匀涂覆在泡沫镍(1 cm×1 cm)上面, 然后在 60 °C 的电热鼓风干燥箱中干燥 2 h 以上。将干燥好的电极片在压机下以 10 MPa 的压力保压 10 s 以上制成工作电极。使用上海辰华 CHI660D 型电化学工作站进行循环伏安(CV)及恒流充放电(GCD)测试。循环伏安(CV)测试的电压窗口为 0~0.7 V, 扫描速率为 5~100 mV/s; 恒流充放电(GCD)测试的电流密度为 1~10 A/g。所有测试均采用三电极体系, 参比电极为甘汞电极, 对电极为铂片(2 cm×2 cm), 填充电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液。

2 结果与分析

2.1 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的物相形貌表征

图1是不同温度煅烧所得 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 高熵陶瓷粉体的 XRD 图谱。结果显示, 当煅烧温度为 800 °C 时, 钙钛矿结构已经生成, 但有少量第二相。当煅烧温度为 1000 °C 时, 样品结构全部转化为钙钛矿结构, 且结晶性良好。有研究使用喷雾热解法制备的 La 系高熵钙钛矿氧化物, 需要在 1200 °C 煅烧才能减少非晶相^[24], 使用高能球磨法制备的 Ba 系、Sr 系钙钛矿高熵氧化物所需煅烧温

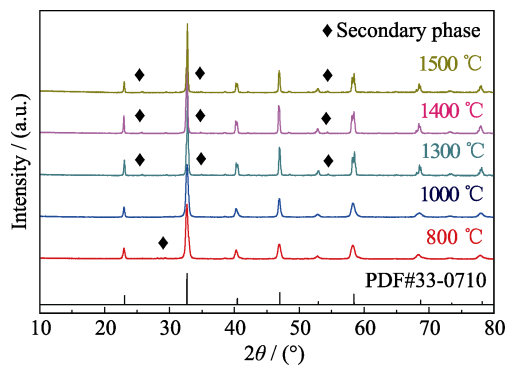


图1 不同温度煅烧所得 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 陶瓷粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ ceramic powders calcined at different temperatures

度达 1400 °C^[23]。而本研究仅在 1000 °C 就合成了 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 高熵陶瓷粉体。这是由于在共沉淀法制备过程中, 溶液中的各种反应物均以离子状态混合, 各种金属离子通过沉淀形成混合均匀、粒径小的前驱体粉末, 粉末的比表面积大, 具有较高的反应活性^[25-26], 从而显著降低了高熵陶瓷粉体的合成温度。从图 1 还可以看出, 当煅烧温度上升到 1300 °C 后, 又会生成第二相。

为了进一步分析结构熵对系统稳定性的影响, 在相同制备条件下, 制备了五种四组元粉末材料, 对其进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。这五种材料都没有形成单相钙钛矿结构, 出现了大量第二相。根据结构熵的计算公式可以得知, 当体系内组元数减少, 该体系的结构熵也随之下降。对于五组元钙钛矿氧化物而言, 其结构熵为 1.61R, 而四组元氧化物的结构熵则下降到 1.39R。吉布斯自由能公式如下:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

对于五组元的高熵体系, 1000 °C 下煅烧, $T\Delta S_{\text{mix}}$ 足够大使得 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$, 体系最终形成单相结构。四组元钙钛矿氧化物的结构熵变小, 在相同温度下无法补偿作为相位分离驱动力的高焓, 体系的稳定性遭到破坏, 因而形成第二相^[24,27]。这些结果证明了高结构熵是使 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 以单相结构稳定存在的关键。

图 3 是在煅烧过程中坯体体积随温度的变化情况。从图中可以看出, 升温至 200 °C 左右, 样品高度和宽度出现小幅度增长, 这是由于样品受热体积膨胀导致的, 属于物理变化; 在 200~500 °C 升温过程中, 样品高度和宽度大幅度减小, 内部逐渐形成钙钛矿结构, 同时致密化程度不断增强; 500 °C 以上升温过程中, 样品高度和宽度只是小幅度缓慢变化, 钙钛矿结构大体形成, 内部不再发生明显致密化; 在 1000 °C 保温过程中, 样品高度和宽度不再发生变化。

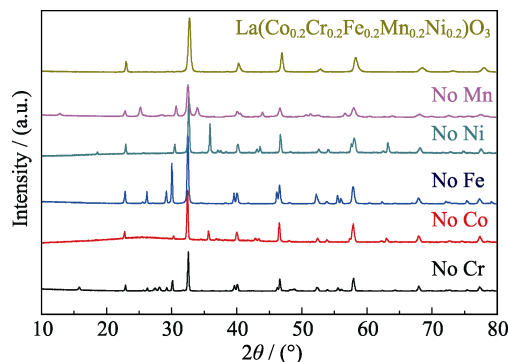


图2 1000 °C 下煅烧所得四元系粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the quaternary systems powders calcined at 1000 °C

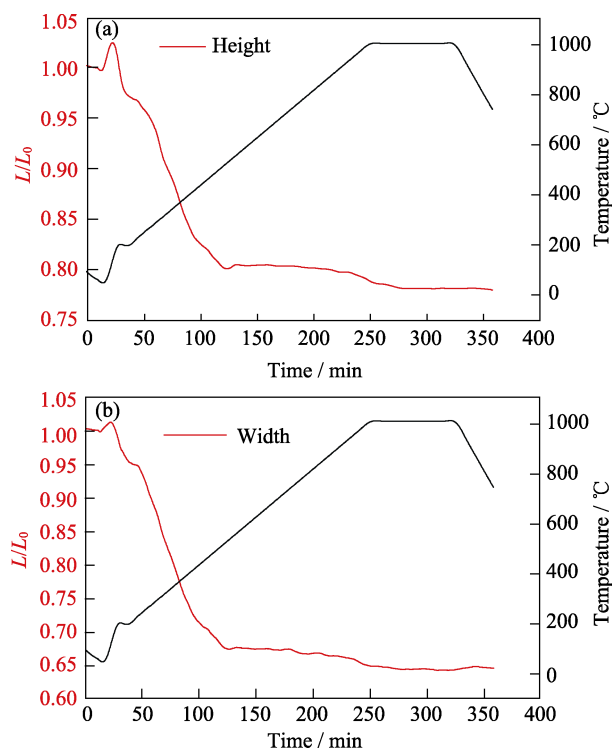


图 3 样品高度和宽度随煅烧温度的变化

Fig. 3 Height and width of sample varied with calcination temperature

图 4(a, b)分别是在 800 和 1000 °C 煅烧的钙钛矿高熵陶瓷粉体的 SEM 照片, 从图中可以看出, 800 °C 煅烧的粉体颗粒边界不明显, 尺寸分布不均匀, 有大块团聚; 1000 °C 煅烧的粉体颗粒发生了一定程度的长大, 边界明显, 尺寸分布比较均匀, 且颗粒尺寸较小。小颗粒说明在 B 位混合的五种阳离子使颗粒内部处于无序状态, 这种无序状态抑制了颗粒生长^[27]。为了进一步验证元素分布的均匀性, 对 1000 °C 煅烧样品进行 EDS 分析, 图 4(c~g)是陶瓷粉体的 EDS 元素分布, 从图中可以看出, 所有的元素都均匀分布在该区域内, 没有明显的偏析或聚集。

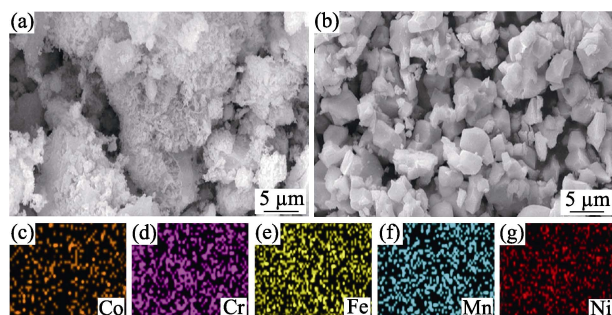


图 4 800 °C 煅烧 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 样品的 SEM 照片(a), 1000 °C 煅烧 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 样品的 SEM 照片(b)及其元素的 EDS 分布(c~g)

Fig. 4 SEM image of sample $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ calcined at 800 °C (a), SEM image (b) and corresponding EDS element mapping (c~g) of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ calcined at 1000 °C

2.2 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的电学性能表征

为了分析 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 的电学性能, 对其制成的工作电极进行 CV 和 GCD 测试。从图 5 的 CV 曲线可以看出, 每一条 CV 曲线都具有明显且对称的电流峰值, 这表明电极材料中的金属离子之间发生了可逆的氧化还原反应^[28-29]。随着扫描速率的增大, 氧化/还原峰面积都不断增加, 且两者面积几乎相同, 说明电极在反应过程中电子离子传递速率较快, 准可逆性良好, 具有典型的法拉第电容特性^[30]。同时由于发生极化, 氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位处移动^[31], 即使在 100 mV/s 的扫描速率下, CV 曲线的氧化峰和还原峰依然很明显, 说明该材料具有良好的倍率性能^[32-33]。

图 6 的 GCD 曲线显示出两个平台, 分别是 0.25~0.35 V 的充电平台和位于 0.15~0.25 V 的放电平台, 这两平台与 CV 曲线中的氧化反应和还原反应的点位匹配。从图 6 还可以看出, 随着电流密度的增加, 放电时间不断缩短, 说明电极材料在低电流密度下的利用率比在高电流密度下的好。研究制作的电极材料的比容量可依据恒流充放电曲线计算, 具体公式如下^[34]:

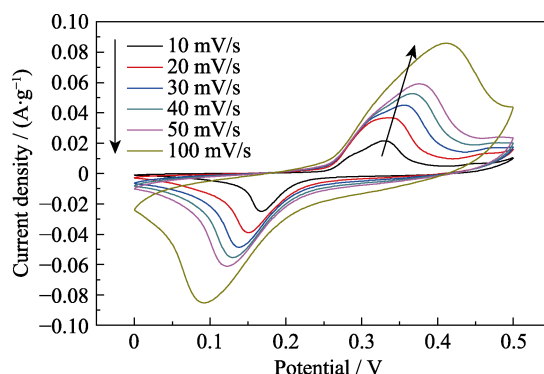
图 5 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 电极的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ electrode

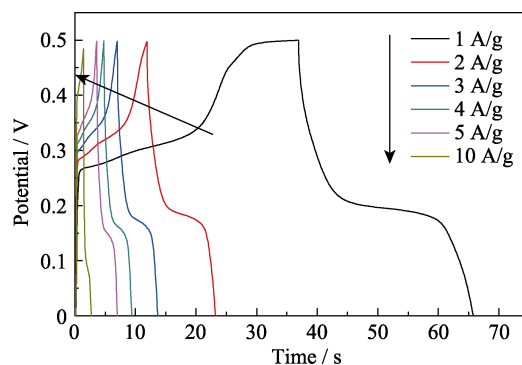
图 6 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 电极的 GCD 曲线

Fig. 6 GCD curves of $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ electrode

$$C = \frac{2i_m \int V dt}{V_1^2 - V_0^2} \quad (2)$$

式中, i_m 表示电流密度, V_1 和 V_0 表示最高电位和最低电位。经过计算, 该电极材料在 1 A/g 的电流密度下的比容量为 154.8 F/g (负载量为 7 mg/cm²); 当电流密度增大到 10 A/g 时, 该电极材料仍然能保持初始比容量的 47%(73 F/g)。这也说明 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 具有较好的倍率性能。

3 结论

研究通过共沉淀法结合煅烧工艺制备出 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 钙钛矿结构高熵陶瓷粉体, 并得出以下结论:

1) 通过 XRD、SEM 和 EDS 分析表明, 当煅烧温度为 1000 °C 时, 制备的高熵陶瓷粉体具有单相钙钛矿结构, 无第二相生成, 并且颗粒分布均匀, 尺寸较小。同时也证明高结构熵是使多组元钙钛矿氧化物以单相结构稳定存在的关键。

2) 以 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ 为电极材料制作的工作电极具有较好的倍率性能, 在 1 A/g 的电流密度下获得了 154.8 F/g 的比容量, 当电流密度增大到 10 A/g 时, 仍然能保持初始比容量的 47% (73 F/g), 表明该材料在超级电容器方面具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2014, **2**(3): 107–123.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448–511.
- [3] HUO W Y, ZHOU H, FANG F, *et al.* Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiZr_x eutectic high-entropy alloys. *Materials & Design*, 2017, **134**: 226–233.
- [4] ABHISHEK S, QINGSONG W, ALEXANDER S, *et al.* High entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties. *Advanced Materials*, 2019, **31**(26): 1806236–1–9.
- [5] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [6] ELINOR C, CSANADI TAMAS, SALVATORE G, *et al.* Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1): 8609.
- [7] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, *et al.* High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1): 37946.
- [8] POGREBNJAK A D, BAGDASARYAN A A, YAKUSHCHENKO I V, *et al.* The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*, 2014, **83**(11): 1027–1061.
- [9] ZHANG R Z, GUCCI F, ZHU H, *et al.* Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(20): 13027–3033.
- [10] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(24): 9536–541.
- [11] CHEN H, QIU N, WU B Z, *et al.* Tunable pseudocapacitive contribution by dimension control in nanocrystalline-constructed $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ solid solutions to achieve superior lithium-storage properties. *RSC Advances*, 2019, **9**(50): 28908–28915.
- [12] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, *et al.* Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *Physica Status Solidi*, 2016, **10**(4): 328–333.
- [13] ZHANG J J, YAN J Q, CALDER S, *et al.* Long-range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(10): 3705–3711.
- [14] CHEN H, FU J, ZHANG P F, *et al.* Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(24): 11129–11133.
- [15] CHEN H, LIN W W, ZHANG Z H, *et al.* Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: dispersion of catalysts via entropy maximization. *ACS Materials Letters*, 2019, **1**(1): 83–88.
- [16] SARKAR A, LOHO C, VELASCO L, *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides with narrow band gap and associated praseodymium multivalency. *Dalton Transactions*, 2017, **46**(36): 12167–12176.
- [17] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, *et al.* High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(10): 3578–3584.
- [18] 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **844**: 156158.
- [19] MAO A Q, QUAN F, XIANG H Z, *et al.* Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide nanocrystalline powder. *Journal of Molecular Structure*, 2019, **1194**: 11–18.
- [20] WANG J B, STENZEL D, AZMI R, *et al.* Spinel to rock-salt transformation in high entropy oxides with Li incorporation. *Electrochem*, 2020, **1**(1): 60–74.
- [21] LI F, ZHOU L, LIU J X, *et al.* High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**(4): 576–582.
- [22] CHEN H, ZHAO Z F, XIANG H M, *et al.* High entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: a novel high temperature stable thermal barrier material. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **48**: 57–62.
- [23] JIANG S C, HU T, GILD J, *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, **142**: 116–120.
- [24] SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, *et al.* Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(5): 2318–2327.
- [25] IRFAN S, AJAZUNNABI M, JAMIL Y, *et al.* Synthesis of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powder by co-precipitation method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2014, **60**: 12048.
- [26] MASASHI, KOTOBUKI, MASAKI, *et al.* Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a co-precipitation method. *Ionics*, 2013, **19**(12): 1945–1948.
- [27] ZHOU S Y, PU Y P, ZHANG Q W, *et al.* Microstructure and dielectric properties of high entropy $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ perovskite oxides. *Ceramics International*, 2020, **46**(6): 7430–7437.
- [28] ZHAO S H, YANG Z B, ZHAO X M. Green preparation and supercapacitive performance of NiCo_2S_4 @ACF heterogeneous electrode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(2): 130–136.
- [29] TAO K Y, LI P Y, KANG L T, *et al.* Facile and low-cost combustion-synthesized amorphous mesoporous NiO/carbon as high mass-loading pseudocapacitor materials. *Journal of Power Sources*, 2015, **293**: 23–32.
- [30] MA X J, KONG L B, ZHANG W B, *et al.* Design and synthesis of 3D Co_3O_4 @ MMoO_4 (M=Ni, Co) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**: 660–669.
- [31] ZHOU R, HAN C J, WANG X M. Hierarchical MoS_2 -coated three-dimensional graphene network for enhanced supercapacitor performances. *Journal of Power Sources*, 2017, **352**: 99–110.
- [32] HUO H H, ZHAO Y Q, XU C L. 3D Ni_3S_2 nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitor and non-enzymatic glucose detection. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(36): 15111–15117.
- [33] ZHANG L X, ZHENG W H, JIU H F, *et al.* The synthesis of NiO and NiCo_2O_4 nanosheets by a new method and their excellent capacitive performance for asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2016, **215**: 212–222.
- [34] ZHANG G X, CHEN Y M, HE Z N, *et al.* Surfactant dependence of nanostructured NiCo_2S_4 films on Ni foam for superior electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 289–294.