

M₃O₄(M=FeCoCrMnMg)高熵氧化物粉体的 简易制备及超电容性能研究

王义良^{1,2}, 艾云龙², 杨书伟², 梁炳亮^{1,2}, 郑振环³, 欧阳晟²,
何文², 陈卫华², 刘长虹^{1,2}, 张建军², 刘智勇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, 南昌 330063; 2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 3. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: 高熵氧化物以其独特的结构和潜在的应用前景引起了越来越多的关注。本工作采用简单易行的固相反应法制备了 M₃O₄(M=FeCoCrMnMg)高熵氧化物粉体, 采用不同手段对粉体进行表征, 并采用涂覆法制备了 M₃O₄/泡沫镍(M₃O₄/NF)复合电极, 研究其超电容性能。结果表明, 随着煅烧温度升高, Fe₂O₃(H)/Co₃O₄(S)/Cr₂O₃(E)和 Mn₂O₃(B)相继固溶进入尖晶石主晶相晶格; 在 900 °C 煅烧 2 h 所得 M₃O₄ 粉体的平均粒径为 0.69 μm, 具有单一尖晶石结构(面心立方, Fd-3m, a=0.8376 nm), 且 Fe、Co、Cr、Mn 和 Mg 五种元素在晶粒内均匀分布, 呈典型的高熵氧化物特征。此外, M₃O₄/NF 复合电极在 1 mol/L KOH 的电解液中, 当电流密度为 1 A·g⁻¹ 时, 其质量比电容达到 193.7 F·g⁻¹, 可见 M₃O₄ 高熵氧化物在超级电容器电极材料领域具有良好的应用前景。

关键词: M₃O₄ 高熵氧化物; 固相反应法; 尖晶石结构; 超电容性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Facile Synthesis and Supercapacitor Performance of M₃O₄(M=FeCoCrMnMg) High-entropy Oxide Powders

WANG Yiliang^{1,2}, AI Yunlong², YANG Shuwei², LIANG Bingliang^{1,2}, ZHENG Zhenhuan³, OUYANG Sheng²,
HE Wen², CHEN Weihua², LIU Changhong^{1,2}, ZHANG Jianjun², LIU Zhiyong²

(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; 3. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: High-entropy oxides have attracted more and more attention due to their unique structures and potential applications. In this work, M₃O₄(M=FeCoCrMnMg) high entropy oxide powders were synthesized by a facile solid-state reaction method. The powders were characterized by different methods. Furthermore, M₃O₄/Ni foam (M₃O₄/NF) electrode was prepared by a coating method, followed by

收稿日期: 2020-07-10; 收到修改稿日期: 2020-09-26; 网络出版日期: 2020-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51664043, 51802140); 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); 国家留学基金委基金(201708360036)
National Natural Science Foundation of China (51664043, 51802140); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20192BAB206007); Key Laboratory for Microstructural Control of Metallic Materials of Jiangxi Province (Nanchang Hangkong University) Open Fund (EJ201901455); The China Scholarship Council (201708360036)

作者简介: 王义良(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1801085204040@stu.nchu.edu.cn

WANG Yiliang(1995-), male, Master candidate. E-mail: 1801085204040@stu.nchu.edu.cn

通信作者: 梁炳亮, 博士. E-mail: lbl@nchu.edu.cn

LIANG Bingliang, PhD. E-mail: lbl@nchu.edu.cn

investigation of its supercapacitor performance. The results showed that, with the increase of calcining temperature, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H})/\text{Co}_3\text{O}_4(\text{S})/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{E})$ and $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{B})$ dissolved successively in the crystal lattice of spinel structure. After M_3O_4 powders being calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, single spinel structure (FCC, Fd-3m, $a=0.8376\text{ nm}$) was obtained with uniform distribution of Fe, Co, Cr, Mn, and Mg elements, the typical characteristic of high entropy oxide. In addition, the mass specific capacitance of $\text{M}_3\text{O}_4/\text{NF}$ composite electrode is $193.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, with 1 mol/L KOH as electrolyte and $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ as current density, which indicated that the M_3O_4 high entropy oxide can be considered as a promising candidate for the electrode material in the field of supercapacitor applications.

Key words: M_3O_4 high entropy oxide; solid state reaction method; spinel structure; supercapacitor performance

“高熵”是一种新的材料设计理念,已成为材料研究领域的一大热点^[1]。在这种高度无序的多组分系统中,产生了意想不到的效应:高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应^[2-4],使得高熵合金表现出高强度、高硬度以及优良的耐腐蚀性能等^[5-7]。随着研究不断深入,Rost 等^[8]成功地将“高熵”概念扩展到陶瓷领域,并制备了单相岩盐型结构的高熵氧化物。近几年,不断涌现出高熵氮化物^[9]、高熵碳化物^[10-12]、高熵硼化物^[13-15]、高熵硫化物^[16]等新型高熵陶瓷材料,以其独特的性能及广阔的应用前景受到广泛关注。

Rost 等^[8]最早通过固相反应法制备出 $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$ 单相岩盐型结构的高熵氧化物,并指出当各金属元素为等摩尔比时,系统具有更高的构型熵(S),从而使体系的吉布斯自由能(G)最小,即较高的构型熵能够使材料保持更好的高温稳定性。迄今为止,人们已经合成了多种不同晶体结构如岩盐结构^[8,17-18]、尖晶石结构^[19-22]、萤石结构^[23-24]和钙钛矿结构^[25-27]的单相高熵氧化物。冒爱琴等^[20-21]通过溶液燃烧合成法制备尖晶石型高熵氧化物 $(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$ 和 $(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$,但该方法制备过程比较复杂,难以有效控制,导致粉末粒度不均匀。此外,对高熵氧化物性能的研究尚处于起步阶段^[18,28-31],Sarkar^[18]和 Berardan^[31]等研究发现, $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 高熵氧化物作为锂离子电池电极材料时,其晶体结构在充放电过程中不会发生改变,循环稳定性远超传统的过渡金属氧化物,表明高熵氧化物在能量储存方面有很大的应用潜力。

本工作采用简单易行的固相反应法制备了单相尖晶石结构的 M_3O_4 高熵氧化物粉体材料,通过涂覆法制备了 $\text{M}_3\text{O}_4/\text{泡沫镍}(\text{M}_3\text{O}_4/\text{NF})$ 电极,并对其超级电容器性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 M_3O_4 粉体制备

实验采用固相反应法制备 M_3O_4 粉体,具体过程如下:将 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 MgO 按摩尔比 1:1:1:2:2 配料,然后球磨混合 12 h,其中研磨介质为 ZrO_2 球,转速为 220 r/min;而后混合粉末在 $700\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,炉冷后研磨过筛备用。

1.2 $\text{M}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 工作电极的制备

制作 $\text{M}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 电极时,首先将 M_3O_4 粉体、乙炔黑、粘结剂(聚四氟乙烯)按照质量比 8:1:1 进行混合,然后加入乙醇和蒸馏水的溶液(5:2)超声分离 15 min,再将泡沫镍(NF)放入浆液中超声处理,使浆料均匀分散在泡沫镍上,最后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 备用。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD; D8 ADVANCE, Bruker-AXES)进行物相分析;采用激光粒度分布仪(BT-9300H)进行粒度分析;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM; Nova NanoSEM450, FEI)观察显微结构;采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM; Talos F200X, FEI)获得高分辨率透射电子显微照片、选定区域电子衍射图谱(SAED)和 X 射线能谱(EDS),以进一步分析晶体结构和元素分布等;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS; Axis Ultra DLD, Shimadzu)分析元素价态。

1.4 超电容性能测试

在三电极体系下,通过电化学工作站(上海辰华,CHI-660E)完成超电容性能的测试,其中电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液、 Ag/AgCl 为参比电极、Pt

片为对电极、 M_3O_4/NF 为工作电极。根据以下公式计算比电容(C):

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

式中: C ($F \cdot g^{-1}$) 为比电容, I (A) 为测试电流, t (s) 为放电时间, ΔU (V) 为电势窗口, m (g) 为活性物质质量。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为在700~1000 °C煅烧2 h所得 M_3O_4 粉体的 XRD 图谱, 可以看出, 煅烧温度为700 °C时, 其主晶相为尖晶石结构, 另有少量 Fe_2O_3 (H)、 Co_3O_4 (S)、 Mn_2O_3 (B) 和 Cr_2O_3 (E); 煅烧温度升高到800 °C时, 除尖晶石结构的主晶相外, 仅有少量的 Mn_2O_3 (B), 观察不到 Fe_2O_3 (H)、 Co_3O_4 (S) 和 Cr_2O_3 (E) 的衍射峰; 煅烧温度进一步升高(900、1000 °C), 得到 M_3O_4 单相固溶体, $2\theta=18.30^\circ$ 、 30.15° 、 35.41° 、 37.04° 、 43.04° 、 53.56° 、 57.11° 和 62.67° 处衍射峰分别与尖晶石结构标准卡片(Fd-3m, PDF#34-0140)衍射峰的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面一一对应。由此可知, 在700~1000 °C温度范围内, 随着煅烧温度升高, Fe_2O_3 (H)/ Co_3O_4 (S)/ Cr_2O_3 (E) 和 Mn_2O_3 (B) 相继固溶, 从而形成单相尖晶石型 M_3O_4 高熵氧化物。这是因为构型熵高可有效降低体系的自由能, 使得 M_3O_4 在900 °C以上可以形成单一尖晶石结构, 其中+2价阳离子占据四面体间隙, 而+3价阳离子占据八面体间隙^[22]。另外, 与已有文献报道相比, 本研究中 M_3O_4 高熵氧化物的合成温度降低100~150 °C, 保温时间仅为已报道的1/10~1/6^[19-22]。图1(b)为 $2\theta=28^\circ\sim 38^\circ$ 区间的放大 XRD 图谱, 从图中可以看出, 煅烧温度从700 °C升高到800 °C时, (311)晶面的衍射峰向左偏移, 这应该是由于 Fe_2O_3 (H)/ Co_3O_4 (S)/ Cr_2O_3 (E) 固溶进主晶相晶

格, 使其晶格参数增大所致。另外, 随着煅烧温度升高, (311)晶面衍射峰的半高宽逐渐减小, 表明 M_3O_4 的平均晶粒尺寸逐渐增大。图1(c)为 M_3O_4 粉体(900 °C煅烧2 h)的 Rietveld 精修 XRD 图谱, 所有实验数据都与尖晶石结构的计算数据吻合, 计算出的晶格常数为0.8376 nm。

2.2 显微形貌和结构分析

图2为 M_3O_4 粉体(900 °C煅烧2 h)的 SEM 照片和粒度分布图, 可以看出, M_3O_4 粉体为实心不规则体, 并存在些许团聚现象; 其粒径呈正态分布, 主要分布在0.4~1.0 μm 范围, 平均粒径为0.69 μm 。图3(a)为 M_3O_4 粉体的 STEM 图片, 图3(b~g)分别为 O、Fe、Co、Cr、Mn、Mg 元素的 EDS 分析, 可以发现各元素在晶粒内均匀分布, 无明显团聚现象, 表明 M_3O_4 具有高熵氧化物的典型特征^[8]。另外, 如图3(h)所示, 通过 M_3O_4 的 HRTEM 照片测得其晶格间距为0.294 nm, 对应尖晶石结构(PDF#34-0140)的(220)晶面, 与 XRD 结果一致(图1(a))。图3(i)为沿 $[\bar{1}14]$ 晶带轴方向的衍射图样, 所有主要衍射点都已标注, 衍射图谱标定结果显示 M_3O_4 高熵氧化物粉体具有面心立方晶体结构。图4为 M_3O_4 中各元素的 XPS 分峰图谱, 从图4(a)中 O1s 的分峰图谱可以看出, 在530、531.5 和 532.8 eV 的三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 ; 图4(b~f)为 Fe、Co、Cr、Mn、Mg 金属元素的 XPS 分峰图谱, 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 离子和 Mg 离子分别以+3 和+2价形式存在。

2.3 超电容性能分析

为了研究 M_3O_4/NF 复合电极材料的超电容性能, 在三电极电池体系进行了循环伏安性能测试(CV)。图5(a)为 M_3O_4/NF 复合电极材料在扫描速率为5~100 $mV \cdot s^{-1}$ 、电势窗口为0.2~0.6 V 条件下的

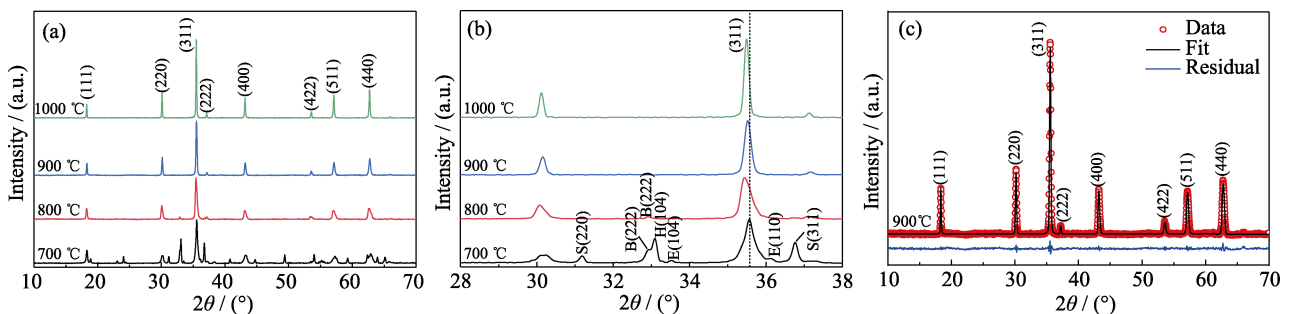
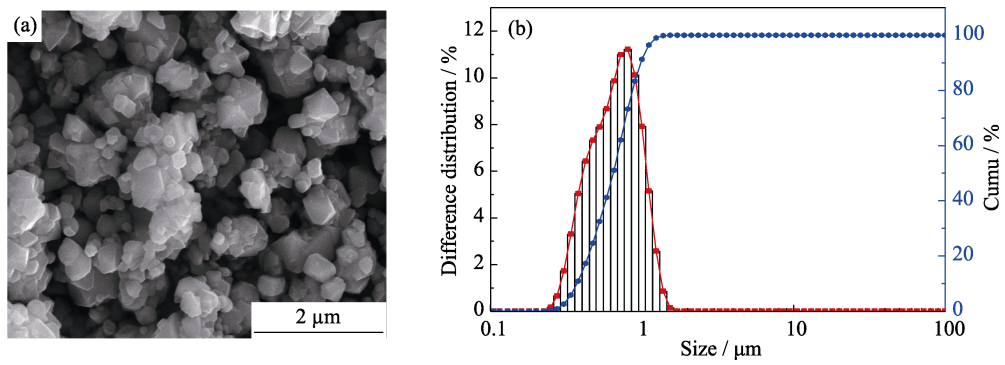
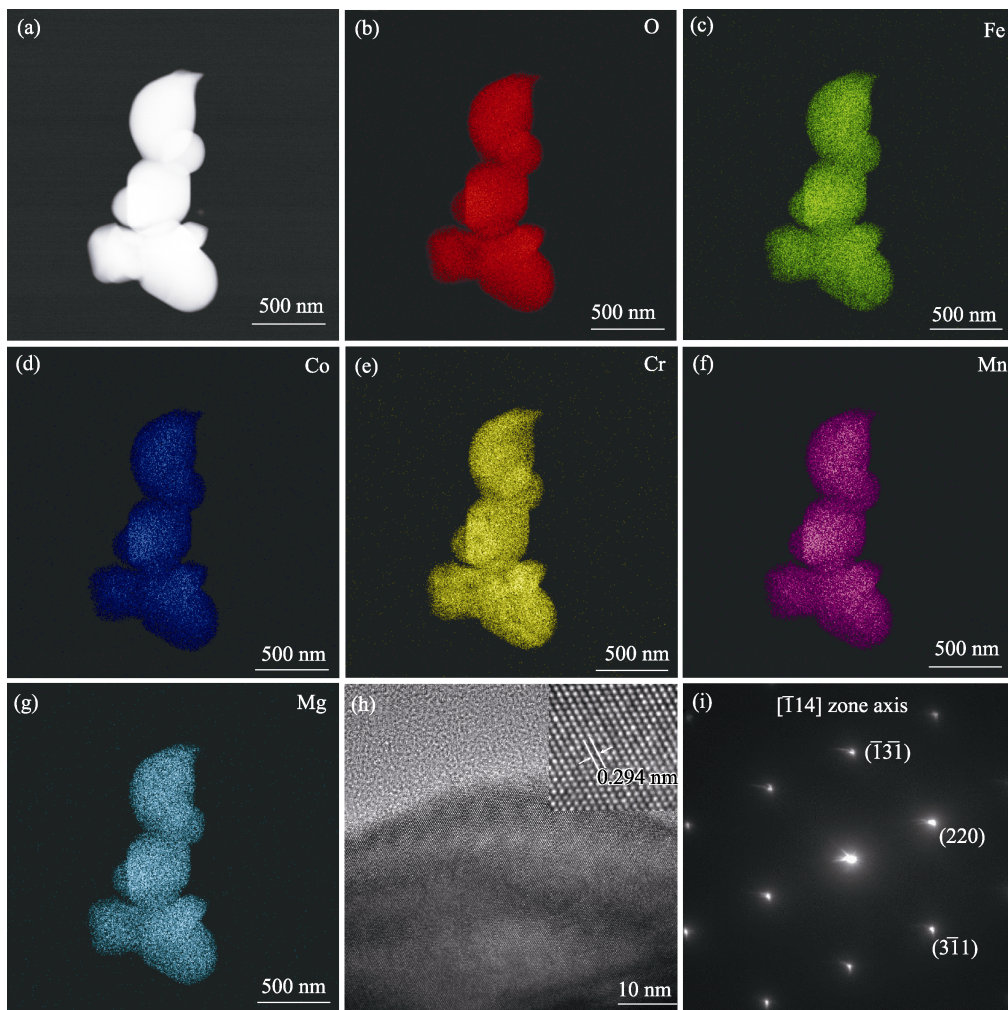


图1 不同温度煅烧得到的 M_3O_4 粉体的 XRD 图谱(a)、局部放大 XRD 图谱($2\theta=28^\circ\sim 38^\circ$) (b)以及 Rietveld 精修 XRD 图谱(c)

Fig. 1 XRD patterns (a), enlarged XRD patterns ($2\theta=28^\circ\sim 38^\circ$) (b) and Rietveld refined XRD pattern (c) of M_3O_4 powders calcined at different temperatures

图 2 M_3O_4 粉体的 SEM 照片(a)和粒度分布图(b)Fig. 2 SEM image(a) and particle size distribution pattern(b) of M_3O_4 powders图 3 M_3O_4 的 STEM 图(a), O、Fe、Co、Cr、Mn、Mg 的 EDS 面分析(b~g),HRTEM 照片(h)及沿 $[114]$ 晶带轴的 FFT 图(i)Fig. 3 STEM image(a), EDS mapping of O, Fe, Co, Cr, Mn, Mg(b-g), HRTEM image(h) and corresponding FFT pattern aligned along the $[114]$ zone axis(i) of M_3O_4

CV 曲线, 从图中可以看出 CV 曲线中有明显的对称氧化还原峰, 这是因为高熵氧化物电极材料在充放电过程中发生 M-O 和 M-O-OH(M 代表 Fe、Co) 的转换^[32], 另外 CV 曲线的形状并没有因扫描速率的增大而明显改变, 峰值电流则随着扫描速率的增大

而增大, 这表明 M_3O_4 粉体的微纳米结构有利于快速氧化还原反应。此外, 随着扫描速率的增大, 氧化峰和还原峰分别向高电位和低电位偏移, 这可能是因为电荷转移受到了限制^[33]。通过在不同电流密度下的计时电位测试研究了 M_3O_4/NF 复合电极材料的

电化学性能, 图 5(b) 为电流密度为 $1\sim 10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的充放电曲线。通过公式(1)计算比电容, 电流密度为 $1、2、5、10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, M_3O_4/NF 电极的比电容分别为 $193.7、182.9、171.4、157.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 5(c) 中可以看出, 电流密度从 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 比容量维持率为 81.1% , 这表明该 M_3O_4/NF 复合电极材料具有优异的倍率性能。放电比电容随着电流密度的增大呈现下降趋势, 这是因为可逆的氧化还原反应其实是一个高度扩散的过程, 大电流放电时, 活性

物质不能得到有效利用, 反应不完全所致^[34]。

在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下测试了 M_3O_4/NF 复合电极材料的循环性能, 结果如图 5(d) 所示。该结果表明, 即使在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环 1000 次后, 仍保留了约 51% 的初始比电容。为了更好地了解 M_3O_4 超级电容器性能特点, 对 M_3O_4/NF 复合电极材料, 在 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 频率范围、开路电位下测试电化学阻抗谱(EIS), 结果如图 5(e) 所示, 低频部分接近垂直可归因于材料的电容特性, 表明

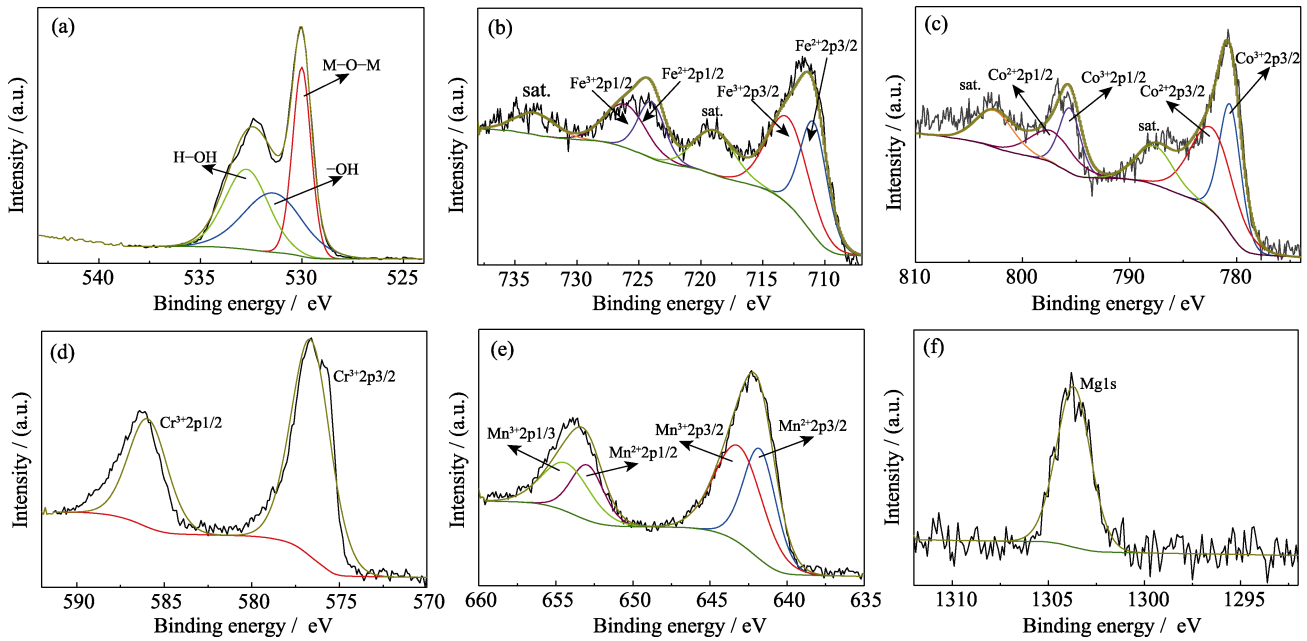


图 4 M_3O_4 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of M_3O_4

(a) O1s; (b) Fe2p; (c) Co2p; (d) Cr2p; (e) Mn2p; (f) Mg1s

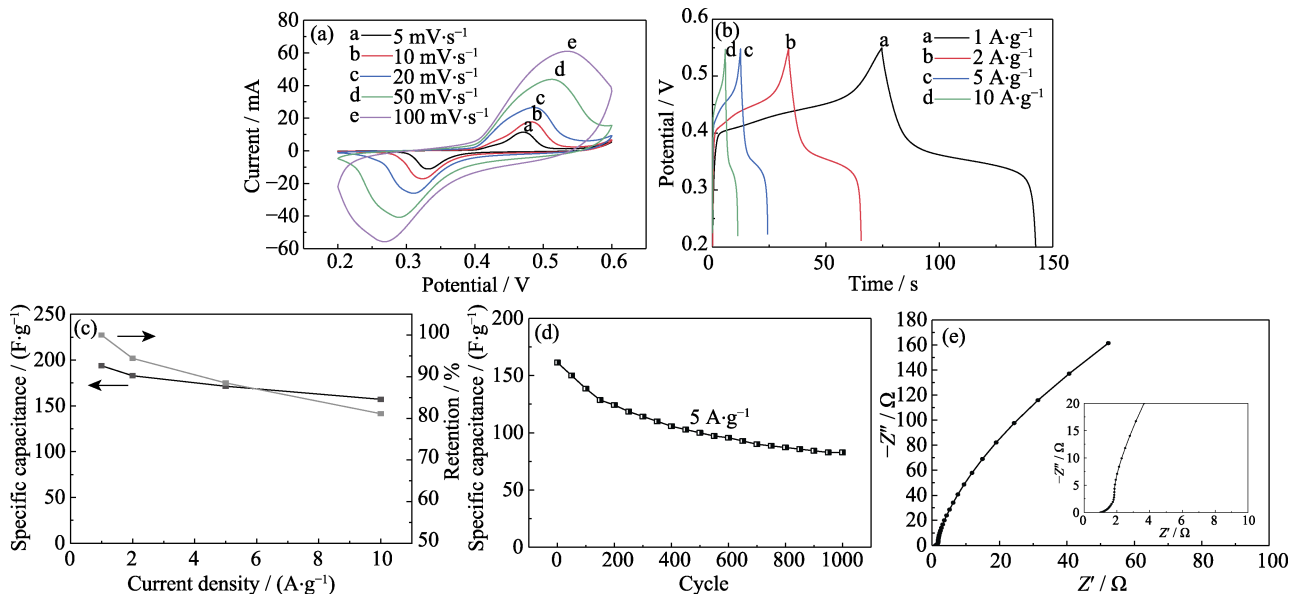


图 5 M_3O_4/NF 电极材料的 CV 曲线(a)、CP 曲线(b)、比容量与库仑效率(c)、循环性能(d)和阻抗分析(e)

Fig. 5 CV curves at different scan rates (a), CP curves at different current densities (b), specific capacitance and Coulombic efficiency (c), cycle life (d) and EIS curves (e) for M_3O_4/NF electrode

M_3O_4 具有良好的赝电容性能^[35]。因此, M_3O_4 在能源相关领域有良好的应用前景。

3 结论

采用简单易行的固相反应法制备了 M_3O_4 高熵氧化物粉体。在 700~1000 °C 温度范围内, 随着煅烧温度升高, $Fe_2O_3/Co_3O_4/Cr_2O_3$ 和 Mn_2O_3 相继固溶进入尖晶石主晶相晶格。当煅烧温度在 900~1000 °C 范围时, 形成了 Fe、Co、Cr、Mn 和 Mg 五种元素高度分散、具有单相尖晶石结构的 M_3O_4 高熵氧化物粉体, 其平均粒径为 0.69 μm 。其中, 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, Mg 离子以 +2 价形式存在。此外, 在 1 mol/L 的 KOH 电解液中、1 A·g⁻¹ 的电流密度下, M_3O_4/NF 电极的比电容达到 193.7 F·g⁻¹, 可见 M_3O_4 高熵氧化物在超级电容器电极材料领域具有良好的应用前景。这项工作不仅为 M_3O_4 高熵氧化物的制备探索了一种简单易行、成本低、易于实现工业化生产的方法, 而且将 M_3O_4 高熵氧化物的应用扩展到超级电容器领域。

参考文献:

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299–303.
- [2] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W, *et al.* Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 2013, **61**(13): 4887–4897.
- [3] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2006, **31**(6): 633–648.
- [4] KIM K B, WARREN P J, CANTOR B, *et al.* Devitrification of nano-scale icosahedral phase in multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2007, **449**: 983–986.
- [5] CHEN C, ZHANG H, FAN Y Z, *et al.* Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of $FeCoNiAl_{0.2}Si_{0.2}$ high entropy alloy via rapid-solidification. *Intermetallics*, 2020, **122**: 106778.
- [6] EDALATI P, FLORIANO R, TANG Y P, *et al.* Ultrahigh hardness and biocompatibility of high-entropy alloy TiAlFeCoNi processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering C*, 2020, **112**: 110908.
- [7] NIU C N, LAROSA C R, MIAO J S, *et al.* Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 1363.
- [8] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 8485.
- [9] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, *et al.* Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy. *Advanced Materials*, 2018, **30**(23): 1707512.
- [10] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, *et al.* Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*, 2019, **166**: 271–280.
- [11] WEI X F, LIU J X, LI F, *et al.* High entropy carbide ceramics from different starting materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(10): 2989–2994.
- [12] DEMIRSKYI D, BORODIANSKA H, SUZUKI T S, *et al.* High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC. *Scripta Materialia*, 2019, **164**: 12–16.
- [13] ZHANG Y, SUN S K, ZHANG W, *et al.* Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized via borothermal reduction process. *Ceramics International*, 2020, **46**(9): 14299–14303.
- [14] LIU D, WEN T Q, YE B L, *et al.* Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scripta Materialia*, 2019, **167**: 110–114.
- [15] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, *et al.* Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carothermal reduction. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(13): 3920–3924.
- [16] ZHANG R Z, GUCCI F, ZHU H Y, *et al.* Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(20): 13027–13033.
- [17] BERARDAN D, MEENA A K, FRANGER S, *et al.* Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **704**: 693–700.
- [18] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, *et al.* High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 3400–3409.
- [19] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKULA A, *et al.* Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure. *Materials Letters*, 2018, **216**: 32–36.
- [20] MAO A Q, QUAN F, XIANG H Z, *et al.* Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder. *Journal of Molecular Structure*, 2019, **1194**: 11–18.
- [21] MAO A Q, XIANG H Z, ZHANG Z G, *et al.* A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, **497**: 165884.
- [22] STYGAR M, DĄBROWA J, MOŹDZIERZ M, *et al.* Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: novel (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)₃O₄ and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)₃O₄ high entropy spinels. *Journal of The European Ceramic Society*, 2020, **40**(4): 1644–1650.
- [23] CHEN K P, PEI X T, TANG L, *et al.* A five-component entropy-stabilized fluorite oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 4161–4164.
- [24] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, *et al.* High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(10): 3578–3584.
- [25] 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.
- [26] WITTE R, SARKAR A, KRUK R, *et al.* High-entropy oxides: an emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites. *Physical Review Materials*, 2019, **3**(3): 34406.
- [27] JIANG S C, HU T, GILD J, *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, **142**: 116–120.
- [28] QIU N, CHEN H, YANG Z M, *et al.* A high entropy oxide (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O with superior lithium storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **777**: 767–774.
- [29] BERARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, *et al.* Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2016, **10**(4): 328–333.
- [30] MAO A Q, XIANG H Z, ZHANG Z G, *et al.* Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt (Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O high-entropy oxide nanocrystalline powder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, **484**: 245–252.
- [31] 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): 9536–9541.
- [32] WANG H L, GAO Q M, JIANG L, *et al.* Facile approach to prepare nickel cobaltite nanowire materials for supercapacitors. *Small*, 2011, **7**(17): 2454–2459.
- [33] WEI W F, CUI X W, CHEN W X, *et al.* Electrochemical cyclability mechanism for MnO₂ electrodes utilized as electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2009, **186**(2): 543–550.
- [34] SUBRAMANIAN V, ZHU H W, VAJTAI R, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(43): 20207–20214.
- [35] PATIL U M, NAM M S, SOHN J S, *et al.* Controlled electrochemical growth of Co(OH)₂ flakes on 3D multilayered graphene foam for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, **2**(44): 19075–19083.