

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА

© 2025 г. О. Е. Лебедева^{а, *}, С. Н. Головин^а, Е. С. Селиверстов^а, Е. А. Тарасенко^а,
О. В. Кокошкина^а, Д. Е. Смальченко^а, М. Н. Япрынец^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,

ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Пятью различными способами (соосаждением при постоянном значении pH, соосаждением при постоянном либо переменном значении pH с последующей гидротермальной обработкой, сольвотермально-микроволновым, механохимическим с последующей гидротермальной обработкой) получены высокоэнтروпийные шестикатионные слоистые двойные гидроксиды катионного состава MgNiCoAlFeY . Все образцы, за исключением полученного соосаждением при переменном значении pH, являются фазово чистыми с однородным распределением катионов. Образцы изучены методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии. Исследованы термические трансформации образцов. Метод синтеза влияет на характеристики образцов. Слоистый гидроксид, полученный гидротермальным методом при переменном значении pH, обладает магнитными свойствами. Наиболее крупные и морфологически близкие к гексагональной форме частицы формируются при соосаждении с последующей гидротермальной обработкой. Образец, полученный сольвотермально-микроволновым способом, отличается меньшей термостойкостью.

Ключевые слова: соосаждение, гидротермальная обработка, микроволновый синтез, механохимический синтез

DOI: 10.31857/S0044457X25010043, EDN: IAZEYF

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. возникла и активно развивается концепция высокоэнтропийных материалов. Основная идея, лежащая в ее основе, заключается в максимизации конфигурационной энтропии материала, приводящей к минимизации его свободной энергии Гиббса, что позволяет стабилизировать систему и придать материалу совокупные свойства, которые ранее не проявлялись каждым компонентом по отдельности. К высокоэнтропийным относят соединения, конфигурационная энтропия которых превышает $1.5R$ (R – универсальная газовая постоянная) [1]. Изначально концепция относилась к сплавам металлов и интерметаллидам [2]. Затем ее стали применять к соединениям других классов: оксидам, нитридам, силицидам и др. [3, 4]. К настоящему времени концепция распространена на соединения достаточно сложного состава, среди которых значительный интерес представляют слоистые двойные гидроксиды.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это класс природных и синтетических неорганических соединений, структура которых представляет собой систему из положительно заряженных металлгидроксидных бруситоподобных октаэдрических слоев, чередующихся с “прослойками” из анионов и молекул воды. Стабильность структуры обусловлена электростатическим взаимодействием между гидроксидными слоями и межслоевыми анионами [5, 6]. Общая формула слоистых двойных гидроксидов имеет вид $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$. В состав соединений входят двух- и трехзарядные катионы и любые анионы A^{n-} . Первым описанным слоистым двойным гидроксидом стал минерал гидроталькит $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, давший название всей группе соединений. К настоящему времени синтезировано большое количество различных вариаций подобных слоистых структур, различающихся природой катионов, их молярным соотношением, а также природой

анионов. В гидроталькитоподобную структуру удалось включить ~20 различных катионов, причем исследователи не ограничиваются только бинарными соединениями; получено достаточно много трех- и четырехкатионных СДГ. Оптимальным для синтеза признан диапазон значений $0.2 \leq x \leq 0.33$, т.е. отношение M^{2+}/M^{3+} должно лежать в промежутке от 2 : 1 до 4 : 1 [5].

Основными направлениями потенциального применения СДГ являются гетерогенный катализ [7], анионный обмен и адсорбция [8], адресная доставка лекарств [9], изготовление люминофоров [10] и электродов для суперконденсаторов [11].

Композиционная гибкость гидроталькитоподобных СДГ делает их перспективными соединениями для получения высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов (ВЭ СДГ). Первая публикация по этой тематике появилась в 2020 г. [12]. Методом соосаждения был получен пятикатионный СДГ, содержащий катионы магния, алюминия, кобальта, никеля и цинка ($MgAlCoNiZn$ — здесь и далее условное обозначение катионного состава СДГ). Большинство последующих публикаций о ВЭ СДГ посвящены электрокаталитическим свойствам этих соединений; особенно эффективными они оказались в процессе получения кислорода из воды [13–21]. Также ВЭ СДГ рассматриваются как прекурсоры для получения высокоэнтропийных оксидов [22] и электродные материалы для суперконденсаторов [23].

Минимальное количество катионных компонентов, обеспечивающих высокое значение конфигурационной энтропии, равно пяти, при этом содержание всех компонентов должно быть сопоставимым. Так, гидротермальной обработкой были получены пятикатионные ВЭ СДГ $FeAlCoNiZn$, $FeCrCoNiZn$ и $FeCrCoNiCu$ с содержанием катионных компонентов, близким к эквимольному [13]. Сообщается, что среди пятикатионных слоистых двойных гидроксидов также получены образцы $NiFeCoZnCr$ [14], $FeCoNiCuZn$ [15, 16], $FeNiCoMnCr$ [20], $NiCoMoMnZn$ [20] и $MnFeCoNiCu$, декорированные атомами золота [21]. Большая серия пятикатионных СДГ различного состава представлена в работе [19]. Следует отметить, что в большинстве указанных работ полученные образцы недостаточно окристаллизованы либо содержат примесные фазы.

Слоистые двойные гидроксиды с большей вероятностью кристаллизуются в высокоэн-

тропийный состав, когда они содержат шесть и более катионных компонентов. Шести- и семикатионные СДГ представлены, например, в работе [20]. Содержание катионных компонентов в них близко к эквимольному. В [24] получены семи- и восьмикатионные ВЭ СДГ состава $MgCuZnCoNiAlFeCr$. Возможно, наиболее многокатионный СДГ на данный момент включает катионы десяти металлов ($MgCoAlNiFeCrCuZnMnGa$), равномерно распределенных в однофазной структуре [22].

Существует довольно большой набор методов синтеза СДГ, самыми распространенными из которых являются методы соосаждения и гидротермальный синтез; реже встречаются специфические методы, например плазмохимический синтез [25]. Большинство ВЭ СДГ были получены с помощью гидротермального синтеза.

Цель настоящей работы — сравнение нескольких методов синтеза ВЭ СДГ на примере шестикатионного слоистого двойного гидроксида, включающего катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Y^{3+} , а также расширение возможного набора катионов, входящих в состав ВЭ СДГ. Публикации о синтезе ВЭ СДГ, содержащих катионы иттрия, нам неизвестны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: магния нитрат гексагидрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, никеля(II) нитрат гексагидрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, кобальта(II) нитрат гексагидрат $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, алюминия нитрат нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, железа(III) нитрат нонагидрат $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, иттрия(III) нитрат гексагидрат $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Синтез образцов СДГ проводили пятью различными способами. Все образцы имели одинаковый расчетный катионный состав (табл. 1), заложенный при синтезе.

Синтез соосаждением при постоянном значении pH. Навески всех шести солей растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор и 1 М раствор осадителя $NaOH$ одновременно по каплям добавляли в 150 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Значение pH поддерживали на уровне 8–9. Образовавшуюся суспензию выдерживали под маточным раствором при постоянном перемешивании в течение 24 ч, а затем термостатировали при 98°C в течение 48 ч. Осадок декантировали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C (образец СДГ-С).

Таблица 1. Катионный состав, параметры элементарной ячейки и средний диаметр кристаллов СДГ, полученных различными способами

Образец	Катионный состав, ат. %						M^{2+}/M^{3+}	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d_{003}, \text{нм}$	$d_{110}, \text{нм}$
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Y^{3+}					
Расчетный состав	45.0	15.0	15.0	20.0	2.5	2.5	3.0				
СДГ-С	43.0	14.0	12.0	26.0	2.5	2.5	2.2	3.05	23.63	4.5	4.5
СДГ-СГ	45.0	15.0	11.0	25.0	2.5	1.5	2.4	3.05	23.83	5.5	8.5
СДГ-СМ	43.0	15.0	12.0	25.0	2.0	3.0	2.3	3.06	23.21	5.7	15.7
СДГ-Г	38.0	11.0	19.0	29.0	1.0	2.0	2.1	3.07	23.50	12.6	33.7
СДГ-М	39.0	12.0	17.0	28.0	2.0	2.0	2.1	3.05	23.27	11.5	13.8

Соосаждение при постоянном значении pH с последующей гидротермальной обработкой осуществляли по той же методике, за исключением стадии термостатирования, вместо которой реакционную смесь помещали в стальной реактор и выдерживали при 150°C в течение 48 ч (образец СДГ-СГ).

Синтез соосаждением при переменном значении pH с гидротермальной обработкой (образец СДГ-Г). Навеску солей растворяли в дистиллированной воде, затем при постоянном перемешивании в реакционную смесь вносили раствор осаждающего агента — гидроксида натрия. Полученную смесь переносили в камеру реактора, которую затем герметизировали и оставляли при 120°C на 48 ч. Далее осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали на воздухе.

Соосаждение с сольватермально-микроволновой обработкой (образец СДГ-СМ) проводили в тefлоновом реакторе в системе закрытого типа MARS 6 при мощности 600 Вт и температуре 120°C в течение 1 ч. В остальном методика синтеза аналогична соосаждению с гидротермальной обработкой.

Механохимический синтез с последующей гидротермальной обработкой и дополнительной докристаллизацией (образец СДГ-М). Навеску солей перетирали в агатовой ступке. После получения однородного порошка в него вносили сухие карбонат натрия Na_2CO_3 и гидроксид натрия NaOH, затем растирали до получения вязкой однородной пасты. Пасту смывали в стакан сосуда для гидротермального синтеза. Сосуд герметизировали и оставляли на сутки при температуре 98°C. По истечении 1 сут в реакционную смесь вносили 0.1 М раствор Na_2CO_3 и оставляли

на 2 сут при температуре 98°C. Смесь охлаждали, полученный материал отделяли от маточного раствора центрифугированием, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 50°C в термостате.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK_α -излучение). Диапазон съемки $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.02° , скорость 2 град/мин. Средний диаметр кристаллитов СДГ рассчитывали по уравнению Шеррера в направлениях (003) и (110). Температурный рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием того же оборудования, скорость регистрации составляла 5 град/мин. Первоначальную съемку проводили при 35°C, а затем в диапазоне 100–1000°C с шагом 100°C. Скорость нагрева составляла 25 град/мин, время выдержки при каждой температуре — 10 мин.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. ИК-спектры пропускания синтезированных СДГ получали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО “Инфраспек”, Россия). Образцы готовили прессованием смеси бромида калия с синтезированным образцом в соотношении 100 : 1 соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на рамановском конфокальном микроспектрометре LabRam HR Evolution (HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Япония) с использованием Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм в диапазоне от 200 до 2000 см^{-1} .

Исследование образцов методом рентгеновского микроанализа (EDS-SEM) и элементное картирование осуществляли на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Oxford

Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

Морфологию частиц СДГ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение катионов в составе образцов СДГ выбирали из следующих соображений. Поскольку способность каждого конкретного состава к кристаллизации в гидроталькитоподобную фазу заранее не известна, в состав вводили катионы никеля и алюминия в повышенных по сравнению с другими элементами количествах. Эти катионы обычно легко формируют структуру СДГ; предполагалось, что они послужат гидроталькитной матрицей для катионов остальных элементов.

По данным энергодисперсионного анализа, все шесть введенных при синтезе катионов обнаруживаются во всех полученных образцах. Однако содержание элементов в образцах, синтезированных различными способами, заметно различается. Наблюдаются также отличия фактического состава от запланированного расчетного. Наиболее значительно отклоняется от заложенного при синтезе количество алюминия, которое во всех образцах превышает расчетное (табл. 1), что может быть обусловлено низким значением рН полного осаждения гидроксида алюминия. Наиболее близким к заданному составом обладает образец СДГ-СГ, для него же

достигнуто наибольшее отношение M^{2+}/M^{3+} . Существенно, что во всех синтезированных образцах все катионы равномерно распределены, о чем свидетельствуют результаты элементного картирования, выполненного для всех образцов (рис. 1, на примере образца СДГ-СГ).

Идентификация фазового состава полученных образцов на основе рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) позволяет сделать заключение о формировании структур, относящихся к классу гидроталькитоподобных соединений, во всех пяти образцах, синтезированных различными способами. Об этом свидетельствует наличие основных рефлексов гидроталькита, соответствующих базальным отражениям (003), (006), а также рефлексов (012), (015), (018), (110) и (113). На дифрактограммах отсутствуют рефлексы сторонних фаз. Кристаллографические параметры полученных соединений типичны для гидроталькитоподобных структур (табл. 1).

Интенсивность линий на дифрактограммах отличается для образцов, полученных разными способами. Объяснить такие различия можно разной степенью кристалличности, а также структурной разупорядоченностью образцов и возможным наличием нескольких полиморфов. Формирование полиморфа зависит от совокупности факторов, в том числе от состава слоев, природы межслоевых анионов и содержания воды, что приводит к большому разнообразию полиморфов [26].

ИК-спектры образцов СДГ (рис. 3) сходны между собой и содержат типичные полосы, присущие гидроталькитоподобным соединениям. Во всех представленных ИК-спектрах присутствует широкая полоса поглощения в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебаниям гидроксидов в металл-гидроксидных слоях. Плечо в диапазоне $2900\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп молекул воды. Полосы поглощения в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ отражают деформационные колебания молекул воды в межслоевом пространстве. Во всех представленных образцах присутствуют полосы поглощения при $1340\text{--}1355\text{ см}^{-1}$, которые согласуются с валентными колебаниями межслоевых нитрат-ионов. Наличие полос поглощения в области спектра $<1000\text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям металл-кислород в кристаллической решетке синтезированных образцов.

На рис. 4 представлены КР-спектры полученных СДГ. В области 550 см^{-1} наблюдается характерная для октаэдрической структуры

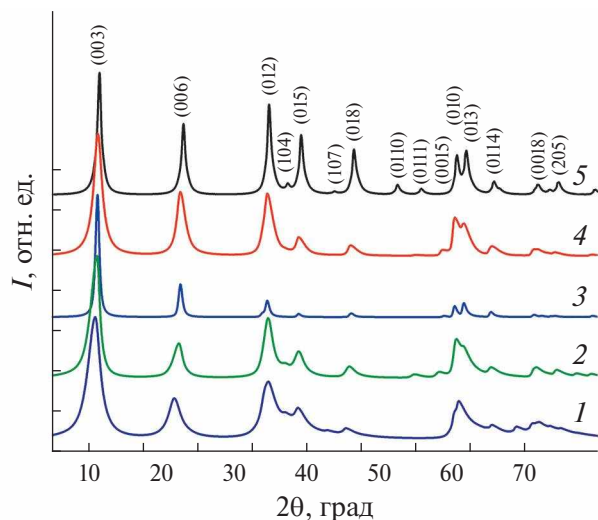


Рис. 1. Результаты элементного картирования образца СДГ-СГ.

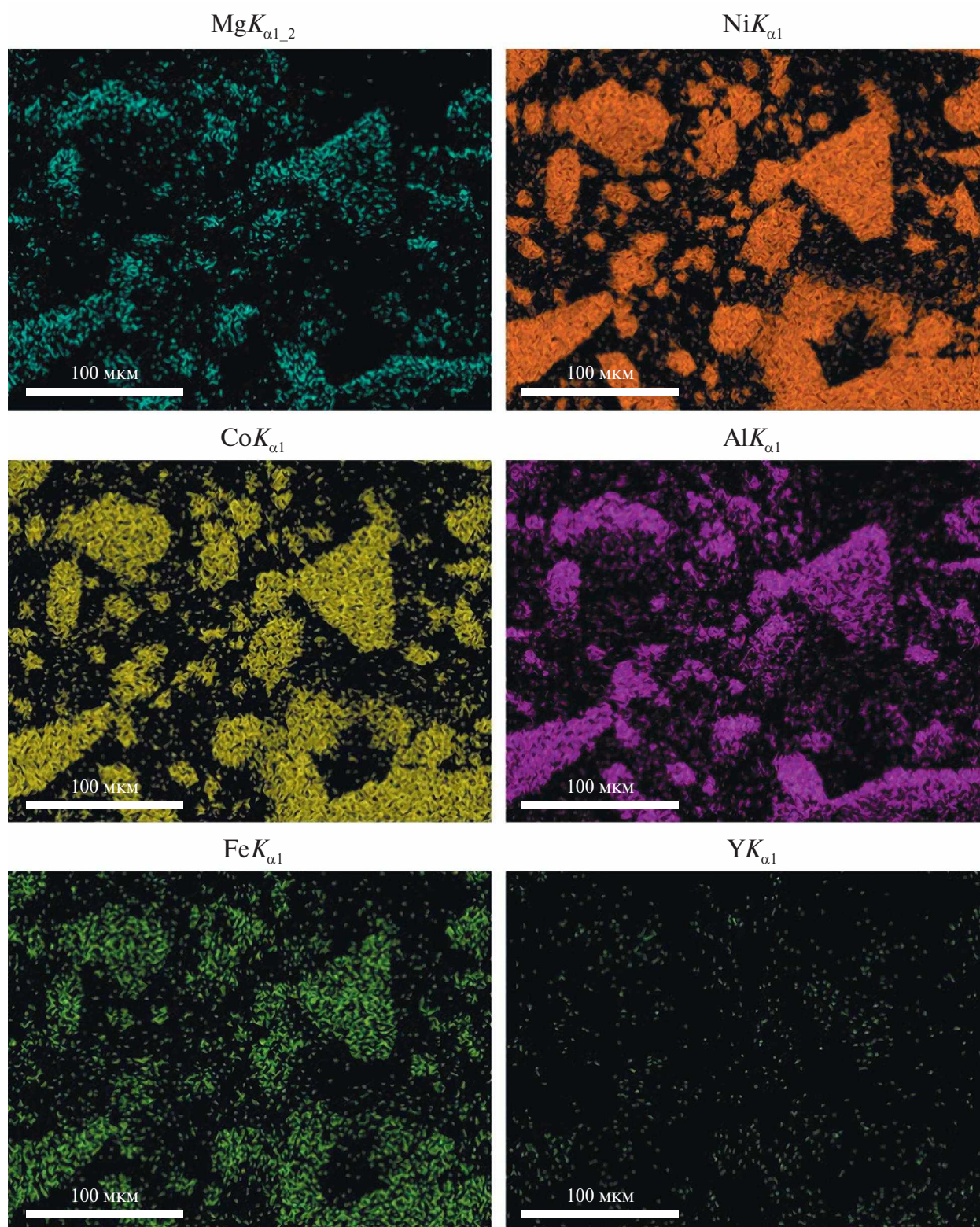


Рис. 2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов СДГ: 1 – СДГ-С; 2 – СДГ-СГ; 3 – СДГ-Г; 4 – СДГ-СМ; 5 – СДГ-М.

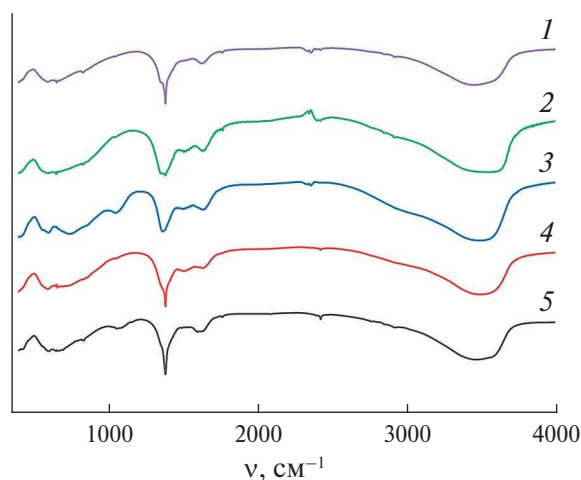


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры СДГ: 1 – СДГ-СГ; 2 – СДГ-СМ; 3 – СДГ-М; 4 – СДГ-Г; 5 – СДГ-С.

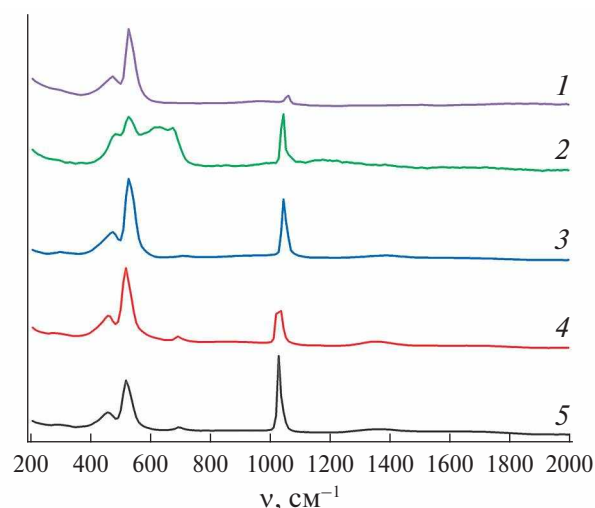


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов СДГ: 1 – СДГ-М; 2 – СДГ-Г; 3 – СДГ-СМ; 4 – СДГ-СГ; 5 – СДГ-С.

бруситоподобных слоев полоса, интерпретируемая обычно как валентные колебания связей типа $\text{Me}^{2+}-\text{O}-\text{Me}^{3+}$ и рассматриваемая как одна из отличительных черт СДГ [27]. Полоса около 710 см^{-1} соответствует нитрат-анионам. Полоса в области 1050 см^{-1} характерна для всех остальных интеркалированных анионов и, по всей видимости, представлена карбонат-анионами, как и слабовыраженная полоса при 1350 см^{-1} .

Обращает на себя внимание КР-спектр образца СДГ-Г, содержащий дополнительные полосы. Данный образец продемонстрировал и другое отличие от всех остальных образцов: оказалось, что он единственный проявляет маг-

нитные свойства. Для мультикатионных образцов, включающих катионы ферромагнитных металлов, это обычно означает формирование рентгеноаморфных ферромагнитных шпинелей в составе образца СДГ. Например, нами было показано, что подобное явление происходит в тетракатионных СДГ состава MgCoFeAl [28]. По-видимому, шпинель (или шпинели) формируется и в образце СДГ-Г, что согласуется с особенностями его спектра КР, например, опубликован спектр магний-кобальтовой шпинели, в котором присутствуют полосы со сравнимым положением: $193, 473, 512, 609$ и 676 см^{-1} [29].

Изучение морфологии частиц синтезированных гидроталькитоподобных соединений показало, что все образцы состоят из частиц гексагональной или близкой к ней формы (рис. 5). В целом форма частиц полученных СДГ является типичной для соединений этого класса. Интересно, что наиболее крупные и хорошо окристаллизованные частицы гексагональной формы были получены путем соосаждения при переменном значении pH с последующей гидротермальной обработкой в случае образца СДГ-Г, проявляющего магнитные свойства.

Исследование термических трансформаций образцов СДГ-Г, СДГ-СМ и СДГ-М показало, что при нагревании они ведут себя весьма типичным для СДГ образом, разлагаясь с образованием смешанных оксидов нестехиометрического состава (рис. 6). При этом образцы проявляют различие в термической стабильности: на дифрактограммах двух образцов характерные для СДГ рефлексы исчезают при температуре $>300^\circ\text{C}$, тогда как в случае СДГ-СМ они не наблюдаются уже выше 200°C . При дальнейшем повышении температуры $>800^\circ\text{C}$ наблюдается появление шпинельных фаз.

Для заключения о возможности отнесения полученных образцов СДГ к разряду высокоэнтропийных необходим расчет их конфигурационной энтропии. Следует отметить, что вопрос о способе расчета этого параметра для соединений сложного состава является дискуссионным. Для сплавов и интерметаллидов общепризнана правомерность применения модели твердого раствора и формулы:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (1)$$

где x_i — мольные доли составляющих элементов.

Однако уже для оксидов в эту формулу вносятся поправки, требующие отдельного учета

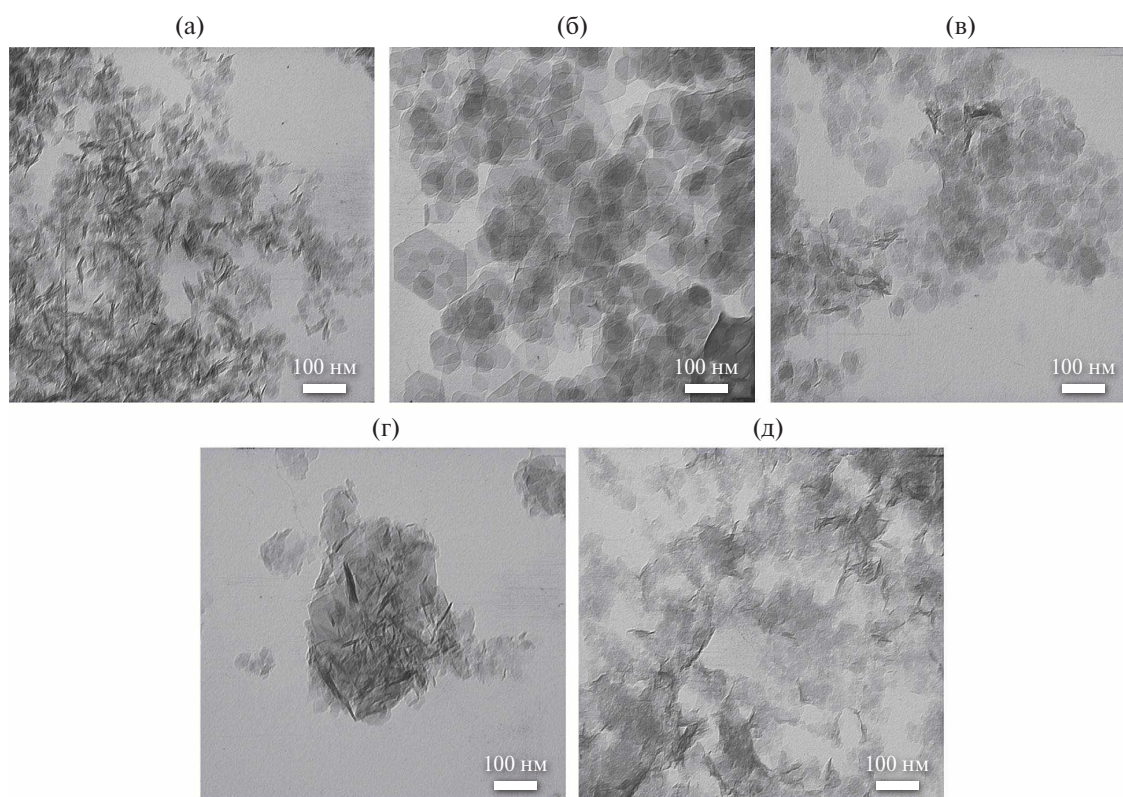


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ: а – СДГ-СМ, б – СДГ-Г, в – СДГ-СГ, г – СДГ-М, д – СДГ-С.

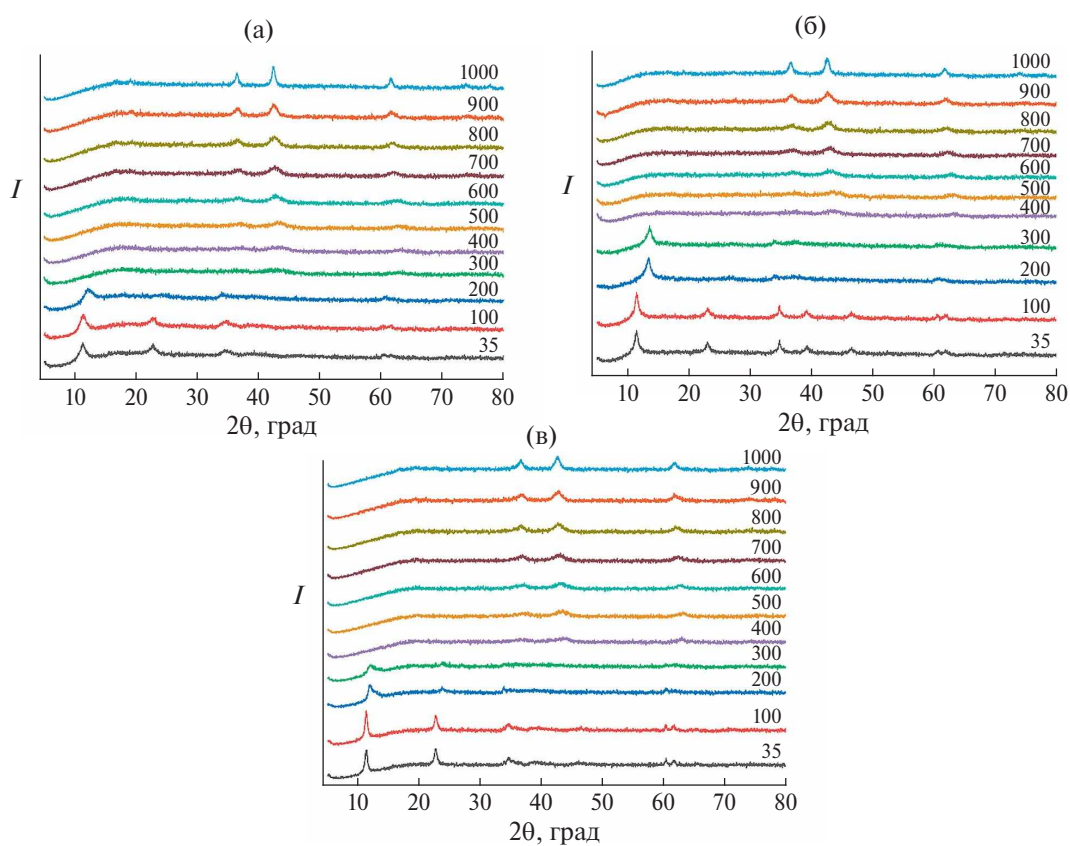


Рис. 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы, зарегистрированные при различных температурах: а – СДГ-СМ; б – СДГ-М; в – СДГ-Г.

возможных конфигураций ионов в катионных и анионных позициях [30]. В работе [31] предложен подход, согласно которому при расчете конфигурационной энтропии сложных соединений необходимо рассматривать число возможных конфигураций элементов структуры во всех под решетках соединения.

Расчет конфигурационной энтропии синтезированных в настоящей работе СДГ по формуле (1) приводит к значениям в диапазоне (1.38–1.43) R , Дж/(моль К). Однако при учете анионного состава образцов рассчитанная величина энтропии возрастает. Спектроскопические данные, приведенные выше, указывают на наличие в составе СДГ трех типов анионов: гидроксидов, карбонатов и нитратов. Даже при преобладании одного из этих типов анионов малый вклад остальных и формируемые ими микросостояния достаточны для превышения конфигурационной энтропией порогового значения 1.5 R . Это позволяет констатировать принадлежность полученных нами образцов СДГ к разряду высокоэнтропийных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что шестикатионные высокоэнтропийные слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита могут быть получены различными способами. Способ получения оказывает влияние на фазовую чистоту образцов и на такие их характеристики, как размер и форма частиц, термическая устойчивость. Введение катионов иттрия в состав СДГ не вызывает осложнений с кристаллизацией или формирования посторонних фаз.

В перспективе практически все апробированные способы синтеза ВЭ СДГ могут быть применены для получения не только шестикатионных соединений, но и содержащих 7–10 различных катионов в структуре бруситоподобного слоя. Увеличение количества компонентов позволит значительно повысить конфигурационную энтропию получаемых соединений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят центр коллективного пользования “Технологии и материалы НИУ “БелГУ” за предоставленную возможность использования приборной базы и консультации специалистов, а также отдел структурных исследований ИОХ РАН за помощь в выполнении рентгеновского микроанализа и элементного картирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00182).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования, проведенные на человеке или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J.-W. // JOM. 2013. V. 65. № 12. P. 1759. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. Musicó B.L., Gilbert D., Ward T.Z. et al. // APL Mater. 2020. V. 8. № 4. P. 040912. <https://doi.org/10.1063/5.0003149>
4. Teplonogova M.A., Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 49. P. 19817. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02950>
5. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991. V. 11. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
6. Третьяков Ю.Д., Елисеев А.В., Лукашин А.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
7. Mohapatra L., Parida K. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 28. P. 10744. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>
8. Zümreoglu-Karan B., Ay A.N. // Chem. Pap. 2012. V. 66. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>
9. Mishra G., Dash B., Pandey S. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 153. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
10. Sonoyama N., Takagi K., Yoshida S. et al. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 186. P. 105440. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105440>
11. Patel R., Park J.T., Patel M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1039/C7TA09370E>
12. Miura A., Ishiyama S., Kubo D. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. № 7. P. 336. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20001>
13. Gu K., Zhu X., Wang D. et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 60. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.029>
14. Jing J., Liu W., Li T. et al. // Catalysts. 2024. V. 14. № 3. P. 171. <https://doi.org/10.3390/catal14030171>
15. Junchuan Y., Wang F., He W. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 3719. <https://doi.org/10.1039/D2CC06966K>

16. Hao M., Chen J., Chen J. *et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 642. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.152>
17. Nguyen T.X., Tsai C.-C., Nguyen V.T. *et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 466. P. 143352.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143352>
18. Wang F., Zou P., Zhang Y. *et al.* // Nat. Commun. 2023. V. 14. P. 6019.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-41706-8>
19. Ding Y., Wang Z., Liang Z. *et al.* // Adv. Mater. 2023. P. e2302860.
<https://doi.org/10.1002/adma.202302860>
20. Li S., Tong L., Peng Z. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. P. 13697.
<https://doi.org/10.1039/D3TA01454A>
21. Wu H., Zhang J., Lu Q. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 32. P. 38423.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c05781>
22. Kim M., Oh I., Choi H. *et al.* // Cell Rep. Phys. Sci. 2022. V. 3. № 1. P. 100702.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100702>
23. Zhu Z., Zhang Y., Kong D. *et al.* // Small. 2024. V. 20. P. 2307754.
<https://doi.org/10.1002/sml.202307754>
24. Knorpp A.J., Zawisza A., Huangfu S. *et al.* // RSC Adv. 2022. V. 12. № 40. P. 26362.
<https://doi.org/10.1039/D2RA05435C>
25. Агафонов А.В., Шибеева В.Д., Краев А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 4.
26. Leont'eva N.N., Drozdov V.D., Bel'skaya O.B., Cherepanova S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 509.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220030275>
27. Benício L.P.F., Eulálio D., Guimarães L. de M. *et al.* // Mater. Res. 2018. V. 21 № 6. P. e20171004.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1004>
28. Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Япрынцева М.Н., Лебедева О.Е. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 788.
29. Silambarasan M., Ramesh P.S., Geetha D., Venkatachalam V. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 6880.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6388-6>
30. Rost C.M., Sachet E., Borman T. *et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
31. Dippo O.F., Vecchio K.S. // Scripta Mater. 2021. P. 113974.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113974>

PREPARATION OF HIGH-ENTROPY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES WITH A HYDROTALCITE STRUCTURE

O. E. Lebedeva^a, *, S. N. Golovin^a, E. S. Seliverstov^a, E. A. Tarasenko^a, O. V. Kokoshkina^a, D. E. Smalchenko^a, M. N. Yapryntsev^a

^aBelgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

High-entropy hexacationic layered double hydroxides of the cationic composition MgNiCoAlFeY were obtained by five different methods: coprecipitation at constant pH, coprecipitation at constant or variable pH followed by hydrothermal treatment, microwave assisted solvothermal, hydrothermal, mechanochemical method followed by hydrothermal treatment. All samples, except for the one obtained by coprecipitation at variable pH, are phase pure, with a uniform distribution of cations. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy. Thermal transformations of the samples were studied. The synthesis method affects the characteristics of the samples. The sample obtained by hydrothermal synthesis at variable pH possesses magnetic properties. The largest particles and those morphologically close to the hexagonal shape are formed by coprecipitation followed by hydrothermal treatment. The sample obtained by the microwave assisted solvothermal method is characterized by lower thermal stability.

Keywords: coprecipitation, hydrothermal treatment, microwave-assisted synthesis, mechanochemical synthesis