

Научная статья
УДК 546.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025

«ЭФФЕКТ ПАМЯТИ» ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Евгений Сергеевич Селиверстов¹, Ольга Евгеньевна Лебедева²

^{1,2}Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

¹seliverstov.evgeniy.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7348-3758>

²olebedeva@bsuedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Аннотация

Приведены результаты изучения способности трех высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов составов MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc и MgNiCo/AlInScTm к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации – регидратации (эффекта памяти). Показано, что MgNiCo/AlFeY и MgNiCo/AlInScTm проявили способность к восстановлению слоистой структуры после регидратации, в отличие от MgNiCo/AlInSc.

Ключевые слова:

слоистые двойные гидроксиды, высокоэнтропийные материалы, «эффект памяти»

Благодарности:

авторы благодарят научного сотрудника Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» М. Н. Япрынцева за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 24-23-00182.

Для цитирования:

Селиверстов Е. С., Лебедева О. Е. «Эффект памяти» высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025.

Original article

“MEMORY EFFECT” OF HIGH-ENTROPY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Evgeniy S. Seliverstov¹, Olga E. Lebedeva²

^{1,2}Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia

¹seliverstov.evgeniy.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7348-3758>

²olebedeva@bsuedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Abstract

The results of studying the ability of three high-entropy layered double hydroxides of the compositions MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc and MgNiCo/AlInScTm to restore the layered structure during the dehydration-rehydration cycle (memory effect) are presented. It is shown that MgNiCo/AlFeY and MgNiCo/AlInScTm exhibited the ability to restore the layered structure after rehydration, in contrast to MgNiCo/AlInSc.

Keywords:

layered double hydroxides, high-entropy materials, “memory effect”

Acknowledgments:

the authors would like to thank research associate of the Center for Collective Use “Technologies and Materials of the National Research University “BelSU” M. N. Yapryntsev for assistance in XRD analysis of samples.

Funding:

RSF Grant No. 24-23-00182.

For citation:

Seliverstov E. S., Lebedeva O. E. “Memory effect” of high-entropy layered double hydroxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — это класс природных и синтетических неорганических соединений со сложной слоистой структурой, обладающих общей формулой вида: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где M — двух- и трехзарядные катионы, а A^{n-} — любые

анионы [1]. Благодаря особенностям своей структуры СДГ обладают рядом свойств, обуславливающих интерес к ним: высокой анионообменной емкостью, большой удельной площадью поверхности, способностью к восстановлению слоистой структуры после прокаливания и последующей регидратации (так называемым «эффектом памяти») и др.

В настоящее время, вслед за активно изучаемыми высокоэнтروпийными сплавами (конфигурационная энтропия которых вследствие наличия большого числа элементов в составе превышает условный порог между низко- и высокоэнтропийными состояниями), стали развиваться области синтеза и изучения свойств других классов высокоэнтропийных материалов: оксидов, карбидов, нитридов и других, в частности, слоистых двойных гидроксидов [2–6]. Необходимым условием для формального признания слоистого двойного гидроксида высокоэнтропийным является наличие в составе его металл-гидроксидных слоев пяти и более катионов, находящихся в эквимольном соотношении (с учетом соотношения двух- и трехзарядных катионов, необходимого для формирования самой слоистой структуры). Это обеспечивает конфигурационную энтропию получающегося соединения выше определенного порога (обычно указывают величину, большую либо равную $1,5 R$, где R — газовая постоянная).

Нами ранее была показана возможность синтеза высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита различными методами, а также возможность включения в их состав катионов редкоземельных металлов [7].

Целью данной работы являлась оценка способности высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации — регидратации (к проявлению «эффекта памяти»).

Результаты исследований

Изучение «эффекта памяти» проводилось на трех образцах следующего катионного состава: MgNiCo/AlFeY -СДГ (с соотношением суммы двухзарядных катионов к сумме трехзарядных, равным 2/1), MgNiCo/AlInSc -СДГ и MgNiCo/AlInScTm -СДГ (с соотношением суммы двухзарядных катионов к сумме трехзарядных, равным 3/1). Во время синтеза двухзарядные катионы вносились в эквимольном по отношению друг к другу соотношении, аналогичным образом вносили трехзарядные катионы за исключением тулия, вводимого в количестве 5 ат. % от суммы молярных масс трехзарядных катионов. Образцы были синтезированы путем мягкой механохимической активации с последующей гидротермальной обработкой [7].

Образец шестикатионного СДГ состава MgNiCo/AlFeY прокаливался при 200 и 250 °С в муфельной печи в течение 1 ч. Последующая регидратация проводилась в 0,01 М растворе карбоната натрия в течение 4 сут. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$ — излучение).

Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о практически полном исчезновении рефлексов гидроталькитоподобной структуры при прокаливании. Восстановление кристаллической структуры происходит только в случае образца, прокаленного при 200 °С, в то время как образец, подвергнувшийся более высокотемпературной обработке, не восстановил слоистую структуру после регидратации.

Следует отметить, что восстановившийся образец демонстрирует более высокую степень кристалличности (более высокие и выраженные рефлексы) по сравнению с исходным. Предположительно, этому могли благоприятствовать длительное время рекристаллизации и присутствие карбонат-анионов, которые, как правило, стабилизируют структуру СДГ [1].

Исходя из результатов данного эксперимента, образцы шести- (MgNiCo/AlInSc СДГ) и семикатионного (MgNiCo/AlInScTm СДГ) составов прокаливали при 250 °С с аналогичной последующей регидратацией.

Образец семикатионного СДГ состава MgNiCo/AlInScTm восстановил слоистую структуру после регидратации (рис. 2), однако зарегистрированные рефлексы гидроталькитоподобной структуры отличаются значительным уширением по сравнению с исходным состоянием образца, что свидетельствует о низкой степени кристалличности.

Образец шестикатионного СДГ состава MgNiCo/AlInSc не восстановил слоистую структуру после регидратации (рис. 3), что достаточно неожиданно, поскольку составы данного и предыдущего образца весьма близки. Однако наблюдаемые на рис. 3 уширенные рефлексы затруднительно отнести к изначальной гидроталькитоподобной структуре.

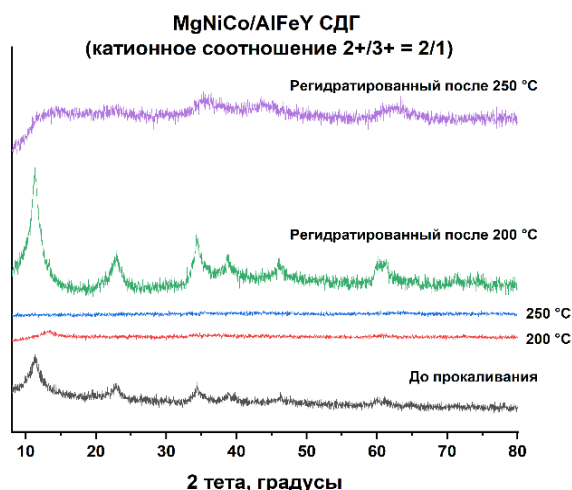


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlFeY СДГ в цикле дегидратации – регидратации

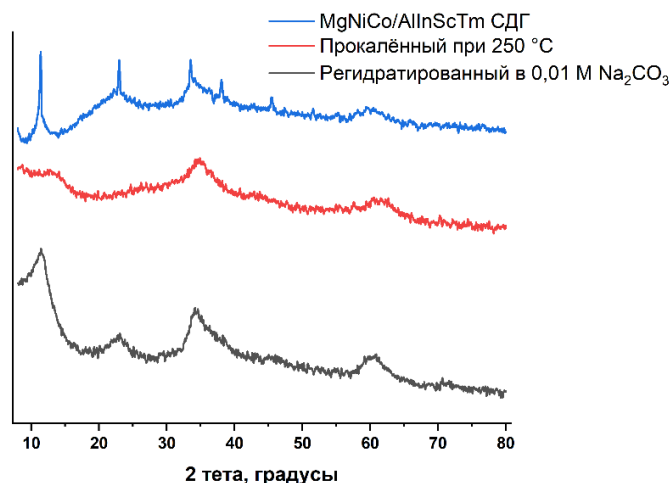


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlInScTm СДГ в цикле дегидратации – регидратации

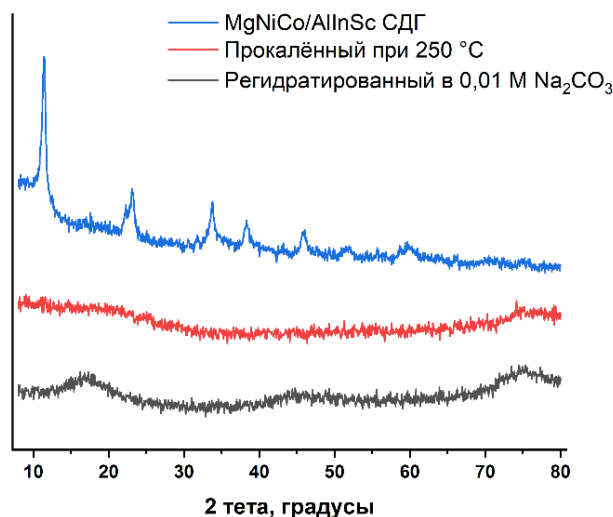


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlInSc СДГ в цикле дегидратации – регидратации

Выводы

Исследована способность трех высокоэнтропийных СДГ составов MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc и MgNiCo/AlInScTm к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации – регидратации («эффект памяти»). Показано, что 5–7-компонентные высокоэнтропийные СДГ, в принципе, способны проявлять «эффект памяти» после прокаливании при 200–250 °С, однако эта способность реализуется не во всех случаях и, возможно, зависит от химического состава образцов.

Список источников

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catalysis today*. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., Bhattacharjee P. P. High-entropy alloys. Elsevier. 2019.
3. Miura A., Ishiyama S., Kubo D., Rosero-Navarro N.C., Tadanaga K. Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2020. Vol. 128. P. 336–339.
4. Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // *Nature communications*. 2015. Vol. 6. P. 8485.

5. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nature communications*. 2018. Vol. 9. P. 4980.
6. Jin T., Sang X., Unocic R. R., Kinch R. T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. P. 1707512.
7. Лебедева О. Е., Головин С. Н., Селиверстов Е. С., Тарасенко Е. А., Кокошкина О. В., Смальченко Д. Е., Япрынцева М. Н. Синтез высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита // *Журнал неорганической химии*. 2025. Т. 70. С. 33–41.

References

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catal. Today*, 1991. vol. 11. pp. 173–301.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., Bhattacharjee P. P. High-entropy alloys. Elsevier. 2019.
3. Miura A., Ishiyama S., Kubo D., Rosero-Navarro N.C., Tadanaga K. Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide // *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2020. vol. 128. pp. 336–339.
4. Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // *Nat. Commun.*, 2015. vol. 6. pp. 8485.
5. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nat. Commun.*, 2018. vol. 9. pp. 4980.
6. Jin T., Sang X., Unocic R. R., Kinch R. T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy // *Adv. Mater.*, 2018. vol. 30. pp. 1707512.
7. Lebedeva O. E., Golovin S. N., Seliverstov E. S., Tarasenko E. A., Kokoshkina O. V., Smalchenko D. E., Yapryntsev M. N. Preparation of High-Entropy Layered Double Hydroxides with the Hydrotalcite Structure // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2025. vol. 70. pp. 26–33.

Информация об авторах

Е. С. Селиверстов — аспирант;

О. Е. Лебедева — доктор химических наук, зав. кафедрой.

Information about the authors

E. S. Seliverstov — Graduate Student;

O. E. Lebedeva — Dr. Sc. (Chemistry), Head of Department.

Статья поступила в редакцию 27.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 27.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.