

Научная статья
УДК 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕРИЙ-ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Екатерина Евгеньевна Мигулина¹, Ольга Владимировна Кокошкина², Ольга Евгеньевна Лебедева³

¹⁻³Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Белгород

¹migulinaek@yandex.ru

²nestroynaya91@gmail.com

³olebedeva@bsuedu.ru

Аннотация

Методом соосаждения при переменном pH синтезированы четырехметаллические слоистые двойные гидроксиды состава ZnAlCeTi с различным содержанием титана. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучен фазовый состав и морфология частиц образцов. Выполнена оценка фотокаталитических и сорбционных свойств синтезированных соединений.

Ключевые слова:

слоистые двойные гидроксиды, титан, церий, синтез, фотокаталитические свойства

Для цитирования:

Мигулина Е. Е., Кокошкина О. В., Лебедева О. Е. Синтез и изучение физико-химических свойств церий-титан содержащих слоистых двойных гидроксидов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 85–89. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015.

Original article

SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CERIUM AND TITANIUM CONTAINING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Ekaterina E. Migulina¹, Olga V. Kokoshkina², Olga E. Lebedeva³

¹⁻³Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod State National Research University», Russia, Belgorod

¹migulinaek@yandex.ru

²nestroynaya91@gmail.com

³olebedeva@bsuedu.ru

Abstract

Four-metal layered double hydroxides of ZnAlCeTi composition with different titanium content were synthesized by the method of coprecipitation at variable pH. The phase composition and morphology of sample particles were studied by X-ray phase analysis and transmission electron microscopy. The photocatalytic and sorption properties of the synthesized compounds were assessed.

Keywords:

layered double hydroxides, titanium, cerium, synthesis, photocatalytic properties

For citation:

Migulina E. E., Kokoshkina O. V., Lebedeva O. E. Synthesis and study of physico-chemical properties of cerium-titanium containing layered double hydroxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 85–89. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой класс неорганических соединений, обладающих слоистой структурой. Главным представителем данного класса соединений является гидроталькит с формулой $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Структура таких соединений состоит из бруситоподобных слоев, положительно заряженных за счет частичного замещения двухвалентного магния на трехвалентный алюминий, и межслоевых анионов, компенсирующих положительный заряд. Катионы октаэдрически координированы гидроксильными группами. СДГ являются редким случаем анионных обменников [1].

Уникальной особенностью СДГ является их слоистая структура и регулируемый состав. Данная особенность обеспечивает возможность варьирования катионного и анионного состава в широких пределах, что обуславливает универсальность применения этих материалов в различных областях, включая гетерогенный катализ, сорбционные технологии, разработку систем контролируемой доставки фармацевтических препаратов и создание функциональных нанокompозитных материалов. В настоящее время СДГ нашли свое применение в качестве сорбентов [2], катализаторов [3], прекурсоров катализаторов [4], обкладок суперконденсаторов [5] и т. д.

Целью работы являлся синтез новых слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре катионы цинка, алюминия, церия и титана.

Экспериментальная часть

В качестве источников катионов использовали следующие соединения: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , а в качестве осадителя — раствор NaOH . Синтез трехметаллических и четырехметаллических СДГ осуществляли методом соосаждения при переменном pH. Для этого к раствору солей постепенно при энергичном перемешивании прибавляли раствор-осадитель. Скорость прикапывания составляла 2 мл/мин, а скорость перемешивания — 500 об/мин. Полученную суспензию подвергали «старению» под маточным раствором в сушильном шкафу при 98 °C в течение 48 ч. Далее образец промывали от остаточных ионов, а после высушивали.

Оценку физико-химических характеристик синтезированных материалов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Также изучали сорбционные и фотокаталитические свойства СДГ. Адсорбцию метилового оранжевого проводили из водного раствора в статических условиях. Фотокаталитическую активность оценивали в фотолизной камере в водных растворах реактивного голубого при облучении их ртутной лампой в присутствии СДГ.

Обсуждение результатов

В ходе работы было изучено влияние катионного состава на формирование кристаллической структуры гидроталькита. Полученные порошковые рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов СДГ представлены на рис. 1.

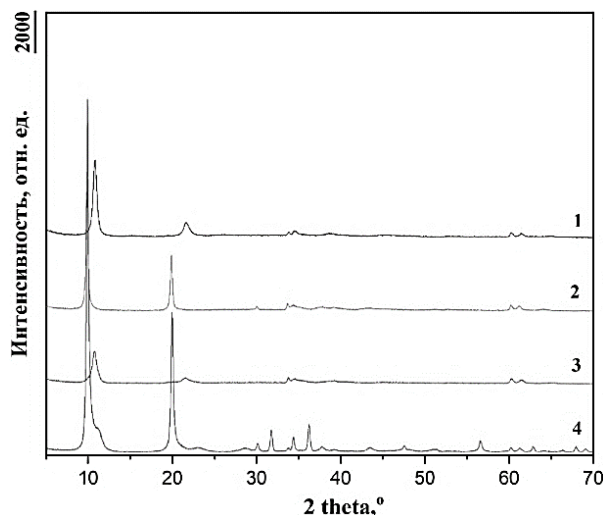


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы СДГ, синтезированных методом соосаждения:
1 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ti}$; 2 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}/\text{Ti}_{0.5}$; 3 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}/\text{Ti}_1$; 4 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}$

На представленных дифрактограммах (рис. 1) отражены структурные изменения в СДГ при варьировании состава, в частности, при введении в цинк-алюминиевый образец трехзарядных катионов церия и четырехзарядных катионов титана. Видно, что трехметаллический титансодержащий образец СДГ

фазово чистый, тогда как в церийсодержащем образце достаточно много посторонней фазы — оксида церия (IV). Интересно, что при совместном присутствии титана и церия сторонняя фаза практически отсутствует. Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм показал, что образцы Zn/Al/Ce/Ti-СДГ характеризуются фазовой чистотой по сравнению с образцом Zn/Al/Ce. Возможно, отсутствие катионов титана может приводить к иному распределению катионов церия в структуре гидроталькита и одновременно способствовать образованию оксида церия CeO_2 . Наблюдаемый эффект не зависит от содержания титана в образцах. Однако отмечено, что с увеличением содержания катионов титана падают интенсивности рефлексов, что предположительно может быть связано со снижением кристалличности образца или со снижением упорядоченности металл-гидроксидных слоев.

По результатам РФА рассчитаны параметры кристаллической решетки синтезированных СДГ (табл.). Наблюдается незакономерное изменение параметра c , отвечающего расстоянию между металл-гидроксидными слоями. Параметр a сохраняется для всех синтезированных материалов и соответствует значению параметра a для гидроталькита.

Таблица

Параметры кристаллической решетки СДГ различного состава

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³	d , нм
Zn/Al/Ti	3,07	24,5761	200,7	10,98
Zn/Al/Ce _{0,25} /Ti _{0,5}	3,07	26,9124	220,3	25,89
Zn/Al/Ce _{0,25} /Ti ₁	3,07	24,7129	201,8	8,17
Zn/Al/Ce _{0,25}	3,07	26,6963	218,3	21,66

Распределение катионов металлов в образцах изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты представлены на рис. 2 на примере четырехметаллического образца.

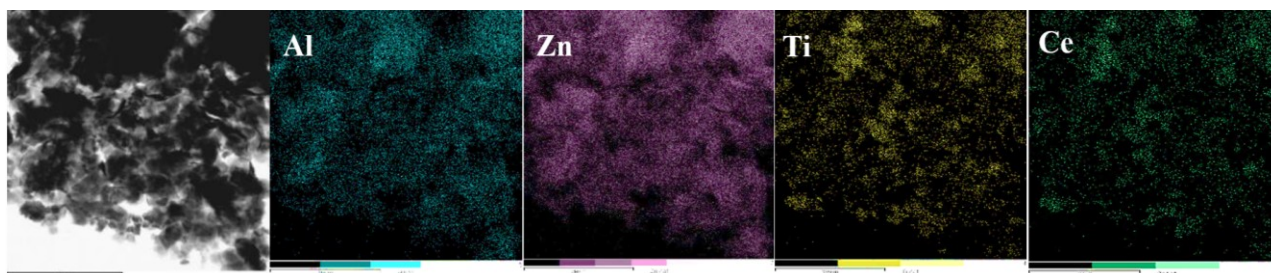


Рис. 2. Карта распределения катионов металлов в образце Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}

Элементное картирование подтверждает равномерное распределение основных катионов структуры СДГ — алюминия и цинка. Титан и церий распределены по всей площади, с некоторыми зонами повышенного содержания, что указывает на их возможную локализацию в виде отдельных включений или поверхностных комплексов.

Фотокаталитическую активность СДГ изучали по отношению к красителю Reactive Blue 4 (реактивный голубой). Полученные кинетические кривые фотодеструкции красителя представлены на рис. 3.

Результаты исследований свидетельствуют о влиянии СДГ на процесс фотодеградации красителя реактивный голубой. В контрольных опытах без синтезированных материалов концентрация красителя оставалась практически неизменной в течение всего периода облучения. В то же время в присутствии СДГ наблюдалось значительное увеличение степени разложения красителя, что подтверждает каталитическую активность исследуемых образцов. Однако стоит отметить, что присутствие катионов церия в составе материалов приводит к некоторому замедлению процесса разложения красителя по сравнению с экспериментом в присутствии цинк-алюминий-титанового образца. Это может быть связано с участием $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ пар в поглощении активных радикалов и подавлении фотоокислительных реакций. Степень деструкции спустя 80 мин для Zn/Al/Ce/Ti-СДГ составила 65 %.

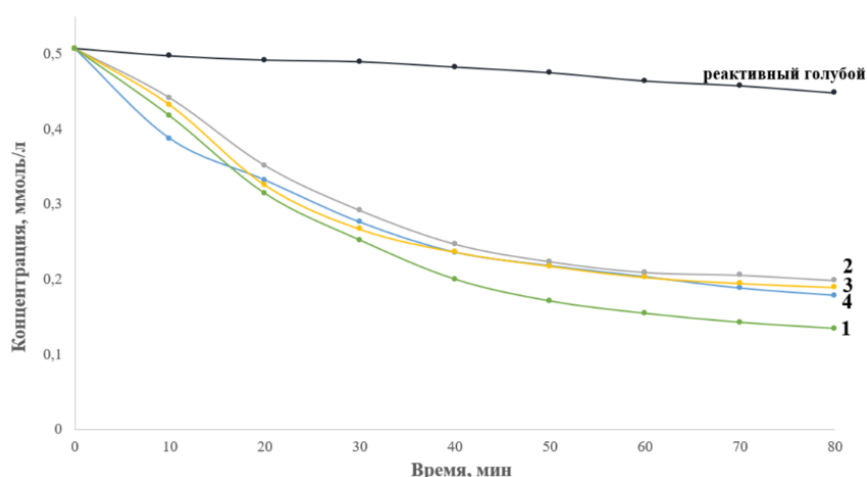


Рис. 3. Кинетические кривые фотодеструкции красителя реактивный голубой в присутствии СДГ:
1 — Zn/Al/Ti; 2 — Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}; 3 — Zn/Al/Ce/Ti₁; 4 — Zn/Al/Ce

Сорбционные свойства полученных материалов изучали по отношению к красителю метиловый оранжевый. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянной температуре 25 °С. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 4.

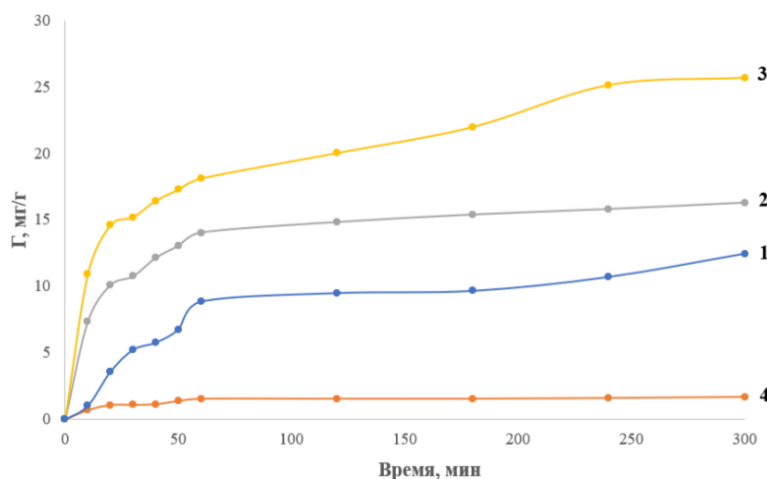


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции метилового оранжевого образцами СДГ:
1 — Zn/Al/Ti; 2 — Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}; 3 — Zn/Al/Ce/Ti₁; 4 — Zn/Al/Ce

Кинетика сорбции хорошо описывается уравнением псевдовторого порядка. Изотермы адсорбции адекватно аппроксимируются уравнением Фрейндлиха. Анализ графиков позволяет предположить, что поверхность сорбента является неоднородной. Возможно также, что при повышении концентрации адсорбата происходит переориентация молекулы метилового оранжевого, о чем свидетельствует перегиб на кривых. Обращает на себя внимание значительное различие в величине адсорбции для церийсодержащего образца и образцов, имеющих титан в своем составе.

Выводы

Таким образом, удалось синтезировать слоистые двойные гидроксиды нового состава, содержащие в структуре четыре катиона: Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} . Рост содержания катионов титана увеличило сорбционную емкость Zn/Al/Ce-СДГ. Введение катионов церия привело к проявлению фотопротекторных свойств.

Список источников

1. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексонами / Г. Н. Пшинко [и др.] // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 512–515.
2. Korenkova L. N., Hagarova I., Matus P. Layered Double Hydroxides as Next-Generation Adsorbents for the Removal of Selenium from Water // Applied Sciences. 2024. Vol. 14. P. 8513–8520.
3. Мацюсь М. Ю., Кешин А. В., Жилинский В. В. Изучение коррозионного поведения покрытий на основе слоистых двойных гидроксидов // Инновационные материалы и технологии: мат-лы докл. Междунар. науч.-технич. конф. молодых ученых. Минск. 2019. С. 81–84.
4. Слоистые двойные гидроксиды магния, кобальта и железа со структурой гидроталькита — перспективные прекурсоры катализаторов синтеза Фишера–Тропша / И. Г. Рыльцова [и др.] // Полифункциональные химические материалы и технологии: мат-лы Междунар. науч. конф.; под ред. Ю. Г. Слижов. Томск. 2019. С. 65–66.
5. Layered Double Hydroxide-Based Gas Sensors for VOC Detection at Room Temperature / L. Vigna [et al.] // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 20205–20217.

References

1. Pshinko G. N., Kosorukov A. A., Puzynaya L. N., Kobets S. A. Izvlechenie U(VI) iz vodnyh sred sloistymi dvojnymi gidroksidami Zn i Al, interkalirovannymi kompleksionami [Recovery of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxides of Zn and Al, intercalated with complexones]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2013, Vol. 55, No. 6, pp. 512–515 (In Russ).
2. Korenkova L. N., Hagarova I., Matus P. Layered Double Hydroxides as Next-Generation Adsorbents for the Removal of Selenium from Water. *Applied Sciences*, 2024, Vol. 14, pp. 8513–8520.
3. Macius M. Y., Keshin A. V., Zhilinskiy V. V. Izuchenie korrozionnogo povedeniya pokrytij na osnove sloistyh dvojnih gidroksidov [Study of the corrosion behavior of coatings based on layered double hydroxides]. *Innovacionnye materialy i tekhnologii: materialy dokladov Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii molodyh uchenyh* [Innovative materials and technologies: proceedings of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists]. Minsk, 2019, pp. 81–84 (In Russ).
4. Ryltsova I. G., Lebedeva O. E., Roessner F., Einemann M. Sloistye dvojnye gidroksidy magniya, kobal'ta i zheleza so strukturoj gidrotal'kita – perspektivnye prekursory katalizatorov sinteza Fishera-Tropsha [Layered double hydroxides of magnesium, cobalt and iron with a hydrotalcite structure as prospective precursors of fischer-tropsch catalysts]. *Polifunkcional'nye himicheskie materialy i tekhnologii: materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii* [Multifunctional chemical materials and technologies: proceedings of the International Scientific Conference]. Tomsk, 2019, pp. 65–66 (In Russ).
5. Vigna L., Nigro A., Verna A., Ferrari I. V., Marasso S. L., Bocchini S., Fontana M., Chiodoni A., Pirri F., Cocuzza M. Layered Double Hydroxide-Based Gas Sensors for VOC Detection at Room Temperature. *ACS Omega*, 2021, Vol. 6, pp. 20205–20217.

Информация об авторах

Е. Е. Мигулина — студент кафедры общей химии;

О. В. Кокошкина — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей химии;

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

Information about the authors

E. E. Migulina — student;

O. V. Kokoshkina — PhD (Chemistry), senior lecturer;

O. E. Lebedeva — Dr. Sc. (Chemistry), head of department.

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.