



(51) МПК
C01G 53/04 (2006.01)
C01F 7/34 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01B 13/36 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 53/04 (2023.02); *C01F 7/34* (2023.02); *C01F 17/00* (2023.02); *C01B 13/363* (2023.02); *B01J 21/02* (2023.02); *B01J 23/10* (2023.02); *B01J 23/755* (2023.02); *B01J 23/83* (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022125054, 23.09.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.09.2022Дата регистрации:
04.07.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.09.2022

(45) Опубликовано: 04.07.2023 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Головин Сергей Николаевич (RU),
Япрынцев Максим Николаевич (RU),
Лебедева Ольга Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

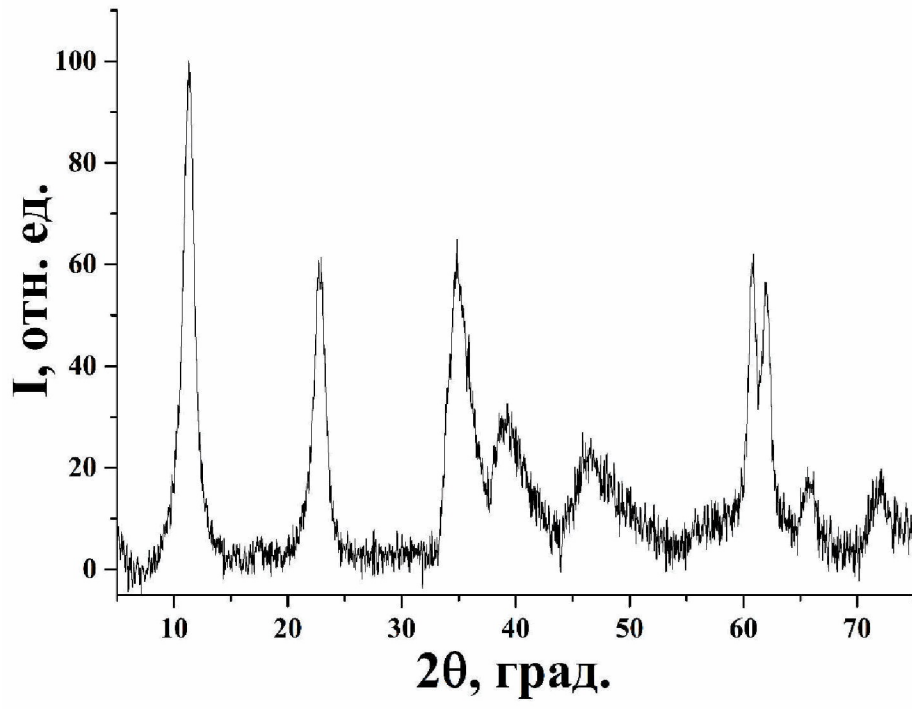
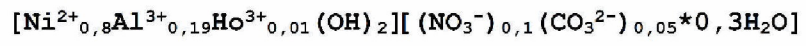
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 1715365 A, 04.01.2006. RU 2540402
C1, 10.02.2015. US 2010/0233286 A1, 16.09.2010.
US 2013/0313476 A1, 28.11.2013. US 2017/0107116
A1, 20.04.2017. US 2020/0377388 A1, 03.12.2020.

(54) Слоистый двойной гидроксид со структурой гидроталькита состава Ni/AlNo

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано при изготовлении катализаторов фоторазложения органических основных красителей. Слоистый двойной гидроксид (СДГ) со структурой гидроталькита имеет общую формулу $[Ni^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_{(x-y)}Ho^{3+y}(OH)_2]^{*+} [(A^{n-})_{z/n} \cdot mH_2O]^{*-}$, где в качестве трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы алюминия и гольмия, в качестве анионов A^{n-} он содержит NO_3^-

и/или CO_3^{2-} , при этом $y=0,01$, $x=0,2$, $n=1$ или 2 , а m - порядка $0,3$. Данное соединение получено гидротермальной обработкой реакционной смеси, содержащей соли указанных металлов и осаждающий агент, с последующим центрифугированием, промывкой осадка и его сушкой на воздухе. СДГ содержит в составе бруситоподобных слоев катионы гольмия в степени окисления +3 и характеризуется однофазностью и хорошей окристаллизованностью. 3 ил.



Фиг.1

RU 2799181 C1

RU 2799181 C1



(51) Int. Cl.
C01G 53/04 (2006.01)
C01F 7/34 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01B 13/36 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01G 53/04 (2023.02); *C01F 7/34* (2023.02); *C01F 17/00* (2023.02); *C01B 13/363* (2023.02); *B01J 21/02* (2023.02); *B01J 23/10* (2023.02); *B01J 23/755* (2023.02); *B01J 23/83* (2023.02)

(21)(22) Application: **2022125054, 23.09.2022**(24) Effective date for property rights:
23.09.2022Registration date:
04.07.2023

Priority:

(22) Date of filing: **23.09.2022**(45) Date of publication: **04.07.2023** Bull. № 19

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
 Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Golovin Sergej Nikolaevich (RU),
 Yapryntsev Maksim Nikolaevich (RU),
 Lebedeva Olga Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
 natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
 "BelGU") (RU)**

(54) LAYERED DOUBLE HYDROXIDE WITH Ni/AlHo HYDROTALCITE STRUCTURE

(57) Abstract:

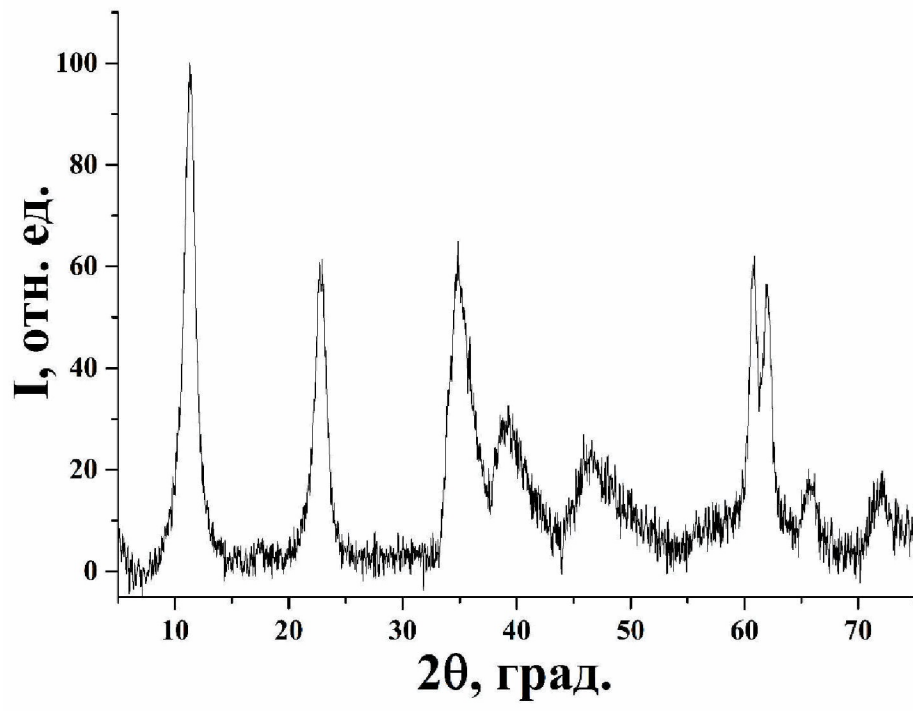
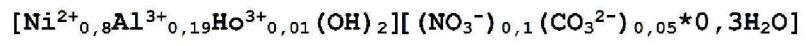
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the manufacture of photodecomposition catalysts for basic organic dyes. A layered double hydroxide (LDH) with a hydrotalcite structure has the general form $[Ni^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_{(x-y)}Ho^{3+y}(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, where aluminum and holmium cations simultaneously act as three-charged metal cations, and it contains NO_3^- and/or CO_3^{2-} as anions A^{n-} whereas $y=0.01$, $x=0.2$, $n=1$

or 2, and m is about 0.3. This compound was obtained by hydrothermal treatment of a reaction mixture comprising salts of the indicated metals and a precipitating agent, followed by centrifugation, washing of the precipitate, and drying it in air. LDH comprises holmium cations in the oxidation state +3 in the composition of brucite-like layers and is characterized by a single-phase structure and good crystallinity.

EFFECT: improved manufacturability.

1 cl, 3 dwg



Фиг.1

RU 2799181 C1

RU 2799181 C1

Изобретение относится к области химии, в частности к синтетическим слоистым двойным гидроксидам (далее СДГ) со структурой гидроталькита, содержащим катионы переходных металлов и катионы лантаноидов, с общей формулой $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x$

5 $(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве трехзарядного металла выступают одновременно никель и гольмий $\text{Al}_{x-y}\text{Ho}_y$ причем $y = 0,01$, $x = 0,2$.

Из литературных данных известно, что катионный и анионный состав в формуле $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где Me^{2+} и Me^{3+} - катионы металлов двух- и
10 трехзарядные, соответственно, A^{n-} неорганический или органический анион, может меняться в широких пределах. В качестве Me^{2+} могут выступать: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , в качестве Me^{3+} - Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} . В межслоевое пространство как при синтезе, так и после ионного обмена могут быть введены
15 следующие неорганические анионы: OH^- , NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ и т.д., а также ряд органических, например анионы поверхностно-активных веществ с различной длиной углеводородного радикала, анионы карбоновых кислот, аминокислот, комплексные анионы и т.д. В последние
20 годы ведется активная работа по получению слоистых двойных гидроксидов, содержащих катионы лантанидов, главным образом Ce^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Из уровня техники известен слоистый двойной гидроксид со структурой гидроталькита, описанный в CN 1715365 (кл. C09K 11/77, 2006), включающий катионы
25 Ni^{2+} , Al^{3+} и редкоземельный элемент Ho, а также анионы NO_3^- . Гольмий в указанном соединении входит в состав комплексного аниона, обладающего отрицательным зарядом и расположенного в межслоевом пространстве слоистого двойного гидроксида. В патенте перечислены несколько органических лигандов (этилендиаминтетрауксусная кислота и др.), которые могут образовать указанный комплексный анион. Анионы
30 являются лабильным, переменным компонентом гидроталькитоподобных соединений, легко подвергаются обмену.

Однако из уровня техники не известен синтетический слоистый двойной гидроксид (СДГ) со структурой гидроталькита, содержащий в качестве Me^{3+} катионы гольмия
35 Ho^{3+} .

Гольмий - это сравнительно мягкий, ковкий и пластичный редкоземельный металл серебристо-белого цвета. Не радиоактивен. Является парамагнетиком.

Содержится в таких минералах как монацит и гадолинит и обычно извлекается из монацита с использованием методов ионного обмена. Гольмий обладает самой высокой магнитной проницаемостью среди всех элементов и поэтому используется для полюсов
40 самых сильных статических магнитов.

Задача настоящего изобретения состоит в расширении ряда уже известных синтетических гидроталькитоподобных соединений с общей формулой $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x$
45 $(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы алюминия и гольмия.

Техническим результатом является получение нового никель-алюминий-гольмиевого синтетического гидроталькитоподобного материала, содержащего в составе

бруситоподобных слоев катионы Ho^{+3} и характеризующихся однофазностью и хорошей окристаллизованностью.

Для решения поставленной задачи предложено изобретение, включающее соединение
 5 общей формулы $[\text{Ni}^{2+}_{(1-x)} \text{Al}^{3+}_{(x-y)} \text{Ho}^{3+}_y (\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве
 трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы никеля и гольмия
 $\text{Al}_{x-y}\text{Ho}_y$ причем $y = 0,01$, $x = 0,2$. В качестве анионов A^{n-} выступают нитрат-анионы
 NO_3^- , весьма вероятно присутствие карбонат-анионов CO_3^{2-} . Количество
 10 кристаллизационной воды в образце приблизительно оценивается $m \approx 0,3$.

Введение в состав СДГ трехзарядного катиона гольмия позволило получить новое соединение, отличающееся однофазностью структуры и хорошей окристаллизованностью.

Графические материалы

15 Фиг. 1. Рентгеновская дифрактограмма гольмий-содержащего образца никель-алюминиевого слоистого двойного гидроксида со структурой гидроталькита. Рентгеновский спектр получен с применением рентгеновского дифрактометра SmartLab (Rigaku).

20 Фиг. 2. EDX-спектр гольмийсодержащего образца никель-алюминиевого слоистого двойного гидроксида со структурой гидроталькита. Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 FE-SEM (FEI).

Фиг. 3. График «Сравнение каталитической активности СДГ катионного состава Ni/Al и Ni/AlHo в реакции фотодеструкции красителя бриллиантового зеленого».

Однофазность структуры подтверждена методом РФА: полученная дифрактограмма
 25 однозначно свидетельствует о наличии единственной кристаллической фазы (Фиг. 1). Узкие интенсивные пики на дифрактограмме свидетельствуют о хорошей окристаллизованности образца. Определены параметры кристаллической решетки a и c , соответственно равные 3,1 и 23,4 Å. Присутствие в образце СДГ гольмия подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Фиг.
 30 2).

Синтез гидроталькитоподобного соединения с общей формулой $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ был осуществлен методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. В качестве исходных реагентов использовались: нитрат
 35 никеля (II) гексагидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрат алюминия нонагидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрат гольмия гексагидрат $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осаждающий агент - гидроксид калия КОН. Навеску солей растворяли в дистиллированной воде. После полного растворения при постоянном перемешивании в реакционную смесь вносили раствор осаждающего
 40 агента. Полученную смесь доводили до 50 см³ дистиллированной водой и переносили в камеру реактора объемом 55 мл, которую затем герметизировали. Гидротермальная обработка протекала при температуре 120°C в течение 6 часов, после чего еще в течение суток смесь оставалась в камере реактора. После охлаждения реактора полученный порошкообразный материал отделяли от маточного раствора путем центрифугирования,
 45 затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (после извлечения $\text{pH} \approx 10$), после чего высушивали на воздухе. В качестве лабораторного реактора использовали автоклав Parker autoclave Engineers.

Исследование свойств полученного соединения с общей формулой $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x$

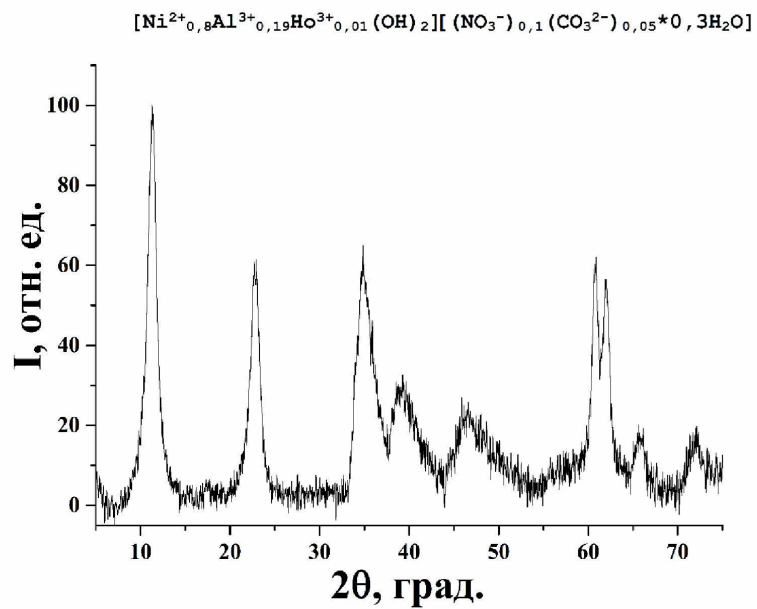
$(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы алюминия и гольмия $\text{Al}_{x-y}\text{Ho}_y$, показало, что это соединение потенциально может быть использовано в качестве катализатора фоторазложения органических основных красителей. Так, в его присутствие фотокаталитическое разложение красителя бриллиантового зеленого происходит быстрее в сравнении с использованием слоистого двойного гидроксида, не содержащим гольмий (Фиг. 3).

Таким образом, приведенные примеры доказывают, что поставленная задача по расширению ряда синтетических гидроталькитоподобных соединений с общей формулой $[\text{Ni}^{2+}_{1-x} \text{Me}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы алюминия и гольмия $\text{Al}_{x-y}\text{Ho}_y$, причем $y \approx 0,01$, $x \approx 0,2$, характеризующегося однофазностью и хорошей окристаллизованностью, решена.

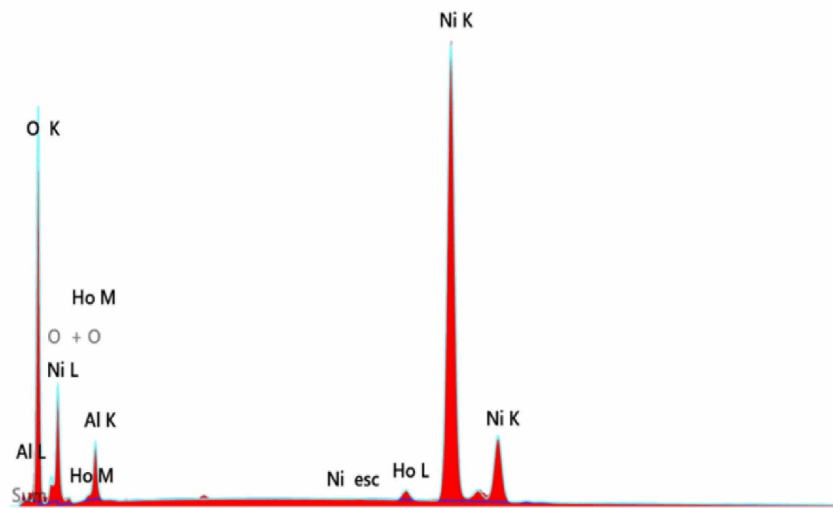
(57) Формула изобретения

Слоистый двойной гидроксид со структурой гидроталькита, включающий катионы Ni^{2+} , Al^{3+} и редкоземельный элемент Ho, отличающийся тем, что он имеет общую формулу $[\text{Ni}^{2+}_{(1-x)} \text{Al}^{3+}_{(x-y)} \text{Ho}^{3+}_y (\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где в качестве трехзарядных катионов металла выступают одновременно катионы алюминия и гольмия, в качестве анионов A^{n-} он содержит NO_3^- и/или CO_3^{2-} , при этом $y=0,01$, $x=0,2$, $n=1$ или 2, а m - порядка 0,3.

1

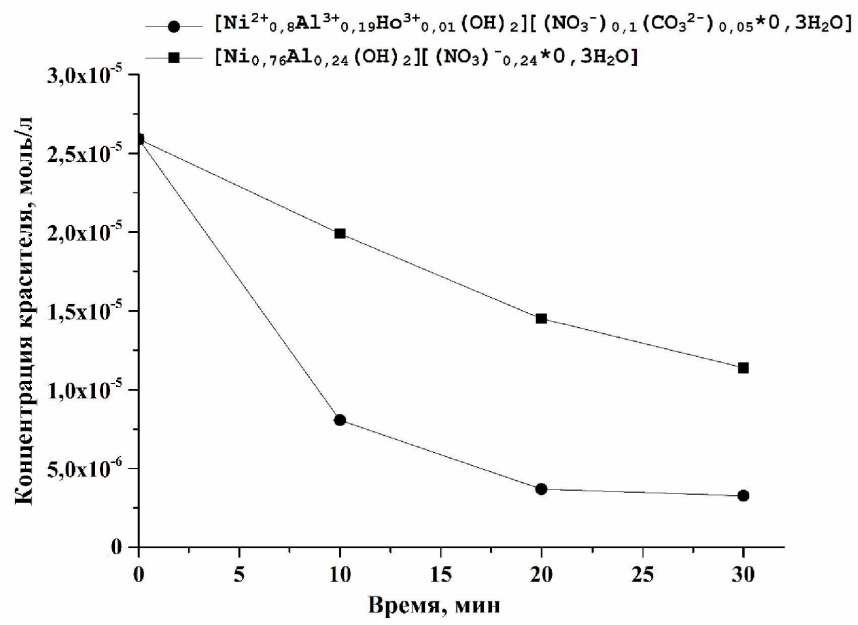


Фиг.1



Фиг.2

2



Фиг. 3