



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 51/00 (2025.01); C01G 15/00 (2025.01); C01B 13/36 (2025.01)

(21)(22) Заявка: 2024120410, 19.07.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.07.2024

Дата регистрации:
07.04.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.07.2024

(45) Опубликовано: 07.04.2025 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

308015, г.Белгород, ул. Победы, 85, НИУ
"БелГУ", Токтарева Татьяна Михайловна

(72) Автор(ы):

Селиверстов Евгений Сергеевич (RU),
Писаренко Александра Сергеевна (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: ZHANG H. et al. Regulating the
crystal structure of layered double hydroxide-
derived Co-In catalysts for highly selective CO2
hydrogenation to methanol, Chemical
Engineering Journal, 2023, v. 452, p. 139144. RU
2361814 C1, 20.07.2009. RU 2330812 C1,
10.08.2008. WO 2015195510 A1, 23.12.2015. EP
874686 B2, 14.09.2005. US 20050238569 A1,
27.10.2005.

(54) Способ получения кобальт-индиевого слоистого двойного гидроксида

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению соединения формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которое может быть использовано в качестве неорганического аналога природного фермента пероксидазы в ферментативном катализе в химической, фармацевтической, текстильной и сельскохозяйственной промышленности. Способ получения кобальт-индиевого слоистого двойного гидроксида включает механохимический синтез с последующей гидротермальной обработкой. На этапе механохимического синтеза смешивают кобальта (II) нитрат гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, индия (III) 4,5-гидрат $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия и гидроксид натрия, перетирают до получения вязкой однородной пасты, которую смывают дистиллированной водой во

фторопластовый стакан сосуда для гидротермального синтеза из нержавеющей стали. Выдерживают в сухожаровом шкафу при температуре 98°C. По истечении суток в реакционную смесь вносят 0,1 М раствор Na_2CO_3 из расчета 2 части на 1 часть реакционной смеси и выдерживают в сухожаровом шкафу двое суток при температуре 98°C. После чего смесь выдерживают в остывающем сосуде в течение суток. Затем полученный порошкообразный материал отделяют от маточного раствора путем центрифугирования, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивают при температуре 50°C в термостате в течение двух суток. Изобретение позволяет получить без использования ацетона синтетический гидроталькитоподобный материал,

характеризующийся однофазностью и хорошей окристаллизованностью. 2 ил., 1 пр.

R U 2 8 3 7 8 6 9 C 1

R U 2 8 3 7 8 6 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 51/00 (2025.01); C01G 15/00 (2025.01); C01B 13/36 (2025.01)(21)(22) Application: **2024120410, 19.07.2024**(24) Effective date for property rights:
19.07.2024Registration date:
07.04.2025

Priority:

(22) Date of filing: **19.07.2024**(45) Date of publication: **07.04.2025** Bull. № 10

Mail address:

**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",
Toktareva Tatyana Mikhajlovna**

(72) Inventor(s):

**Seliverstov Evgenii Sergeevich (RU),
Pisarenko Aleksandra Sergeevna (RU),
Lebedeva Olga Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING COBALT-INDIUM LAYERED DOUBLE HYDROXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of a compound of formula $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which can be used as an inorganic analogue of a natural peroxidase enzyme in enzymatic catalysis in chemical, pharmaceutical, textile and agricultural industries. Method of producing cobalt-indium layered double hydroxide involves mechanochemical synthesis followed by hydrothermal treatment. At the stage of mechanochemical synthesis mixed are cobalt (II) nitrate hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, indium (III) 4,5-hydrate $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, sodium carbonate and sodium hydroxide, ground to obtain a viscous homogeneous paste, which is washed with distilled water into a

fluoroplastic cup of a stainless steel hydrothermal synthesis vessel. Maintained in a dry-heat oven at temperature of 98 °C. At the end of the day, 0.1 M Na_2CO_3 solution is added to the reaction mixture at 2 parts per 1 part of the reaction mixture and kept in a dry-heat oven for two days at temperature of 98 °C. Mixture is then held in a cooling vessel for a day. Obtained powder material is then separated from the mother solution by centrifugation, washed with distilled water until the medium is neutral and dried at temperature of 50 °C in a thermostat for two days.

EFFECT: invention enables to obtain, without using acetone, a synthetic hydrotalcite-like material characterized by single-phase and good crystallisation.

1 cl, 2 dwg, 1 ex

Изобретение относится к области химии, в частности к способам получения синтетических слоистых двойных гидроксидов (далее СДГ) со структурой гидроталькита, содержащих катионы переходных металлов и катионы постпереходных металлов формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Из литературных данных известно, что наиболее распространённым методом получения СДГ является соосаждение, включающее докапывание растворённых солей металлов к раствору щёлочи или наоборот, при постоянном либо переменном pH с последующим длительным старением и промывкой образовавшегося осадка. Несмотря на простоту и хорошую воспроизводимость, к недостаткам данного метода относится потребление значительных количеств дистиллированной воды. Этот же недостаток характерен и для других жидкофазных методов: метода индуцированного гидролиза, когда происходит реакция между оксидом двухвалентного металла и раствором соли трёхвалентного металла, золь-гель метода, гидротермального метода осаждения при термическом гидролизе мочевины, и при топохимическом синтезе, когда часть катионов бруситоподобного гидроксида окисляется до трёхвалентного состояния.

Известен способ получения кобальт-индиевого слоистого двойного гидроксида путём соосаждения, согласно которому 50 мл смешанного раствора 0,1 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ добавляли по каплям в 50 мл 0,2 М раствора Na_2CO_3 при быстром перемешивании. pH раствора поддерживали на уровне 10 путем добавления 4,0 М раствора NaOH во время зародышеобразования. После выдерживания при перемешивании в течение 16 часов смешанный раствор фильтровали и промывали дистиллированной водой до тех пор, пока pH не стал близок к 7. Затем фильтровальный осадок повторно диспергировали в 100 мл ацетона и непрерывно перемешивали в течение примерно 2 часов, после чего фильтровали, тщательно промывали ацетоном и сушили в течение ночи при 80°C . (Zhang H. et al. Regulating the crystal structure of layered double hydroxide-derived Co-In catalysts for highly selective CO_2 hydrogenation to methanol // Chemical Engineering Journal. - 2023. - V. 452. - p. 139144).

Недостатком данного метода являются использование ацетона при промывке.

Однако из уровня техники неизвестно механохимическое получение синтетического слоистого двойного гидроксида (СДГ) со структурой гидроталькита с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Перспективным и развивающимся методом синтеза СДГ является механохимический, в процессе которого происходит твердофазная реакция между исходными реагентами при механическом на них воздействии, которое осуществляется либо вручную, либо в планетарной мельнице.

Механохимический подход позволяет отказаться от использования ацетона, что улучшает условия труда.

Задача настоящего изобретения состоит в расширении ряда уже известных способов синтеза синтетических гидроталькитоподобных соединений.

Техническим результатом является решение поставленной задачи по созданию механохимического способа получения кобальт-алюминиевого синтетического гидроталькитоподобного материала с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, характеризующегося однофазностью и хорошей окристаллизованностью, обеспечивающего отказ от использования ацетона.

Для решения поставленной задачи предложено изобретение, включающее механохимический метод синтеза соединения формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Графические материалы:

Фиг. 1. Рентгеновская дифрактограмма кобальт-индиевого слоистого двойного гидроксида со структурой гидроталькита формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученного заявленным способ механохимического синтеза. Рентгеновский спектр получен с применением рентгеновского дифрактометра SmartLab (Rigaku).

Фиг. 2. График «Пероксидазоподобная активность полученного механохимическим путём СДГ катионного состава Co/In ». Спектр получен с применением УФ-спектрометра SPECORD-210 Plus (Analytik Jena).

Предложенный синтез гидроталькитоподобного соединения с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осуществляют методом механохимического синтеза с последующей гидротермальной обработкой. В качестве исходных реагентов используют кобальта (II) нитрат гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, индия (III) 4,5-гидрат $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия и гидроксид натрия, взятых в следующем соотношении: 7,275: 3,25: 13,1: 1 соответственно. При этом сначала в агатовой ступке агатовым пестиком вручную до получения однородного порошка перетирают смесь кобальта (II) нитрат гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и индия (III) 4,5-гидрат $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, затем вносят карбонат натрия и в качестве осаждающего агента - гидроксид натрия, и перетирают до получения вязкой однородной пасты. Пасту смывают дистиллированной водой в фторопластовый стакан сосуда для гидротермального синтеза из нержавеющей стали. Сосуд заворачивают, и оставляют в сушильном шкафу на сутки при температуре 98°C . По истечении суток сосуд вынимают, и в реакционную смесь вносят 0,1 М раствор Na_2CO_3 из расчета 2 части на 1 часть реакционной смеси и выдерживают в сушильном шкафу двое суток при температуре 98°C . Шкаф выключают, и ещё сутки смесь выдерживают в остывающем сосуде, после чего полученный порошкообразный материал отделяют от маточного раствора путем центрифугирования, затем промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивают при температуре 50°C в термостате в течение двух суток.

Конкретный пример осуществления изобретения

Синтез гидроталькитоподобного соединения с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был осуществлён методом механохимического синтеза с последующей гидротермальной обработкой. В качестве исходных реагентов использовали: 1,455 грамм кобальта (II) нитрата гексагидрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,65 грамм индия (III) 4,5-гидрата $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Навеску солей смешивали в агатовой ступке и перетирали агатовым пестиком вручную в течение пяти минут. После получения однородного порошка в него вносили 2,65 грамм карбоната натрия Na_2CO_3 и 0,2 грамма гидроксида натрия NaOH , и перетирали в течение пятнадцати минут до получения вязкой однородной пасты. Пасту смывали в фторопластовый стакан сосуда для гидротермального синтеза из нержавеющей стали 50 миллилитрами дистиллированной воды. Сосуд заворачивали, и оставляли в сушильном шкафу на сутки при температуре 98°C . По истечении суток в реакционную смесь внесли 0,1 М раствор Na_2CO_3 в количестве 100 мл и выдерживали в сушильном шкафу двое суток при температуре 98°C . Затем ещё сутки смесь выдерживали в выключенном шкафу в остывающем сосуде, после чего полученный порошкообразный материал отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, затем промывали 50 миллилитрами дистиллированной водой до нейтральной реакции промывочных вод и высушивали при температуре 50°C в термостате в течение двух суток. Масса полученного соединения формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сухом виде составила 1,9 грамм.

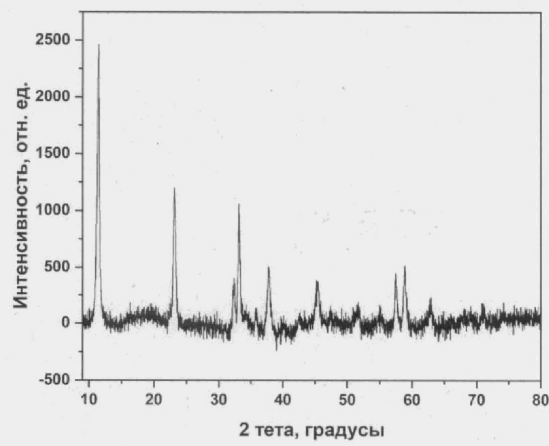
Однофазность структуры полученного механохимическим методом соединения с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ подтверждена методом РФА: полученная дифрактограмма свидетельствует о наличии единственной кристаллической фазы (Фиг. 1). Узкие интенсивные пики на дифрактограмме свидетельствуют о хорошей окристаллизованности образца.

Исследование свойств полученного механохимическим методом соединения с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показало, что это соединение потенциально может быть использовано в качестве неорганического аналога природного фермента пероксидазы в ферментативном катализе в химической, фармацевтической, текстильной и сельскохозяйственной промышленности. Так, в его присутствии бесцветный краситель 3,3',5,5'-тетраметилбензидин, использующийся в стандартной методике оценки пероксидазной активности, меняет цвет на синий, с регистрацией максимума поглощения при длине волны 650 нм, что свидетельствует об его окислении вносимым образцом (Фиг. 2).

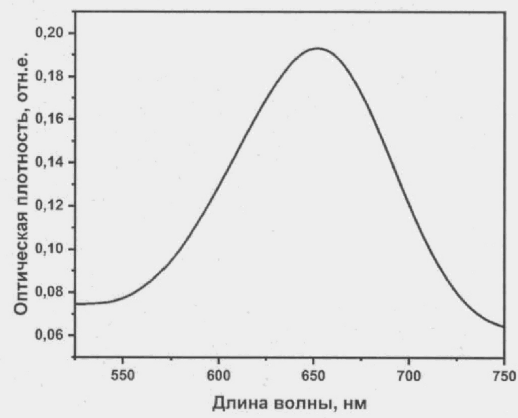
Таким образом, приведённые примеры доказывают, что поставленная задача по созданию способа синтеза синтетического гидроталькитоподобного соединения с формулой $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ решена.

(57) Формула изобретения

Способ получения кобальт-индиевого слоистого двойного гидроксида формулы $[\text{Co}_6\text{In}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, включающий механохимический синтез с последующей гидротермальной обработкой, для чего на этапе механохимического синтеза смешивают кобальта (II) нитрат гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, индия (III) 4,5-гидрат $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия и гидроксид натрия, взятые в следующем соотношении: 7,275:3,25:13,1:1 соответственно, при этом сначала в агатовой ступке агатовым пестиком вручную до получения однородного порошка перетирают смесь кобальта (II) нитрат гексагидрата и индия (III) 4,5-гидрата, затем вносят карбонат натрия и в качестве осаждающего агента - гидроксид натрия и перетирают до получения вязкой однородной пасты, которую затем смывают дистиллированной водой во фторопластовый стакан сосуда для гидротермального синтеза из нержавеющей стали, сосуд завинчивают и оставляют в сушильном шкафу на сутки при температуре 98°C, по истечении суток сосуд вынимают, и в реакционную смесь вносят 0,1 М раствор Na_2CO_3 из расчета 2 части на 1 часть реакционной смеси, и выдерживают в сушильном шкафу двое суток при температуре 98°C, после чего смесь оставляют в выключенном шкафу в остывающем сосуде на сутки, затем полученный порошкообразный материал отделяют от маточного раствора путем центрифугирования, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивают при температуре 50°C в термостате в течение двух суток.



Фиг. 1



Фиг. 2