

Научная статья
УДК 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА ДЛЯ СОРБЦИИ Nd^{3+} И Er^{3+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Артур Сергеевич Вашурин

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия, vashurin@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2239-8753>*

Аннотация

Рассмотрены особенности использования сольвотермического метода и метода смешения при получении материалов на основе соединений кобальта — 2-этилимидазолат или терефталата соответственно. Показана возможность варьирования параметрами получаемых частиц от 0,15 до 1 мкм за счет природы линкера и методики синтеза материала. Для полученных материалов выполнен анализ сорбционных свойств по отношению к Nd^{3+} и Er^{3+} из их водных растворов. Установлено, что сорбция Nd^{3+} выше по сравнению с Er^{3+} , что связано с особенностями механизма данного процесса.

Ключевые слова:

d-металлы, редкоземельные металлы, жидкофазные системы, сорбция, материалы, синтез, свойства

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).

Финансирование:

Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).

Для цитирования:

Вашурин А. С. Синтез функциональных материалов на основе соединений кобальта для сорбции Nd^{3+} и Er^{3+} из водных растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 22–26. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003.

Original article

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON COBALT COMPOUNDS FOR THE SORPTION OF Nd^{3+} AND Er^{3+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Arthur S. Vashurin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia, vashurin@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2239-8753>*

Abstract

The features of using the solvothermal method and the mixing method in the production of materials based on cobalt – 2-ethylimidazolate or terephthalate compounds, respectively, are considered. The possibility of varying the parameters of the obtained particles from 0.15 to 1 μm due to the nature of the linker and the method of material synthesis is shown. The sorption properties with respect to Nd^{3+} and Er^{3+} from their aqueous solutions were analyzed for the obtained materials. It has been found that the sorption of Nd^{3+} is higher than that of Er^{3+} , which is related to the mechanism of this process.

Keywords:

d-metals, rare earth metals, liquid-phase systems, sorption, materials, synthesis, properties

Acknowledgments:

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant agreement № 075-15-2025-584).

Funding:

Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant agreement №075-15-2025-584).

For citation:

Vashurin A. S. Synthesis of Functional Materials Based on Cobalt Compounds for the Sorption of Nd^{3+} and Er^{3+} From Aqueous Solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 22–26. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003.

Введение

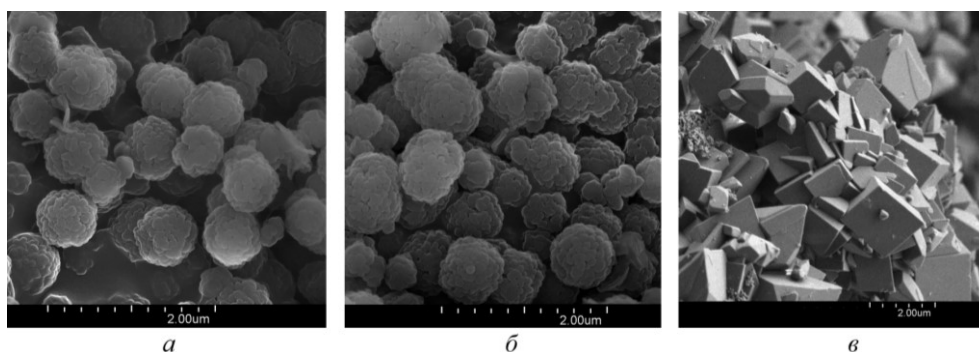
Современные технологии переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы или редкоземельные металлы (РЗЭ), включают в себя различные многостадийные гидро- и пирометаллургические процессы, необходимые для разделения и извлечения целевых металлов [1–4]. В ходе этих химико-технологических процессов, включающих растворные стадии,

неизбежно образуются соединения металлов платиновой группы или РЗЭ, которые идут на вторичную переработку или выводятся из технологического цикла вместе с отходами производства [1–4], при этом доля последних в некоторых случаях может быть достаточно велика. Повышение степени извлечения целевых металлов из обедненного сырья, в том числе техногенного и вторичного, может быть достигнуто за счет использования новых типов экстрагентов и сорбционных систем, например таких, как глубокие эвтектические растворители [5; 6], материалы на основе макрогетероциклических соединений [7–9] или металлоорганических каркасных структур (МОКС) [10–14]. Использование МОКС при создании материалов с заданными физико-химическими свойствами широко изучается в настоящее время [10–14], в том числе и при создании новых типов сорбентов.

Целью данной работы являлся синтез пористых МОКС материалов на основе соединений кобальта и исследование процессов сорбции катионов РЗЭ в водных средах.

Результаты

Ранее в наших работах [15; 16] были показаны особенности использования сольвотермического синтеза и прямого смешения для получения МОКС на основе 2-этилмидазолат кобальта(II), терефталата железа(III) и терефталата кобальта(II). Было установлено (рисунок), что использование метода прямого смешения позволяет получать сферические частицы этилмидазолат кобальта(II), в то время как при сольвотермическом синтезе получаются частицы кубической формы [15; 16]. Данное различие прежде всего связано с влиянием внешних параметров, при которых проводится процесс синтеза материала, а именно температуры и давления. Для терефталатов кобальта и железа одинаковый вид отдельных частиц в виде усеченной с двух сторон призмы обусловлен влиянием органического фрагмента в составе МОКС.



СЭМ-изображения образцов Co-MOF:

a — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:4 (метод смешения); *б* — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:8 (метод смешения);
в — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:4 (сольвотермальный синтез) [15]. Концентрация Co^{2+} составляла 0,2 ммоль

Важным с точки зрения использования подобных материалов в качестве сорбентов является их размер и параметр пористости. Так, используя сольвотермический метод синтеза возможно получать частицы материала на основе 2-этилмидазолат кобальта в диапазоне от 0,5 до 1 мкм. В случае использования в качестве связывающего линкера фрагмента терефталевой кислоты размер частиц варьируется от 0,15–0,25 мкм. В данной серии материалов наиболее перспективными сорбционными параметрами обладает материал $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ в соотношении 1:4. Параметры его удельной поверхности по БЭТ составили порядка $1158 \pm 9,6 \text{ м}^2/\text{г}$ при объеме пор порядка $5,63 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$.

Возможность сорбции полученными МОКС катионов редкоземельных металлов (Nd^{3+} и Er^{3+}) изучена на примере водных растворов соответствующих солей.

Сорбционную емкость (J , ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

Степень извлечения E_d определяли по соотношению:

$$E_d = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{C_0}. \quad (2)$$

Обработка изотерм адсорбции ионов металлов проводилась с использованием модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теории объемного заполнения пор (ТОЗМ) для различных типов пористой структуры адсорбентов. Значения предельных адсорбций и адсорбционных коэффициентов определялись по стандартной методике в линейных координатах соответствующих изотерм. Также были рассчитаны константы Генри, которые в физическом смысле совпадают с термодинамическими коэффициентами распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества. В рамках формальной обработки по величинам адсорбции и определенной предельной адсорбции были определены максимальные степени заполнения поверхности θ . Кроме того, по известным термодинамическим соотношениям определено изменение энергии Гиббса $\Delta_a G^\circ(\theta)$ адсорбции в условиях проведения эксперимента.

Как видно из таблицы, значения E_d , превышающие 30 %, показывают высокую эффективность извлечения катионов из водных растворов при использовании синтезированных МОКС. Изотермы адсорбции для Nd^{3+} и Er^{3+} имеют форму, типичную для Ленгмюровской модели адсорбции. Это проявляется в быстром росте адсорбции на начальном этапе с последующим выходом на плато, что соответствует насыщению поверхности адсорбента. Модель Ленгмюра предполагает наличие ограниченного числа активных центров на поверхности, которые заполняются молекулами адсорбата до достижения максимального значения. Как видно из таблицы, модель Ленгмюра демонстрирует относительно низкие коэффициенты детерминации (R^2), что указывает на ограниченную применимость этой модели для описания сорбционного процесса в рассматриваемых системах.

Параметры адсорбции, полученные с использованием моделей Ленгмюра и ТОЗМ

Ион	E _d	Модель Ленгмюра				Δ _a G°, кДж/моль	Модель ТОЗМ			
		a _m , мг/г	b	θ _{ср}	θ _{max}		n = 3			
							R ²	a _m , мг/г	θ _{ср}	θ _{max}
Nd ³⁺	0,81	0,16760	20,09	0,35	0,60	-7,43	0,9994	0,00263	0,75	0,80
Er ³⁺	0.69	0.01789	67.8	0.69	0.88	-10.45	0.9035	0.00824	0.14	0.21

Примечание. Изучение адсорбционных свойств каркасных структур по отношению к ионам редкоземельных металлов (Nd^{3+} и Er^{3+}) проводили в статических условиях при температуре 298,15 К. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ К. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (для всех солей навеска сорбента составляла 0,1 г) и переменных концентраций. Концентрация солей варьировала от 0,01 до 0,05 моль/л.

Модель ТОЗМ демонстрирует значительно более высокие R^2 , особенно при увеличении порядка модели. Для Nd^{3+} значения R^2 приближаются к 1 при $n = 3$, что свидетельствует о практически полном соответствии экспериментальных данных этой модели. Однако для Er^{3+} качество аппроксимации несколько ниже ($R^2 = 0,9035$ при $n = 3$), что может быть связано с особенностями его взаимодействия с Co-ZIF. Проверка ТОЗМ также осуществлялась при $n = 1$, $n = 2$, при этом высокая степень линеаризации экспериментальных данных не наблюдалась. Данный факт служит дополнительным подтверждением образования цеолитоподобной структуры у материала.

Важным фактором, влияющим на сорбцию, является степень гидратации ионов. Количество молекул воды в первой координационной сфере ионов играет существенную роль в их взаимодействии с поверхностью материала. Например, ион Nd^{3+} , имеющий 9 молекул воды в первой координационной сфере, демонстрирует более высокую сорбционную емкость по сравнению с Er^{3+} , у которого в первой координационной сфере 8 молекул воды. Эти различия в гидратации могут влиять на доступность активных центров сорбента для ионов, что приводит к незначительным отклонениям в тенденции изменения величин предельной адсорбции от теоретически ожидаемых. Максимальная сорбционная емкость (a_m), рассчитанная по модели ТОЗМ, оказалась ниже, чем по модели Ленгмюра.

Выводы

Получены и охарактеризованы металлоорганические каркасные структуры, проявляющие высокую сорбционную эффективность по отношению к катионам редкоземельных элементов, находящихся в водном растворе. Показаны особенности использования моделей Ленгмюра и ТОМЗ при описании рассматриваемых в работе сорбционных процессов. Рассчитаны параметры адсорбции ионов Nd^{3+} и Er^{3+} в присутствии материала $\text{Co}^{2+}:\text{Im } 1:4$ (сольвотермальный синтез) из соответствующих водных растворов.

Список источников

1. Юшина Т. И., Петров И. М., Черный С. А., Петрова А. И. Обзор технологий переработки сырья редкоземельных металлов (РЗМ) на действующих предприятиях // Обогащение руд. 2020. № 2. С. 46–51.
2. Иванец Д. В., Тананаев И. Г., Сарычев Г. А. Извлечение редкоземельных элементов из отработавшего ядерного топлива // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 66–72.
3. Тер-Оганесянц А. К., Анисимова Н. Н., Шестакова Р. Д. и др. Гидрометаллургическая технология переработки электролитных шламов с получением высокоселективных концентратов платиновых металлов // Цветные металлы. 2005. № 10. С. 69–72.
4. Федосеев И. В., Баркан М. Ш. Гидрокарбонильная технология переработки бедных промпродуктов на богатые селективные концентраты платиновых металлов // Цветные металлы. 2014. № 8 (860). С. 42–45.
5. Чикинева Т. Ю., Зиновьева И. В., Уварова Е. С. и др. Экстракция металлов из нитратных растворов глубоким эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59, № 2. С. 3–13.
6. Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Вошкин А. А. Глубокий эвтектический растворитель на основе диалкилфосфиновой кислоты в экстракции Nd(III) // Цветные металлы и минералы — 2024 : сборник тезисов докладов двенадцатого международного конгресса (Красноярск, 09–13 сентября 2024 г.). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. С. 1011–1012.
7. Koifman O. I., Ageeva T. A., Beletskaya I. P. et al. Macrocyclic Compounds—a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices // Macrocyclic Compounds. 2020. V. 13, No. 4. P. 311–467.
8. Вашурин А. С., Бобров А. В., Ботнарь А. А. и др. Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, № 7. С. 76–97.
9. Basova T. V., Belykh D. V., Vashurin A. S. et al. Tetrapyrrole Macrocyclic Compounds. Structure–Property Relationships // Journal of Structural Chemistry. 2023. V. 64, No. 5. P. 766–852.
10. Yingming Chen, Fei Gao, Yali Li, Dong Zeng, et al. Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): A review // J. Alloys and Compounds. 2025. V. 1030. a. n. 180923.
11. Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Synthesis, and Characterization // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 280–307.
12. Khan S. N., Zhao M., Abbas F., Enujekwu F. M. Engineering strategies and structural-property relationships of metal-organic frameworks (MOFs) toward enhanced CO_2 adsorption // Chem. Eng. Sci. 2026. V. 320, Part C. a. n. 122626.
13. Yuting Yang, Yu Yang, Xiaoman Zhang, Lingxue Li, et al. A hierarchically porous MOF engineered via chelation-etching for high-capacity selective dye adsorption // J. Solid State Chem. 2025. V 352. a. n. 125609.
14. Mubarak A. S., Salih S. S., Kadhom M., Ghosh T. K. Removal of heavy metals from contaminated water using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A review on techniques and applications // Mat. Sci. Eng.: B. 2025. V 315. a. n. 118105.
15. Карасева А. А., Диалло А., Филиппов Д. В., Вашурин А. С. Синтез и морфологические особенности материалов на основе соединений железа(III) и кобальта(II) // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2025. Т. 68, № 1. С. 77–84.
16. Filippov D. V., Amadou D., Erzunov D. A., Vashurin A. S. Co(II) – MOF Based Materials for Lanthanide Ions Sorption Processes // SSRN. 2025. DOI 10.2139/ssrn.5039770.

References

1. Yushina T. I., Petrov I. M., Cherny S. A., Petrova A. I. Obzor tekhnologii pererabotki sirya redkozemelnykh metallov (RZM) na deistvuyushchikh predpriyatiyakh [Overview of processing technologies for the raw materials of rare-earth metals (REM) at existing enterprises]. *Obogashchenie Rud* [Mineral processing Journal], 2020, No 2, pp. 46–51. (In Russ.).
2. Ivanets D. B., Tananaev I. G., Sarychev G. A. Izvlechenie redkozemelnykh elementov iz otrabotavshogo yadernogo topliva [Extraction of rare-earth elements from spent nuclear fuel]. *Tsvetnie metalli* [Non-Ferrous Metals], 2012, No 3, pp. 66–72. (In Russ.).

3. Ter-Oganesyants A. K., Anisimova N. N., Shestakova R. D. et al. Gidrometallurgicheskaya tekhnologiya pererabotki elektrolitnykh shlamov s polucheniem visokoselektivnykh kontsentratsiy platinovykh metallov [Hydrometallurgical technology for processing electrolyte sludge to produce highly selective platinum metal concentrates]. *Tsvetnie metallic* [Non-Ferrous Metals], 2005, No 10, pp. 69–72. (In Russ.).
4. Fedoseev I. V., Barkan M. Sh. Gidrokarbonilnaya tekhnologiya pererabotki bednykh promproduktov na bogatie selektivnie kontsentrati platinovykh metallov [Hydrocarbonyl technology for processing poor industrial products into rich selective platinum metal concentrates]. *Tsvetnie metallic* [Non-Ferrous Metals], 2014, No 8, pp. 42–45. (In Russ.).
5. Chikineva T. Yu., Zinovieva I. V., Uvarova E. S. et al. Ekstraktsiya metallov iz nitratnykh rastvorov glubokim evtekticheskim rastvoritelem di(2,4,4-trimetilpentil)fosfinovaya kislota/fenol [Extraction of metals from nitrate solutions with a deep eutectic solvent di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphoric acid/phenol]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2025, V. 59, No 2, pp. 3–13. (In Russ.).
6. Zahodyaeva Yu. A., Zinovieva I. V., Voshkin A. A. Glubokii evtekticheskii rastvoritel na osnove dialkilfosfinovoi kisloty v ekstraktsii Nd(III) [Deep eutectic solvent based on dialkylphosphinic acid in Nd(III) extraction]. *Materialy dvenadtsatogo mezhdunarodnogo kongressa "Tsvetnie metalli i mineraly — 2024" (Krasnoyarsk, 9–13 sentyabrya 2024 g.)* [Proceedings of the Twelfth International Congress “Non-ferrous metals and minerals—2024”]. Krasnoyarsk, 2024, pp. 1011–1012. (In Russ.).
7. Koifman O. I., Ageeva T. A., Beletskaya I. P. et al. Macroheterocyclic Compounds—a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices. *Macroheterocycles*, 2020, Vol. 13, No. 4, pp. 311–467.
8. Vashurin A. S., Boborov A. V., Botnar A. A. et al. Khimiya zhidkofaznykh sistem i funktsionalnykh materialov na osnove koordinatsionnykh soedinenii lineinykh i tsiklicheskikh polipirrolov [Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles]. *Izvestiya visshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Technology], 2023, V. 66, No. 7, pp. 76–97. (In Russ.).
9. Basova T. V., Belykh D. V., Vashurin A. S. et al. Tetrapyrrole Macroheterocyclic Compounds. Structure–Property Relationships. *Journal of Structural Chemistry*, 2023, Vol. 64, No. 5, pp. 766–852.
10. Yingming Chen, Fei Gao, Yali Li, Dong Zeng, et al. Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): A review. *Journal Alloys and Compounds*, 2025, Vol. 1030, article number 180923.
11. Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Synthesis, and Characterization. *Russian Chemical Review*, 2016, Vol. 85, pp. 280–307.
12. Khan S. N., Zhao M., Abbas F., Enujekwu F. M. Engineering strategies and structural-property relationships of metal-organic frameworks (MOFs) toward enhanced CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Science*, 2026, Vol. 320, Part C, article number 122626.
13. Yuting Yang, Yu Yang, Xiaoman Zhang, Lingxue Li, et al. A hierarchically porous MOF engineered via chelation-etching for high-capacity selective dye adsorption. *Journal Solid State Chemistry*, 2025, Vol. 352, article number 125609.
14. Mubarak A. S., Salih S. S., Kadhom M., Ghosh T. K. Removal of heavy metals from contaminated water using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A review on techniques and applications. *Materials Science and Engineering B*, 2025, Vol. 315, article number 118105.
15. Karaseva A. A., Diallo A., Filippov D. V., Vashurin A. S. Sintez i morfologicheskie osobennosti materialov na osnove soedinenii zheleza(III) i kobalta(II) [Synthesis and morphological features of materials based on iron(III) and cobalt(II) compounds]. *Izvestiya visshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Technology], 2025, V. 68, No.1, pp. 77–84. (In Russ.).
16. Filippov D. V., Amadou D., Erzunov D. A., Vashurin A. S. Co(II) – MOF Based Materials for Lanthanide Ions Sorption Processes. *SSRN*, 2025.

Информация об авторе

А. С. Вашурин — доктор химических наук, заведующий НТЦ «Платиновый центр ИОНХ РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Information about the author

A. S. Vashurin — DSc (Chemistry), Head of Platinum Center of IGIC, Leading researcher.

Статья поступила в редакцию 01.08.2025; одобрена после рецензирования 01.09.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 01.08.2025; approved after reviewing 01.09.2025; accepted for publication 08.09.2025.