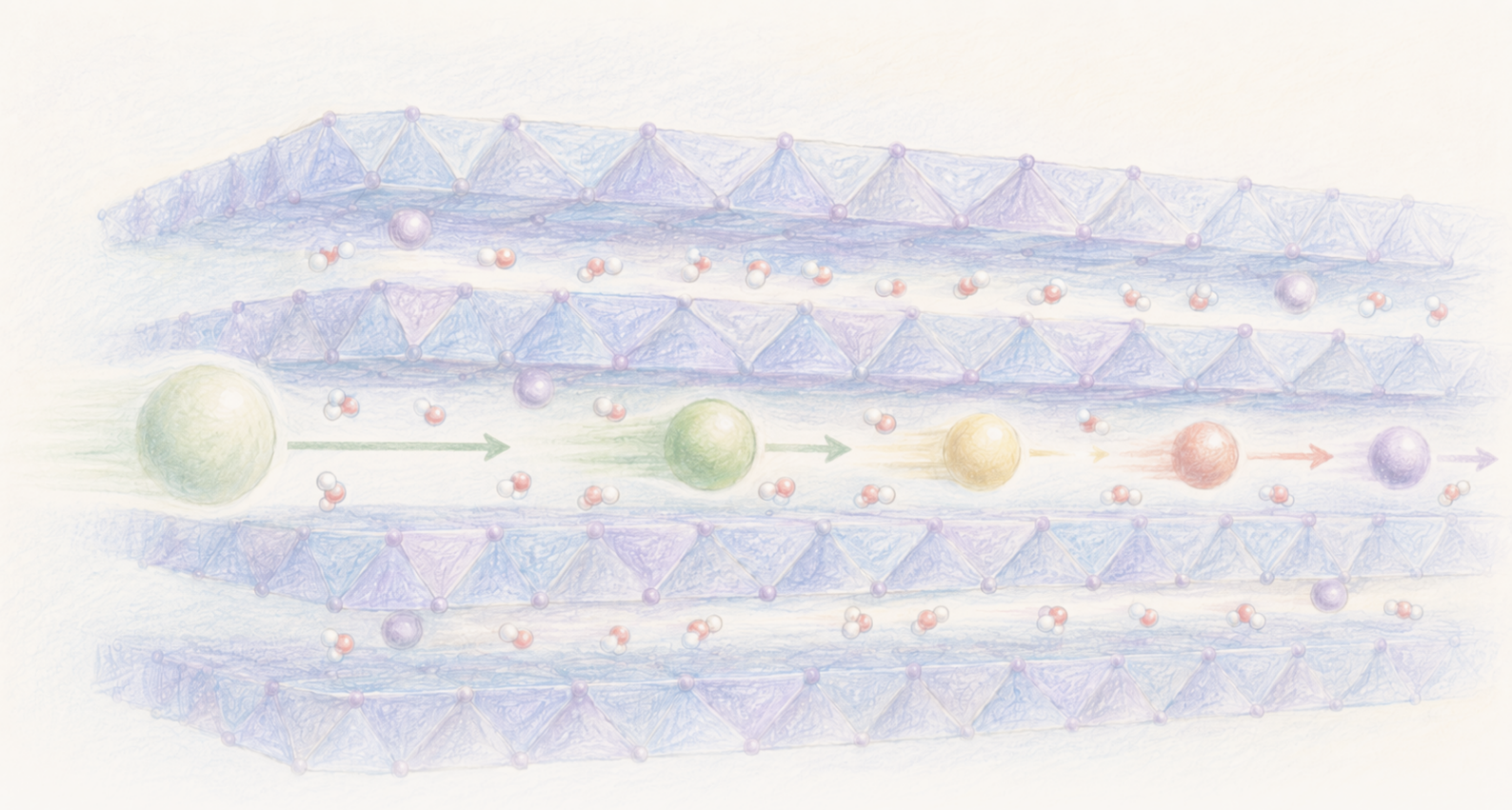


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Фіксацыя запоўненага вадой мінеральнага канала дапамагла раздзяліць падобныя рэдказямельныя іоны

Магній утрымліваў гідратаваную шчыліну аксіду марганцу каля шырыні воднай абалонкі іона лантаніду і палепшыў узбагачэнне выбраных пар у лабараторных выпрабаваннях. Прадэманстраваная праца выкарыстоўвала мілілітры раствору і міліграмы матэрыялу; праточная праца, доўгі тэрмін цыклічнага выкарыстання і камерцыйныя экалагічныя паказчыкі застаюцца недаказанымі.

Written by Laura Nesso · Cross-checked by Cinzia Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Laura Nesso and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

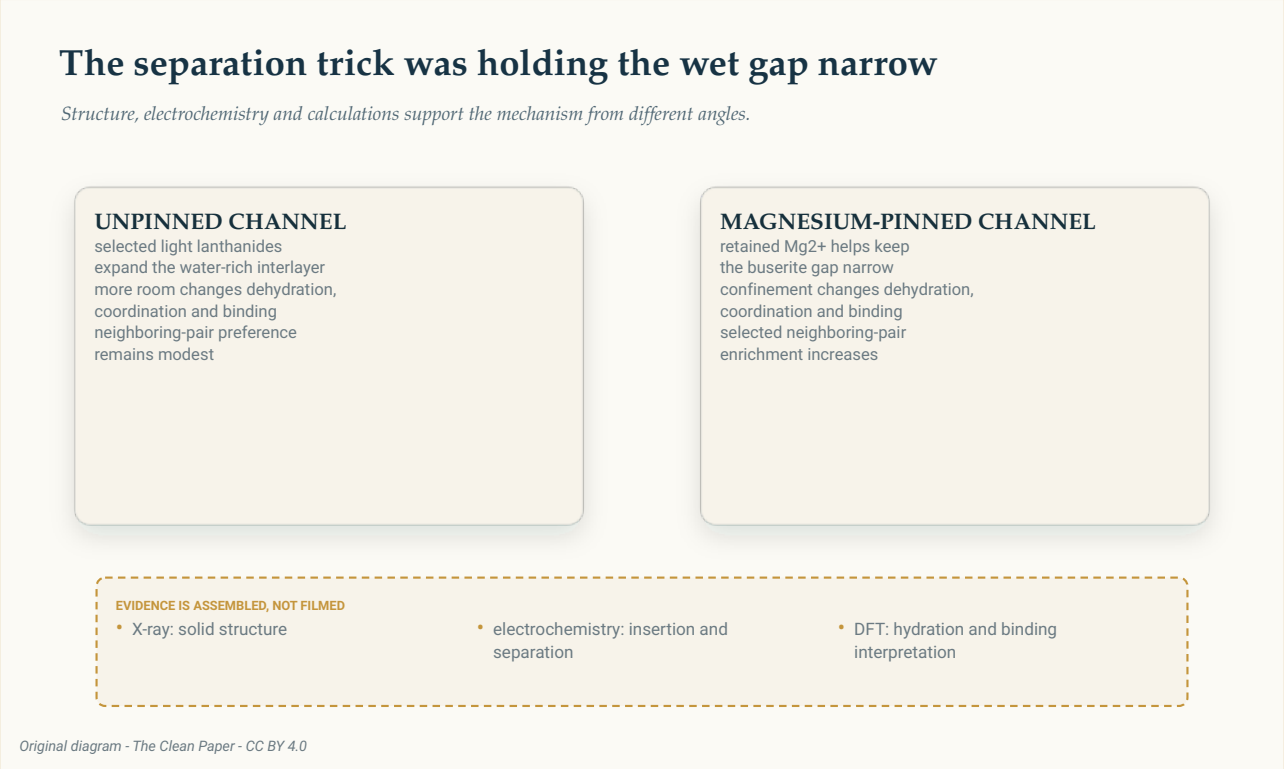
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Фіксацыя запоўненага вадой мінеральнага канала дапамагла раздзяліць падобныя іоны рэдказямельных элементаў

Іоны рэдказямельных элементаў цяжка раздзяляць з той жа прычыны, з якой братоў і сясцёр цяжка адрозніць здалёк: адрозненні сапраўдныя, але невялікія.

Лантаніды стаяць побач у перыядычнай сістэме і звычайна ўтвараюць іоны з аднолькавым зарадам. Іх памеры паступова змяняюцца ўздоўж шэрагу, а хімічныя паводзіны застаюцца падобнымі. Таму прамысловае ачышчэнне патрабуе шматлікіх паўторных этапаў раздзялення.

Новае лабараторнае даследаванне падышло да гэтай праблемы праз прасторавае абмежаванне. Даследчыкі выкарысталі складзеныя ў пласты лісты аксіду марганцу з запоўненай вадой шчылінай паміж імі. Іон рэдказямельнага элемента падыходзіць да гэтай шчыліны, акружаны малекуламі вады. Без распоркі лісты могуць разыходзіцца, каб змясціць яго. Іоны магнію дзейнічалі як распорка: застаючыся паміж лістамі, яны дапамагалі ўтрымліваць шчыліну вузкай. Розныя рэдказямельныя іоны тады неслі розныя энергетычныя выдаткі, каб страціць частку вады, увайсці ў канал і звязацца з атамамі кісларода ў цвёрдым матэрыяле.



Нефіксаваны і зафіксаваны магніем каналы — гэта механістычныя інтэрпрэтацыі, падтрыманыя структурнымі данымі, электрахіміяй і разлікамі. Ніводны асобны эксперымент не назіраў поўную малекулярную паслядоўнасць.

The Clean Paper CC BY 4.0

Для адной праверанай пары — лантану і неадыму — такая **фіксацыя** павялічыла каэфіцыент узбагачэння з 1,6 да **5,4**. Для лантану і празеадыму ён вырас з 1,5 да **4,2**. Каэфіцыент узбагачэння параўноўвае суадносіны двух іонаў пасля раздзялення з іх суадносінамі да яго. Значэнне 1 азначала б адсутнасць перавагі; 5,4 азначае, што захоплены матэрыял аддаваў перавагу неадыму перад лантанам у 5,4 раза мацней, чым зыходная сумесь.

Гэта значныя лабараторныя вынікі для канкрэтных пар. Яны не сведчаць, што цяпер можна чыста раздзяліць усе рэдказямельныя элементы, што прадэманстраваны праточны працэс або што можна замяніць экстракцыю растваральнікамі.

Наймацнейшая ідэя працы меншая за нафтаперапрацоўчы завод: не даць мокрай мінеральнай шчыліне раскрыцца.

Іон у вадзе большы за голы атам

Да рэдказямельных элементаў адносяцца лантаніды, а таксама скандый і ітрый. У даследаванні праверылі дванаццаць станоўча зараджаных іонаў лантанідаў ад лантану да ітэрбію. Цэрый выключылі, бо ён лёгка змяняе ступень акіслення, а радыеактыўны праметый — з-за яго радыеактыўнасці.

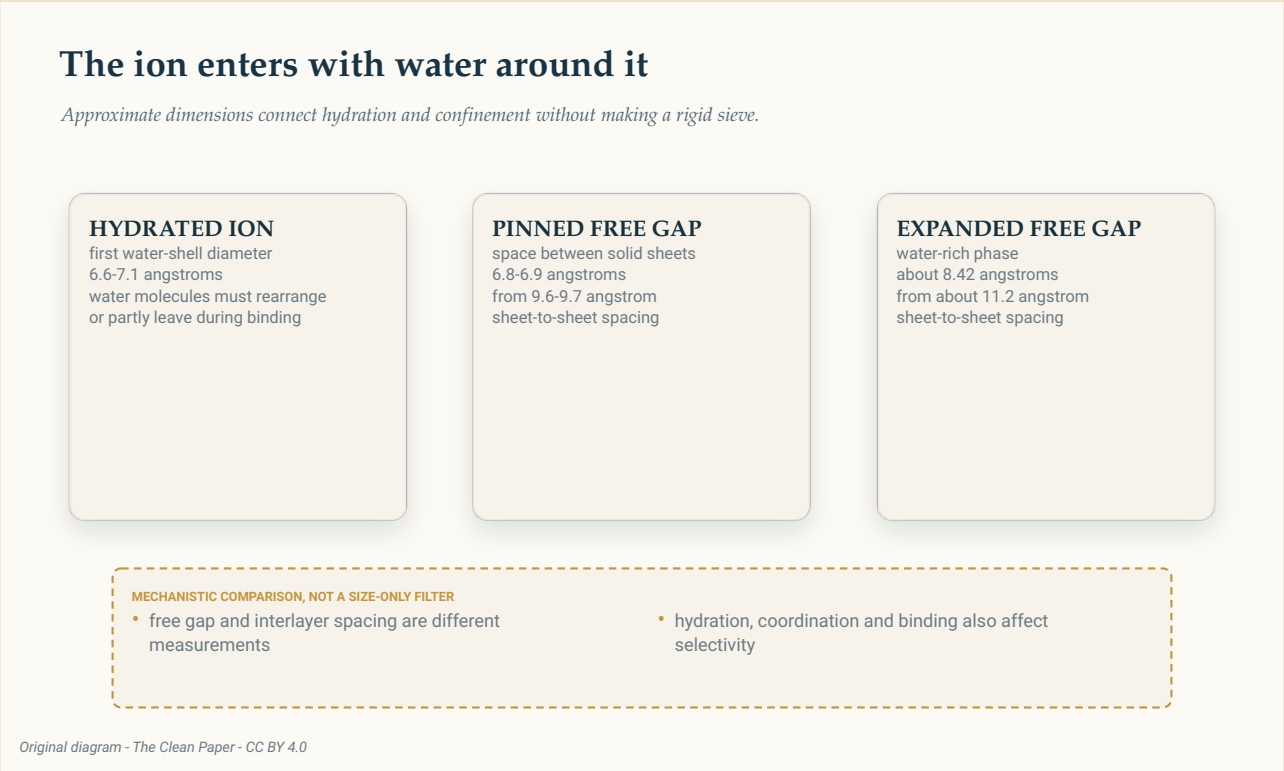
У вадзе іон не рухаецца адзін. Малекулы вады ўпарадкоўваюцца вакол яго зараду і ўтвараюць **гідратацыйную абалонку**. Каб увайсці ў вузкі канал і звязацца з цвёрдым рэчывам, іону можа спатрэбіцца перабудаваць або часткова скінуць гэты водны пласт. Энергетычная цана залежыць і ад самога іона, і ад яго асяроддзя.

Памеры вымяраюцца ў **ангстрэмах (Å)**. Адзін ангстрэм — гэта адна дзесяцімільярдная метра (**1 Å** = 10^{-10} **м**). Паводле працы, дыяметр першых гідратацыйных абалонак праверaных лантанідаў складаў прыкладна **6,6–7,1 Å**.

Даследчыкі выкарысталі гідратаваны слаісты аксід марганцу — б’юзэрыт. Адлегласць паміж яго складзенымі лістамі, вымераная ад аднаго паўтаральнага становішча ліста да наступнага, складала каля **9,6–9,7 ангстрэма**. Але сам ліст займае месца. Свабодная запоўненая вадой шчыліна паміж лістамі складала толькі каля **6,8–6,9 ангстрэма**.

Гэтае адрозненне істотнае. Міжслаёвая адлегласць 9,7 ангстрэма — не тое самае, што адкрыты канал шырынёй 9,7 ангстрэма.

Некаторыя лягчэйшыя лантаніды прымушалі структуру пашырацца ў больш насычаную вадой фазу. Там адлегласць паміж лістамі складала каля **11,2 ангстрэма**, а ацэненая свабодная шчыліна — каля **8,42 ангстрэма**. У больш вузкай роднаснай структуры, бёрнэсіце, свабодная шчыліна складала каля **4,42 ангстрэма**.



Параўноўваюцца прыблізны дыяметр гідратацыйнай абалонкі і свабодная запоўненая вадой шчыліна, а не голы іон і поўная адлегласць паміж лістамі. Памер — частка механізму, але не ўсё тлумачэнне.

The Clean Paper CC BY 4.0

Мінерал можа прыстасоўвацца да іона

Без фіксацыі магніем канал не з’яўляецца жорсткім сітам: складзеныя лісты могуць рухацца. У эксперыментах лягчэйшыя іоны лантану, празеадыму і неадыму прымушалі матэрыял паглынаць больш вады і раскрывацца шырэй. Цяжэйшыя іоны ад еўропію да ітэрбію звычайна пакідалі вузейшы канал нязменным. Самарый займаў прамежкавае становішча.

Аўтары называюць першы тып адказу **групай I**, а другі — **групай II**. Гэта пазнакі таго, як іоны змянялі менавіта гэты матэрыял, а не нумары груп перыядычнай сістэмы. Мяжа паміж імі можа таксама змяніцца пры іншых эксперыментальных умовах.

Гэта структурнае адрозненне дапамагала для пар з розных груп. Пры непасрэдным іонным абмене каэфіцыент узбагачэння складаў **7,8** для лантану супраць дыспрозію, **5,7** для празеадыму супраць дыспрозію, **4,5** для неадыму супраць дыспрозію і **2,6** для неадыму супраць еўропію.

Большасць суседніх пар раздзяляліся значна цяжэй, з каэфіцыентамі ўзбагачэння каля 1,1. Значэнне каля 1 азначае слабую перавагу. Матэрыял лягчэй адрозніваў іоны, калі яны аддавалі перавагу розным структурам канала, чым калі абодва належалі да адной

і той жа групы адказу.

Магній фіксуе канал

Затым даследчыкі выкарысталі **электрахімічную інтэркаляцыю** — электрычную рэакцыю, якая ўстаўляе іоны паміж пластамі цвёрдага матэрыялу. Іоны магнію заставаліся ў канале, пакуль у яго ўваходзілі рэдказямельныя іоны. Захаваны магній перашкаджаў пашырэнню міжслаёвай адлегласці б’юзэрыту.

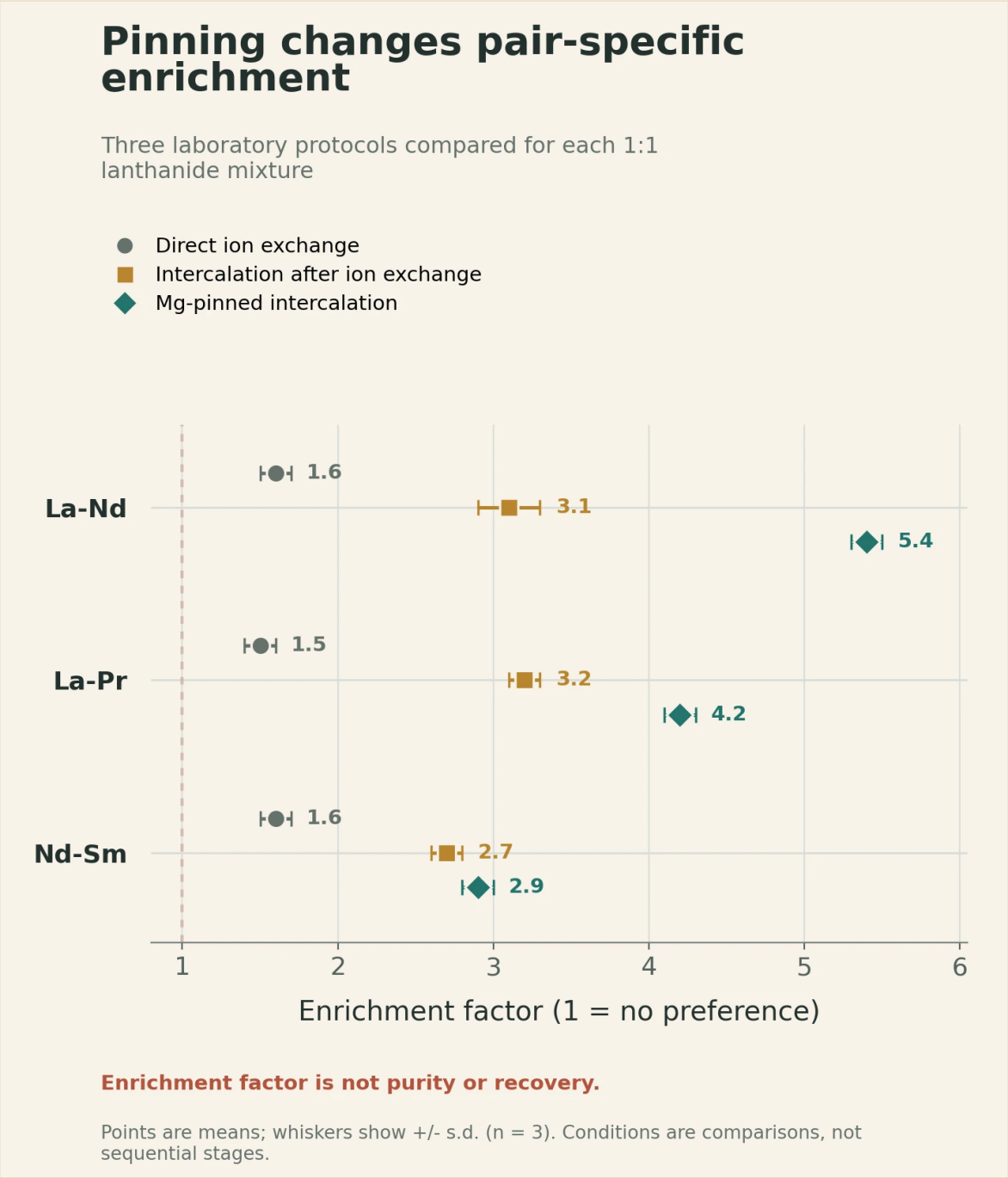
У гэтай вузейшай мокрай шчыліне гідратаваны іон мае менш месца. Прапанаваны механізм спалучае прасторавае абмежаванне, частковую дэгідратацыю, каардынацыю і звязванне. **Каардынацыя** — гэта непасрэднае атачэнне і ўзаемадзеянне іона з бліжэйшымі атамамі, часта кіслародам.

Доказы паходзяць з некалькіх тыпаў даследаванняў. Рэнтгенаўскія вымярэнні адсочвалі структуру цвёрдага матэрыялу. Электрахімічныя эксперыменты вымяралі ўстаўленне і раздзяленне. **Тэорыя функцыянала шчыльнасці**, квантава-механічны метад разліку, параўноўвала структуры, гідратацыю і звязванне. Разлікі дапамагаюць інтэрпрэтаваць механізм, але не з’яўляюцца непасрэдным відэазапісам руху аднаго іона праз канал.

Механізм таксама не зводзіцца да правіла «малыя іоны праходзяць, вялікія спыняюцца». Уклад робяць водная абалонка, рэакцыя пластоў, энергетычны кошт дэгідратацыі і спосаб каардынацыі іона з цвёрдым матэрыялам.

Фіксацыя палепшыла раздзяленне выбраных суседніх пар

Найбольш падкрэсленае змяненне назіралася для лантану і неадыму: узбагачэнне вырасла з **1,6 +/- 0,1** без фіксацыі да **5,4 +/- 0,1** з фіксацыяй магніем. Для лантану і празеадыму яно вырасла з **1,5 +/- 0,1** да **4,2 +/- 0,1**. Для неадыму і самарыю — з **1,6 +/- 0,1** да **2,9 +/- 0,1**.



Кожны радок параўноўвае тры асобныя лабараторныя пратаколы, а не паслядоўныя этапы аднаго працэсу. Каэфіцыент 1 азначае адсутнасць перавагі; большыя значэнні паказваюць мацнейшае ўзбагачэнне для канкрэтнай пары. Кропкі паказваюць сярэднія значэнні, а «вусы» — +/- стандартнае адхіленне (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Пры pH 2 значэнне для пары лантан—неадым складала **5,6 +/- 0,2**. Пяціразовае павелічэнне электрычнай хуткасці, з 0,1C да 0,5C, знізіла яго з **5,4 +/- 0,1** да **4,3 +/- 0,4**. C-хуткасць параўноўвае прыкладзены электрычны ток з ёмістасцю матэрыялу. Пры большай хуткасці іоны і цвёрды матэрыял маюць менш часу на адказ.

Ніводнае асобнае значэнне не апісвае матэрыял універсальна. Узбагачэнне залежыць

ад пары, структуры цвёрдага матэрыялу, кіслотнасці і працоўнай хуткасці.

Аўтары таксама праверылі матэрыял у прысутнасці вялікай колькасці іонаў, якія не належаць да рэдказямельных. У зыходных сумесях на адзін рэдказямельны іон прыпадала 1 000 канкуруючых іонаў. Паведамлялася пра селектыўнасць каля **1 200** адносна натрыю, **6 500** адносна кальцыю і **1 700** адносна магнію.

Гэта карысны доказ, што пры гэтых лабараторных умовах распаўсюджаныя іоны не абавязкова перагружаюць раздзяленне. Але гэта не выпрабаванне поўнай вадкасці з руды з усімі яе металамі, кіслотнасцю і забруджвальнікамі.

Узбагачэнне, фактар раздзялення, чысціня, выдаленне і аднаўленне — розныя вынікі

У працы выкарыстоўваецца некалькі паказчыкаў эфектыўнасці, і адзін нельга падмяняць іншым.

Каэфіцыент узбагачэння параўноўвае суадносіны двух іонаў пасля раздзялення з іх суадносінамі да яго. Значэнне 5,4 азначае, што захоплены матэрыял аддаваў перавагу аднаму члену пары ў 5,4 раза мацней, чым зыходная сумесь.

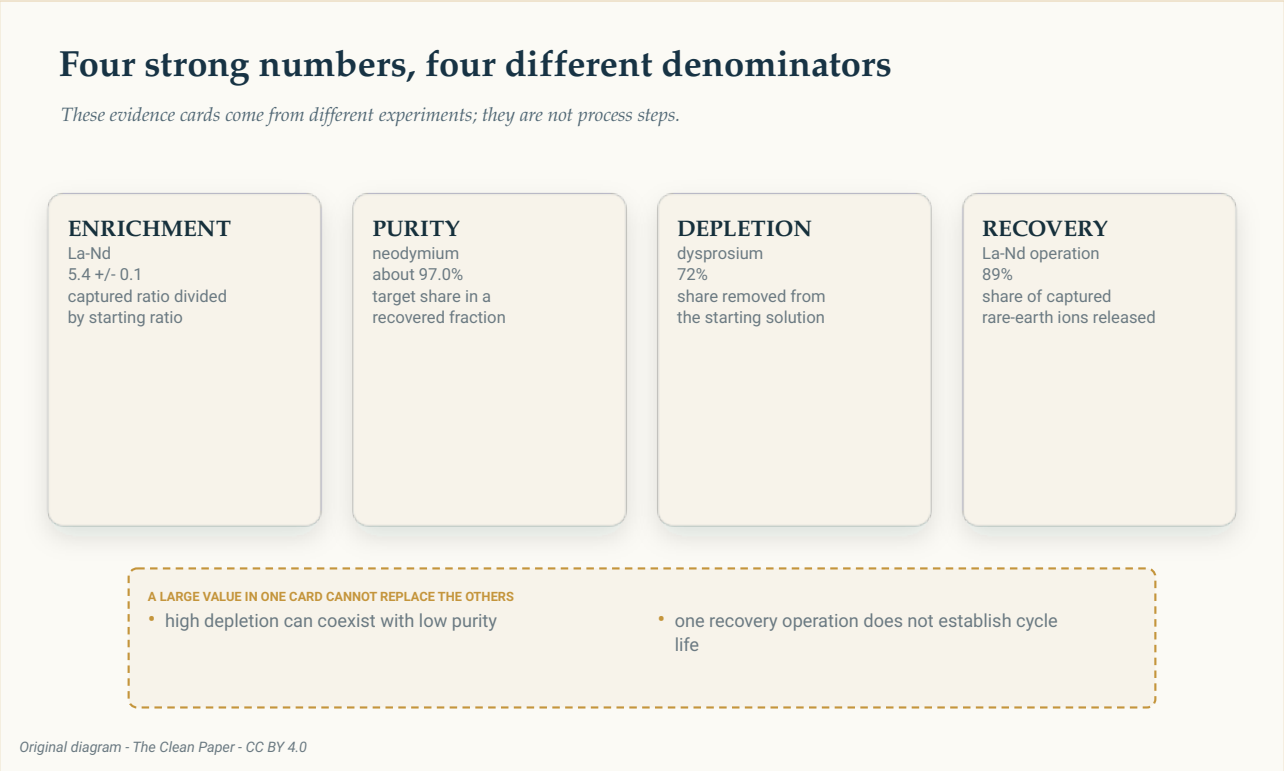
Фактар раздзялення улічвае таксама тое, што засталося ў вадкасці: ён параўноўвае для кожнага іона захопленую колькасць з незахопленай, а затым супастаўляе гэтыя два балансы. Таму ён можа павялічвацца па меры выдалення матэрыялу, нават калі каэфіцыент узбагачэння змяняецца інакш.

Чысціня — доля выбранага іона ў атрыманай фракцыі. У двухэтапных дэманстрацыях дасягнулі каля **97,0% чысціні неадыму** і **92,3% чысціні дыспрозію** ў адпаведных схемах.

Выдаленне — доля, выдаленая з зыходнага раствору. Восем паслядоўных дадаванняў па 10 міліграмаў парашку выдалілі **72% дыспрозію** ў доследзе з неадымам і дыспрозіем і далі назапашаны фактар раздзялення 10,8.

Аднаўленне паказвае, якую частку захопленага іона можна пазней вызваліць. Зваротны іонны абмен вярнуў **80%** у адной аперацыі з неадымам і дыспрозіем. Электрахімічнае выдаленне вярнула **89%** у аперацыі з лантанам і неадымам.

Аднаўленне паказвае зварачальнасць. Яно не ўстанаўлівае, колькі разоў электрод можна выкарыстоўваць паўторна без страты эфектыўнасці.



Чатыры паказчыкі выкарыстоўваюць розныя назоўнікі і паходзяць з розных эксперыментаў. Гэта асобныя карткі доказаў, а не паслядоўныя этапы аднаго працэсу.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Чаму два ўражлівыя працэнты могуць азначаць розныя рэчы?**
>
> Уявім, што працэс выдаляе 90% аднаго іона з зыходнай вадкасці. Гэта высокае выдаленне. Калі разам з ім захопліваецца шмат непажаданых іонаў, атрыманы матэрыял усё яшчэ можа мець нізкую чысціню. І наадварот, вельмі чыстая малая фракцыя можа азначаць слабае аднаўленне, калі большая частка мэтавага іона засталася ў растворы. Для ацэнкі працэсу патрэбныя ўсе гэтыя балансы, а не толькі найбольшая лічба.

Прадэманстраваная ўстаноўка ўсё яшчэ застаецца доследам у шклянцы

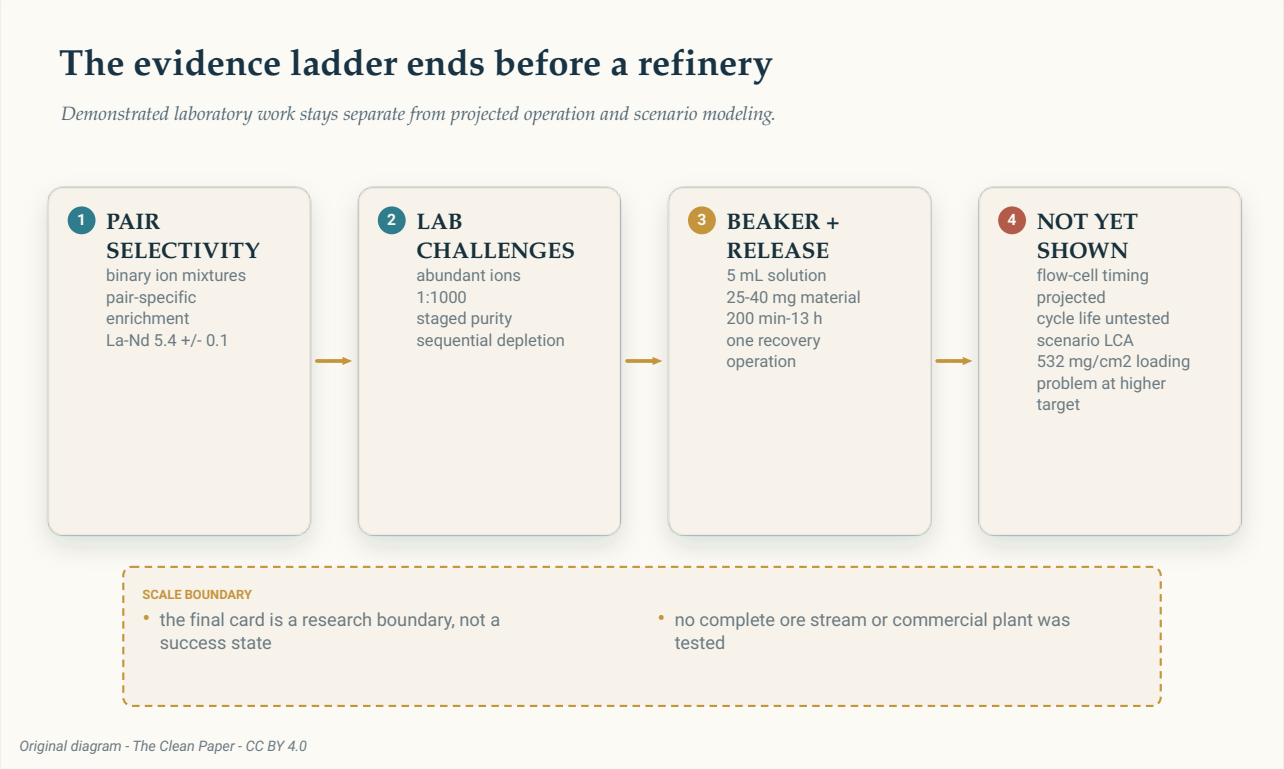
Электрахімічныя выпрабаванні, арыентаваныя на маштабаванне, пачыналіся з **5 мілілітраў** раствору, які змяшчаў па 25 мілімоляў на літр кожнага іона. Электроды неслі каля **25–40 міліграмаў** актыўнага матэрыялу.

Адзін электрод выдаліў каля 40% неадыму. Тры электроды, выкарыстаныя паслядоўна, дасягнулі каля **90% выдалення** і назапашанага фактару раздзялення **16,6 +/- 0,4**. У залежнасці ад працоўнай хуткасці рэакцыі доўжыліся ад **200 хвілін да 13 гадзін**.

Гэтыя памеры і часы павінны быць у асноўнай гісторыі, бо яны вызначаюць, што менавіта было прадэманстравана.

Дадатковыя матэрыялы таксама паказваюць абмежаванне масапераносу. Для мэты з больш канцэнтраваным растворам у шклянцы, каб дасягнуць 50% агульнага выдалення, паводле ацэнкі, спатрэбіўся б **электрод масай 266 міліграмаў**, або **532 міліграмы актыўнага матэрыялу на квадратны сантыметр**. Размяшчэнне такой колькасці матэрыялу на малым электродзе ўскладніла б доступ раствораных іонаў да ўсяго яго аб'ёму. Таму для доследу ў шклянцы аўтары перайшлі да больш разведзенага раствору.

Гіпатэтычная праточная ячэйка з'яўляецца толькі ў разліковым сцэнарыі. Для ўмоўнай ячэйкі аб'ёмам 1,25 мілілітра з электродам 5 на 5 сантыметраў дадатковыя матэрыялы ацэньваюць каля **20 хвілін пры 1C** або **40 хвілін пры 0,5C** для прыкладна 90% выдалення. Пра эксперымент з такой праточнай ячэйкай не паведамляецца.



Лесвіца заканчваецца мяжой: існуюць доказы для бінарных сумесяў і паэтапных лабараторных аперацый, а час працы праточнай ячэйкі і экалагічныя паказчыкі застаюцца разліковымі або сцэнарнымі, а не прадэманстраванымі ў прамысловым маштабе.

The Clean Paper CC BY 4.0

Экалагічнае параўнанне — сцэнарый, а не вынік працы завода

Дадатковая ацэнка жыццёвага цыклу параўноўвае этапы раздзялення, якія заканчваюцца атрыманнем аксідаў рэдказямельных элементаў, і падае ўводныя рэсурсы на **1 кілаграм аксіду неадыму**.

Яна не ўключае здабычу, папярэднюю апрацоўку руды або поўны камерцыйны ланцуг ачышчэння. Лабараторны працэс прадстаўлены праз дапушчэнні, сабраныя з некалькіх крыніц. Тэрміны службы электродаў у **10, 20 і 100 цыклаў** — сцэнарныя і адчувальнасныя значэнні, а не даўгавечнасць, вымераная ў гэтым даследаванні. Мадэль дапускае, што раствор для аднаўлення магнію можна паўторна выкарыстоўваць, пакуль яго канцэнтрацыя не зменіцца на 10%, прадугледжвае **95% паўторнае выкарыстанне вады** і ўключае кальцынацыю пры 450–600 градусах Цэльсія на працягу дзвюх гадзін, хоць кальцынацыя тут эксперыментальна не дэманстравалася.

Ацэнка жыццёвага цыклу падлічвае экалагічныя нагрузкі ў межах зададзенай сістэмы. Яе адказ настолькі шырокі, наколькі шырокая гэтая мяжа, і настолькі надзейны, наколькі надзейныя зыходныя даныя і дапушчэнні пра маштаб.

Аналіз можа паказаць, дзе важныя энергія, матэрыялы і паўторнае выкарыстанне. Ён не можа даказаць, што камерцыйная версія будзе мець меншы экалагічны ўплыў, чым прамысловая экстракцыя растваральнікамі.

Механізм, платформа і доўгі інжынерны шлях

Праца паказвае, што адлегласць і хімічнае асяроддзе ў гідратаваным слаістым цвёрдым матэрыяле можна наўмысна кантраляваць, каб палепшыць раздзяленне выбраных лантанідаў. Фіксацыя магніем не проста дадала яшчэ адно месца хімічнага звязвання: яна абмежавала структуру, праз якую павінны былі рухацца акружаныя вадой іоны.

Гэты вынік адкрывае практычныя пытанні. Ці захаваецца эфектыўнасць у рэальных сумесях з руды? Ці можна вырабляць электроды з практычнай масавай загрузкай? Наколькі стабільны аксід марганцу пасля многіх цыклаў устаўлення і вызвалення? Ці зможа бесперапынная ячэйка захоўваць селектыўнасць, прадукцыйнасць і водны баланс? Як будзе выглядаць экалагічнае параўнанне з вымеранымі данымі пілотнага маштабу?

Эксперымент не адказвае на гэтыя пытанні. Ён робіць іх больш канкрэтнымі.

Дасягненне тут — не гатовы завод па ачышчэнні рэдказямельных элементаў. Гэта доказ таго, што некалькі кантраляваных ангстрэмаў запоўненай вадой прасторы могуць змяніць цяжкае раздзяленне.

Кароткі вынік

Даследчыкі выкарысталі гідратаваны слаісты аксід марганцу для раздзялення выбраных пар іонаў лантанідаў у вадзе. Свабодная шчыліна ў матэрыяле складала каля 6,8–6,9 ангстрэма, што блізка да паведамленага дыяметра 6,6–7,1 ангстрэма першых гідратацыйных абалонак іонаў. Захаваны магній дапамагаў фіксаваць канал і палепшыў узбагачэнне для канкрэтных пар, у тым ліку для лантану—неадыму з 1,6 да 5,4 і для лантану—празеадыму з 1,5 да 4,2. Даследаванне таксама ўключала выпрабаванні з вялікай колькасцю канкуруючых іонаў, паэтапнае павышэнне чысціні, паслядоўнае выдаленне і аперацыі аднаўлення. Прадэманстраваны маштаб заставаўся доследам у 5-мілілітровай шклянцы з 25–40 міліграмамі актыўнага матэрыялу і часам рэакцыі ад 200 хвілін да 13 гадзін. Час для праточнай ячэйкі быў толькі разлічаны, паўторнае выкарыстанне на працягу многіх цыклаў не правяралася, а параўнанне жыццёвага цыклу залежала ад лабараторных дапушчэнняў. Праца падтрымлівае механізм прасторавага абмежавання і лабараторную платформу, але не прамысловую замену экстракцыі растваральнікамі.

Праверка без сенсацый

Што паказвае праца: утрыманне гідратаванай шчыліны аксіду марганцу каля 6,8–6,9 ангстрэма з дапамогай захаванага магнію змяніла раздзяленне выбраных пар лантанідаў. Структурныя вымярэнні, электрахімія і разлікі падтрымліваюць механізм, які ўключае прасторавае абмежаванне, дэгідратацыю, каардынацыю і звязванне.

Што спрацавала найлепш: пры зададзеных умовах узбагачэнне лантану—неадыму дасягнула 5,4 +/- 0,1, а лантану—празеадыму — 4,2 +/- 0,1. Для іншых пар значэнні адрозніваліся. Асобныя эксперыменты паведамлялі пра чысціню, выдаленне і аднаўленне, якія выкарыстоўваюць розныя назоўнікі.

Чаго праца не паказвае: універсальнага сепаратара для ўсіх рэдказямельных элементаў; працы з поўным патокам з руды; прадэманстраванай бесперапыннай праточнай ячэйкі; даўгавечных электродаў на шмат цыклаў; замены экстракцыі растваральнікамі; або даказанай камерцыйнай экалагічнай перавагі.

Галоўныя абмежаванні маштабу: прадэманстраваныя выпрабаванні выкарыстоўвалі 5 мілілітраў раствору, каля 25–40 міліграмаў актыўнага матэрыялу і доўжыліся ад 200 хвілін да 13 гадзін. Больш канцэнтраваная мэта прывяла да праблемы загрузкі 532 міліграмы на квадратны сантыметр. Час праточнай працы быў экстрапаляваны. Тэрмін службы электрода і асноўныя параметры паўторнага выкарыстання ў ацэнцы жыццёвага цыклу былі дапушчэннямі.

Наколькі ўпэўненым павінен быць шырокі чытач? Высокая ўпэўненасць у паведамленых лабараторных вымярэннях для названых пар і ўмоў. Умераная ўпэўненасць у прапанаванай малекулярнай інтэрпрэтацыі, бо яна спалучае непасрэдныя структурныя і электрахімічныя

даныя з разлікамі. Нізкая ўпэўненасць, што цяперашнія даныя прадказваюць прамысловую прадукцыйнасць, даўгавечнасць або экалагічны вынік.

Крыніцы

Zou et al., Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026)
https://doi.org/10.1038/s44286-026-00418-8