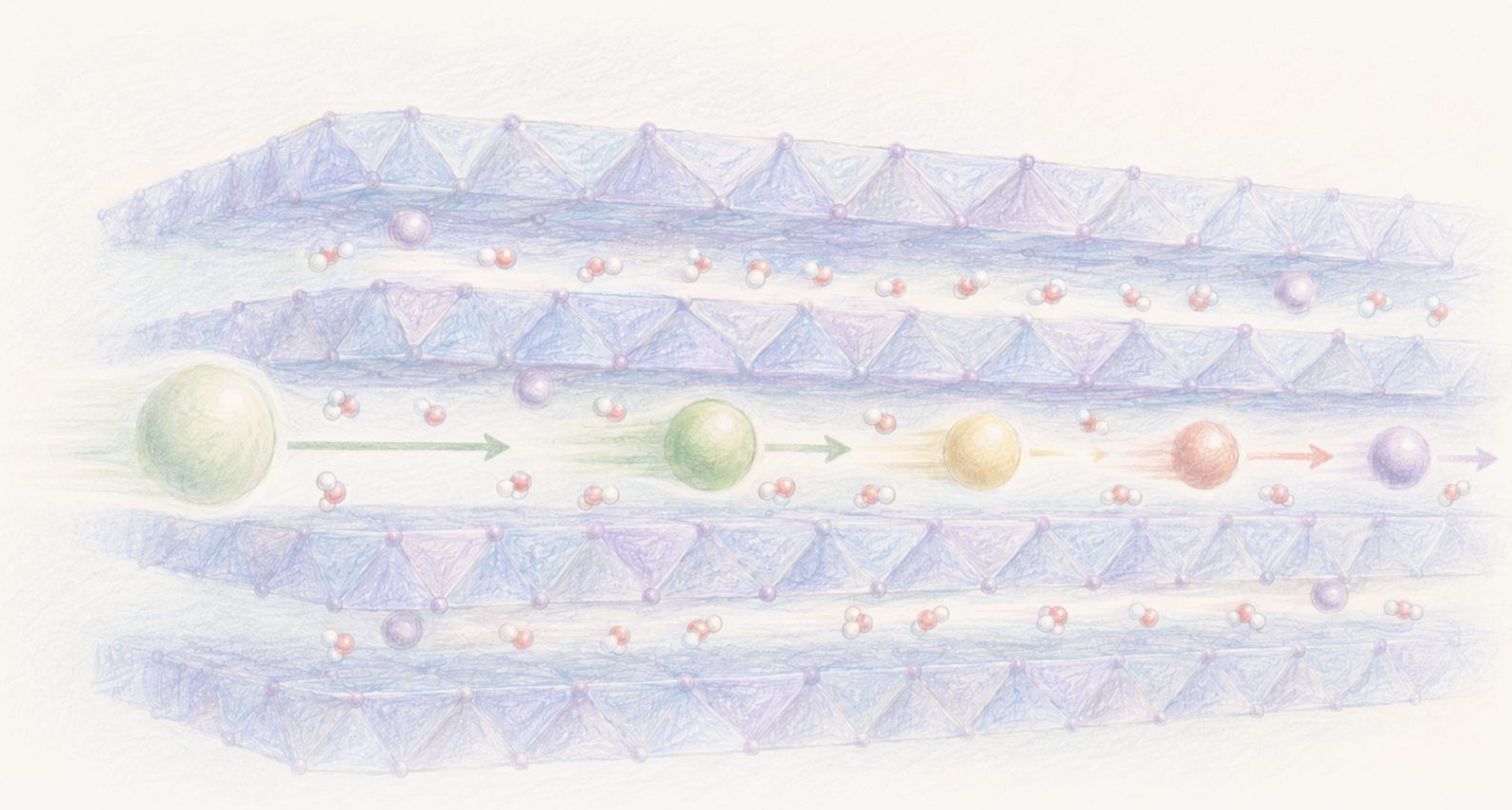


The Clean Paper

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

# Закрепването на запълнен с вода минерален канал помогна за разделянето на сходни редкоземни йони

*Магнезият задържа хидратирана междина в манганов оксид близо до ширината на водната обвивка на лантаниден йон и подобрява обогатяването при избрани двойки в лабораторни изпитвания. Демонстрираната работа използва милилитри разтвор и милиграми материал; проточната работа, дългият цикличен живот и търговското екологично представяне остават недоказани.*

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

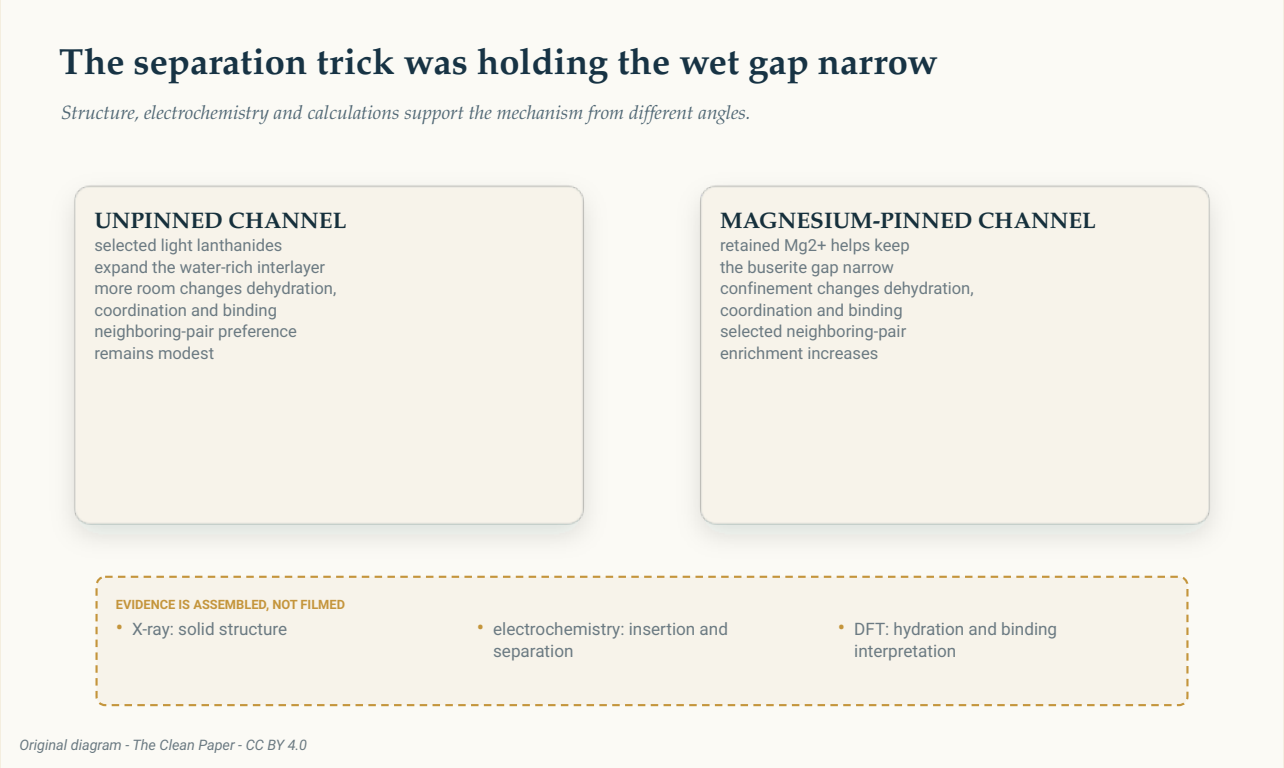
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

# Закрепването на запълнен с вода минерален канал помогна за разделянето на сходни редкоземни йони

Редкоземните йони са трудни за разделяне по същата причина, поради която понякога е трудно да различим братя и сестри отдалеч: разликите са реални, но малки.

Лантанидите се намират един до друг в периодичната таблица и обикновено образуват йони с еднакъв заряд. Размерите им се изменят постепенно по редицата, докато химичното им поведение остава сходно. Затова промишленото рафиниране разчита на многократно повтаряни стъпки за разделяне.

Ново лабораторно изследване подхожда към проблема чрез пространствено ограничаване. Изследователите използват подредени един върху друг листове манганов оксид, между които има запълнена с вода междина. Редкоземният йон се приближава до тази междина, обвит във водни молекули. Без опора листовете могат да се раздалечат, за да го поберат. Магнезиевите йони действат като подпора: когато остават между листовете, те помагат междината да остане тясна. Така различните редкоземни йони плащат различна енергийна цена, за да отделят част от водата, да навлязат в канала и да се свържат с кислородни атоми в твърдото вещество.




Незакрепеният и закрепеният с магнезий канал са механистични интерпретации, подкрепени от структурни данни, електрохимия и изчисления. Нито един отделен експеримент не е наблюдавал цялата молекулна последователност.

The Clean Paper CC BY 4.0

За една изпитана двойка — лантан и неодим — това **закрепване** увеличава коефициента на обогатяване от 1,6 на **5,4**. За лантан и празеодим той нараства от 1,5 на **4,2**. Коефициентът на обогатяване сравнява съотношението между двата йона след разделянето със съотношението им преди него. Стойност 1 би означавала липса на предпочитание; 5,4 означава, че уловеният материал предпочита неодима пред лантана 5,4 пъти по-силно, отколкото изходната смес.

Това са значими лабораторни резултати за конкретни двойки. Те не доказват, че всички редкоземни елементи вече могат да бъдат чисто разделяни, че е демонстриран проточен процес или че екстракцията с разтворители може да бъде заменена.

Най-силната идея в статията е по-малка от рафинерия: да не се позволява на влажната минерална междина да се разширява.

## Йонът във вода е по-голям от голия атом

Редкоземните елементи включват лантанидите, както и скандия и итрия. В изследването са изпитани дванадесет положително заредени лантанидни йона — от лантан до итербий. Церият е изключен, защото лесно променя степента си на окисление, а радиоактивният прометий — поради радиоактивността си.

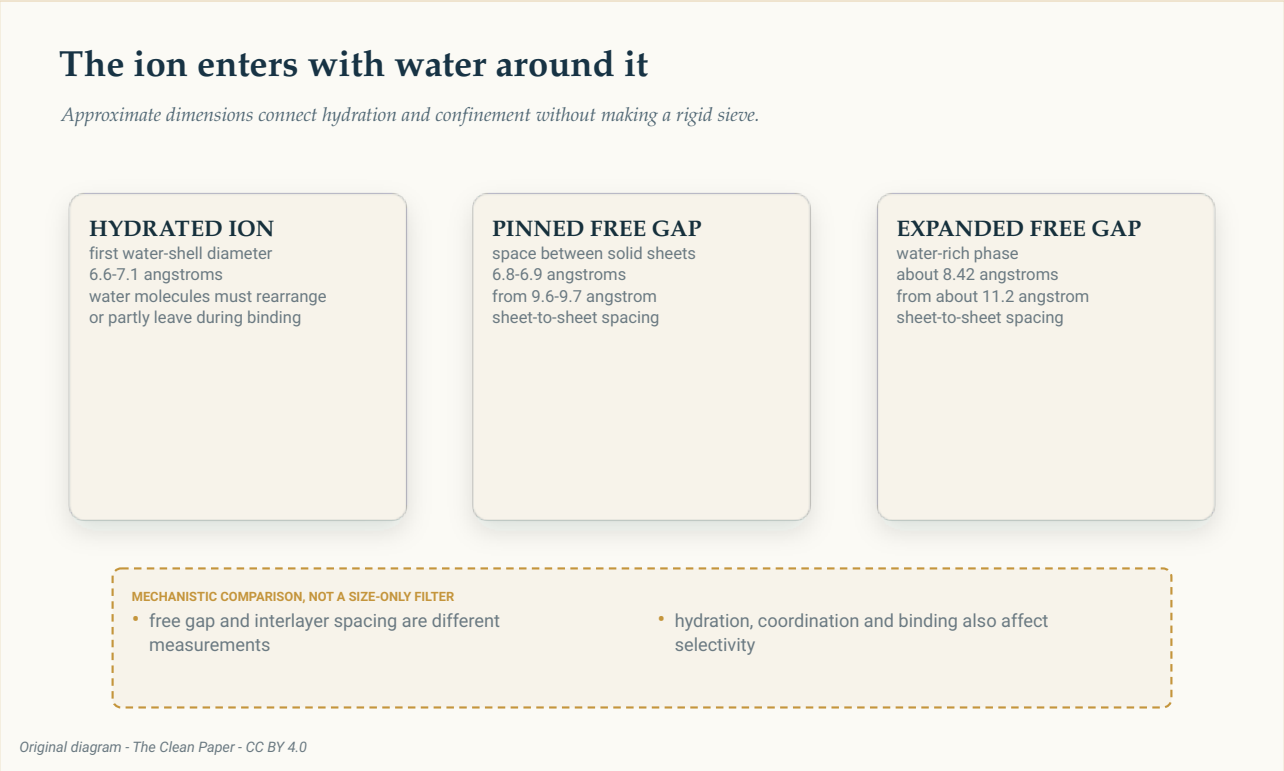
Във вода йонът не се движи сам. Водните молекули се подреждат около заряда му и образуват **хидратационна обвивка**. За да навлезе в тесен канал и да се свърже с твърдо вещество, йонът може да трябва да пренареди или да загуби част от този воден слой. Енергийната цена зависи както от йона, така и от заобикалящата го среда.

Размерите се измерват в **ангстрьоми (Å)**. Един ангстрьом е една десетмилиардна част от метъра (**1 Å** = $10^{-10}$ **m**). Диаметрите на първите хидратационни обвивки на изпитаните лантаниди са отчетени като приблизително **6,6 до 7,1 Å**.

Изследователите използват хидратиран слоест манганов оксид, наречен бузерит. Подредените му листове са на около **9,6 до 9,7 ангстрьома** един от друг, измерено от едно повтарящо се положение на листа до следващото. Но самият лист заема пространство. Свободната, запълнена с вода междина между листовете е едва около **6,8 до 6,9 ангстрьома**.

Това разграничение е важно. Междуслойно разстояние от 9,7 ангстрьома не означава отворен канал с ширина 9,7 ангстрьома.

Някои от по-леките лантаниди карат структурата да се разшири в по-богата на вода фаза. При нея разстоянието между листовете е около **11,2 ангстрьома**, а оценената свободна междина — около **8,42 ангстрьома**. По-тясна сродна структура, бирнеситът, има свободна междина около **4,42 ангстрьома**.




Сравнението е между приблизителния диаметър на хидратационната обвивка и свободната, запълнена с вода междина, а не между гол йон и пълното разстояние от лист до лист. Размерът е част от механизма, но не е цялото обяснение.

The Clean Paper CC BY 4.0

# Минералът може да се приспособява към йона

Без закрепване с магнезий каналът не е твърдо сито: подредените листове могат да се движат. В експериментите по-леките йони лантан, празеодим и неодим карат материала да поеме повече вода и да се отвори по-широко. По-тежките йони — от европий до итербий — обикновено оставят по-тесния канал непроменен. Самарият заема междинно положение между тези два отговора.

Статията нарича първия отговор **Група I**, а втория — **Група II**. Това са обозначения за начина, по който йоните карат конкретния материал да реагира, а не номера на групи от периодичната таблица. Границата между тях може да се измени и при други експериментални условия.

Тази структурна разлика помага при двойки от различни групи. При директен йонен обмен отчетеният коефициент на обогатяване е **7,8** за лантан спрямо диспрозий, **5,7** за празеодим спрямо диспрозий, **4,5** за неодим спрямо диспрозий и **2,6** за неодим спрямо европий.

Повечето съседни двойки са много по-трудни, с коефициенти на обогатяване около 1,1.

Стойност близо до 1 означава слабо предпочитание. Материалът различава по-лесно два йона, когато те предпочитат различни структури на канала, отколкото когато попадат близо един до друг в една и съща група на отговор.

## Магнезият закрепва канала

След това изследователите използват **електрохимична интеркалация**: електрична реакция, която вмъква йони между твърди слоеве. Магнезиевите йони остават в канала, докато редкоземните йони навлизат в него. Задържаният магнезий помага междуслойното разстояние в бузерита да не се увеличава.

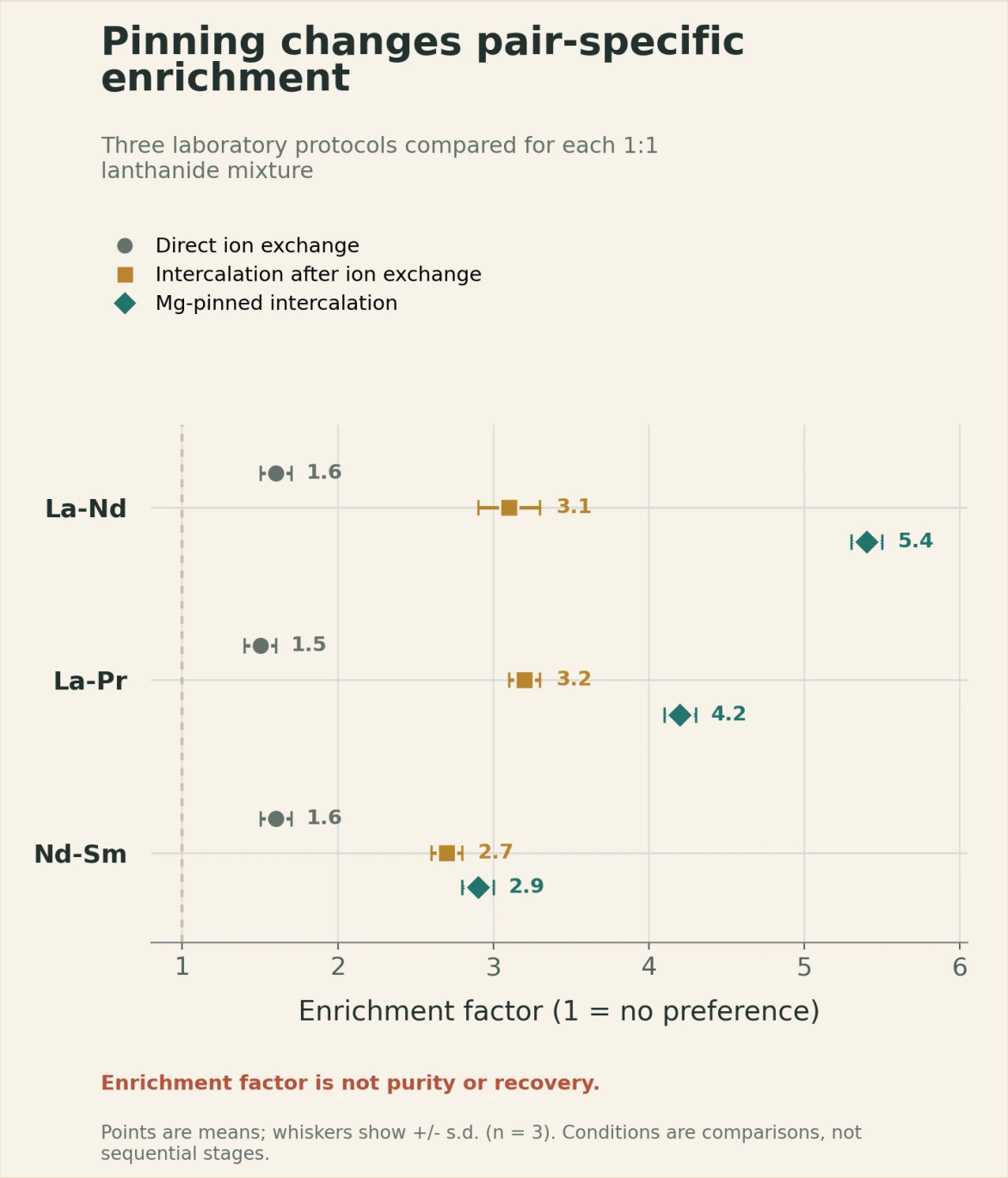
В тази по-тясна влажна междина постъпващият хидратиран йон разполага с по-малко място. Предложеният механизъм съчетава пространствено ограничаване, частична дехидратация, координация и свързване. **Координация** означава разположените наблизо атоми — често кислородни — които непосредствено обграждат йона и взаимодействат с него.

Доказателствата идват от няколко вида изследвания. Рентгеновите измервания проследяват структурата на твърдото вещество. Електрохимичните експерименти измерват вмъкването и разделянето. **Теорията на функционала на плътността**, квантовомеханичен изчислителен метод, сравнява структури, хидратация и свързване. Изчисленията помагат за тълкуването на механизма; те не са пряк филм на йон, движещ се през канала.

Механизмът не се свежда и до „по-малките йони преминават, по-големите спират“. Водната обвивка, реакцията на слоевете, енергийната цена на дехидратацията и начинът, по който йонът се координира с твърдото вещество, имат съвместен принос.

## Закрепването подобрява разделянето на избрани съседни двойки

Най-голямата подчертана промяна е при лантан и неодим: обогатяването нараства от **1,6 +/- 0,1** без закрепване на **5,4 +/- 0,1** при закрепване с магнезий. За лантан спрямо празеодим то се повишава от **1,5 +/- 0,1** на **4,2 +/- 0,1**. За неодим спрямо самарий — от **1,6 +/- 0,1** на **2,9 +/- 0,1**.




Всеки ред сравнява три отделни лабораторни протокола, а не последователни етапи на един процес. Коефициент 1 означава липса на предпочитание; по-високите стойности показват по-силно обогатяване за конкретната двойка. Точките показват средните стойности, а мустачките — +/- стандартното отклонение (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

При pH 2 стойността за лантан–неодим е **5,6 +/- 0,2**. Увеличаването на електричната скорост пет пъти, от 0,1C на 0,5C, я понижава от **5,4 +/- 0,1** на **4,3 +/- 0,4**. C-скоростта сравнява приложения електричен ток с капацитета на материала. По-високата скорост оставя на йоните и твърдото вещество по-малко време да реагират.

Нито една стойност не описва материала универсално. Обогатяването зависи от

двойката, структурата на твърдото вещество, киселинността и работната скорост.

Статията изпитва материала и в присъствието на големи количества нередкоземни йони. Изходните смеси съдържат един редкоземен йон на всеки 1000 конкуриращи йона. Отчетените стойности на селективност са около **1200** спрямо натрий, **6500** спрямо калций и **1700** спрямо магнезий.

Това е полезно доказателство, че при тези лабораторни условия обичайните йони не надделяват автоматично над разделянето. То не е изпитване на пълна течност, получена от руда, с всички нейни метали, киселинност и замърсители.

## Обогатяване, разделяне, чистота, извличане и възстановяване са различни резултати

В статията се използват няколко показателя за ефективност и те не могат да бъдат заменяни един с друг.

**Коефициентът на обогатяване** сравнява съотношението между два йона след разделянето със съотношението им преди него. Стойност 5,4 означава, че уловеният материал предпочита единия член на двойката 5,4 пъти по-силно, отколкото изходната смес.

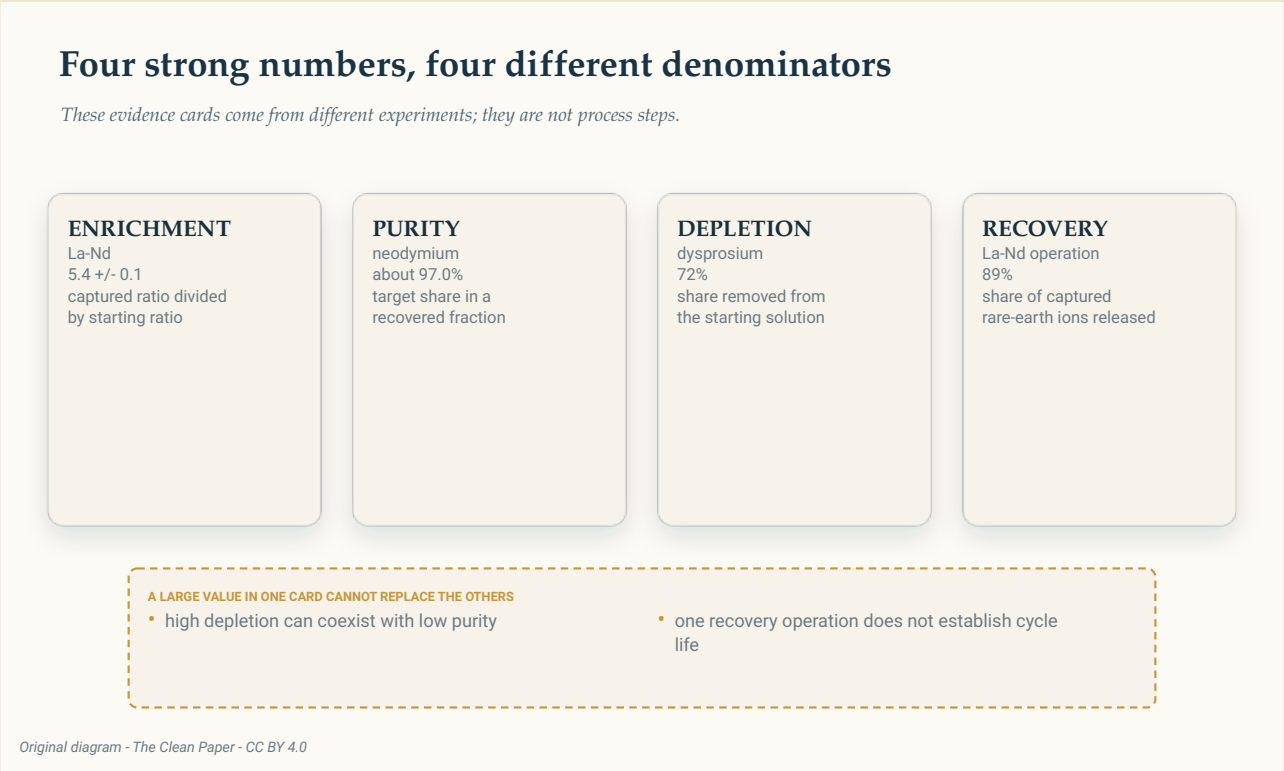
**Коефициентът на разделяне** отчита и останалото в течността: за всеки йон сравнява уловеното с неуловеното количество, а след това сравнява двата баланса. Затова той може да нараства с отстраняването на повече материал, дори когато коефициентът на обогатяване се изменя по различен начин.

**Чистотата** е делът на избрания йон във възстановената фракция. Двуетапните демонстрации достигат около **97,0% чистота на неодима** и **92,3% чистота на диспрозия** по съответните зададени схеми.

**Извличането** е частта, отстранена от изходния разтвор. Осем последователни добавяния на по 10 милиграма прах отстраняват **72% от диспрозия** в изпитване с неодим и диспрозий и дават натрупан коефициент на разделяне 10,8.

**Възстановяването** показва каква част от уловения йон впоследствие може да бъде освободена. Обратният йонен обмен възстановява **80%** при една операция с неодим и диспрозий. Електрохимичното отстраняване възстановява **89%** при операция с лантан и неодим.

Възстановяването показва обратимост. То не установява колко пъти един електрод може да бъде използван повторно, без да загуби ефективност.




Четирите отчетени показателя използват различни знаменатели и идват от различни експерименти. Те са отделни карти с доказателства, а не последователни етапи на един процес.

The Clean Paper CC BY 4.0

**Защо два впечатляващи процента могат да означават различни неща?**

Да предположим, че процес отстранява 90% от даден йон от изходната течност. Това е високо извличане. Ако заедно с него бъдат уловени много нежелани йони, възстановеният материал все пак може да има ниска чистота. Обратно, много чиста малка фракция може да означава слабо възстановяване, ако по-голямата част от целевия йон е останала в разтвора. Оценката на един процес изисква всички тези баланси, а не само най-голямото число.

# Демонстрираната апаратура все още е експеримент в бехерова чаша

Електрохимичните изпитвания, насочени към мащаба, започват с **5 милилитра** разтвор, съдържащ по 25 милимола на литър от всеки йон. Електродите носят приблизително **25 до 40 милиграма** активен материал.

Един електрод отстранява около 40% от неодима. Три последователно използвани електрода достигат приблизително **90% извличане** и натрупан коефициент на разделяне **16,6 +/- 0,4**. В зависимост от работната скорост реакциите продължават

от **200 минути до 13 часа**.

Тези размери и времена трябва да бъдат част от основния разказ, защото определят какво действително е демонстрирано.

Допълнителните материали посочват и ограничение от масопреноса. За цел с по-висока концентрация в бехерова чаша се оценява, че достигането на 50% общо извличане би изисквало **електрод от 266 милиграма**, или **532 милиграма активен материал на квадратен сантиметър**. Натрупването на толкова материал върху малък електрод би затруднило достигането на разтворените йони до цялата му маса. Затова за експеримента в бехерова чаша авторите преминават към по-разреден разтвор.

Хипотетична проточна клетка присъства само като прогноза. За приета клетка с обем 1,25 милилитра и електрод 5 на 5 сантиметра допълнителните материали оценяват приблизително **20 минути при 1C** или **40 минути при 0,5C** за около 90% извличане. Не е описан експеримент с такава проточна клетка.

Стълбицата завършва с граница: съществуват доказателства от бинарни и поетапни лабораторни изпитвания, докато времето за проточен процес и екологичните показатели остават прогнозни или основани на сценарии, а не демонстрирани в промишлен мащаб.

The Clean Paper CC BY 4.0

# Екологичното сравнение е сценарий, а не резултат от завод

Допълнителната оценка на жизнения цикъл сравнява стъпки на разделяне, завършващи с редкоземни оксиди, и отчита вложенията за **1 килограм неодимов оксид**.

Тя не включва добива, предварителната обработка на рудата или цялостна търговска верига за рафиниране. Лабораторният процес е представен чрез допускания, събрани от множество източници. Живот на електродите от **10, 20 и 100 цикъла** са сценарийни стойности и стойности за анализ на чувствителността, а не издръжливост, измерена в това изследване. Моделът приема, че разтворът за възстановяване на магнезия може да се използва повторно, докато концентрацията му се промени с 10%, приема **95% рециклиране на водата** и включва калциниране при 450–600 градуса по Целзий в продължение на два часа, въпреки че тук калциниране не е демонстрирано експериментално.

**Оценката на жизнения цикъл** отчита въздействията върху околната среда в рамките на зададена системна граница. Отговорът ѝ е толкова широк, колкото тази граница, и толкова надежден, колкото са инвентарът и допусканията за мащаба.

Анализът може да покаже къде енергията, материалите и повторната употреба са важни. Той не може да докаже, че търговска версия би имала по-ниско въздействие върху околната среда от промишлената екстракция с разтворители.

# Механизъм, платформа и дълъг инженерен път

Статията установява, че разстоянието и химичната среда в хидратирано слоесто твърдо вещество могат съзнателно да бъдат контролирани, за да се подобри разделянето на избрани лантаниди. Закрепването с магнезий не просто добавя още едно място за химично свързване: то ограничава структурата, през която трябва да преминат обвитите във вода йони.

Този резултат поставя практически въпроси. Ще се запази ли ефективността при реални смеси, получени от руда? Могат ли електродите да бъдат произведени с работещо масово натоварване? Колко стабилен е мангановият оксид при многократни цикли на вмъкване и освобождаване? Може ли непрекъсната клетка да поддържа селективност, производителност и воден баланс? Как би изглеждало екологичното сравнение с измерени инвентари от пилотен мащаб?

Експериментът не отговаря на тези въпроси. Той ги прави по-конкретни.

Постижението не е завършена рафинерия за редкоземни елементи. То е доказателство, че няколко ангстрьома контролирано, запълнено с вода пространство могат да променят едно трудно разделяне.

# Накратко

Изследователи използват хидратиран слоест манганов оксид, за да разделят избрани двойки лантанидни йони във вода. Свободната междина в материала е около 6,8–6,9 ангстрьома, близо до отчетения диаметър от 6,6–7,1 ангстрьома на първите хидратационни обвивки на йоните. Задържаният магнезий помага каналът да остане закрепен и подобрява специфичното за двойките обогатяване, включително за лантан–неодим от 1,6 на 5,4 и за лантан–празеодим от 1,5 на 4,2. Изследването описва и изпитвания при голямо количество конкуриращи йони, поетапно постигане на чистота, последователно извличане и операции по възстановяване. Демонстрираният мащаб остава 5-милилитрови изпитвания в бехерова чаша с 25–40 милиграма активен материал и време за реакция от 200 минути до 13 часа. Времето за проточна клетка е прогнозирано, повторната употреба в много цикли не е изпитана, а сравнението на жизнения цикъл зависи от допускания за лабораторен мащаб. Статията подкрепя механизъм на пространствено ограничаване и лабораторна платформа, а не промишлен заместител на екстракцията с разтворители.

# Проверка без увъртане

**Какво показва статията:** Задържането с магнезий на хидратирана междина в манганов оксид около 6,8–6,9 ангстрьома променя разделянето на избрани двойки лантаниди. Структурни измервания, електрохимия и изчисления подкрепят механизъм, включващ пространствено ограничаване, дехидратация, координация и свързване.

**Какво се представя най-добре:** При зададени условия обогатяването за лантан–неодим достига 5,4 +/- 0,1, а за лантан–празеодим — 4,2 +/- 0,1. Стойностите за други двойки се различават. Отделни експерименти отчитат чистота, извличане и възстановяване, които използват различни знаменатели.

**Какво не показва:** Универсален разделител за всички редкоземни елементи; работа с пълен поток от руда; демонстрирана непрекъсната проточна клетка; издръжливи електроди за много цикли; замяна на екстракцията с разтворители; или доказано по-добро екологично представяне в търговски мащаб.

**Основни ограничения на мащаба:** Демонстрираните изпитвания използват 5 милилитра разтвор, приблизително 25–40 милиграма активен материал и продължават от 200 минути до 13 часа. Целта с по-висока концентрация предполага проблем с натоварване от 532 милиграма на квадратен сантиметър. Времената за проточен процес са екстраполирани. Животът на електродите и основни входни данни за рециклиране в оценката на жизнения цикъл са допускания.

**Колко доверие трябва да има един неспециалист?** Високо доверие в отчетените лабораторни измервания за посочените двойки и условия. Умерено доверие в предложеното молекулно обяснение, защото то съчетава преки структурни и електрохимични

данни с изчисления. Ниско доверие, че настоящите данни предсказват промишлена производителност, експлоатационен живот или екологично представяне.

## Източници

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