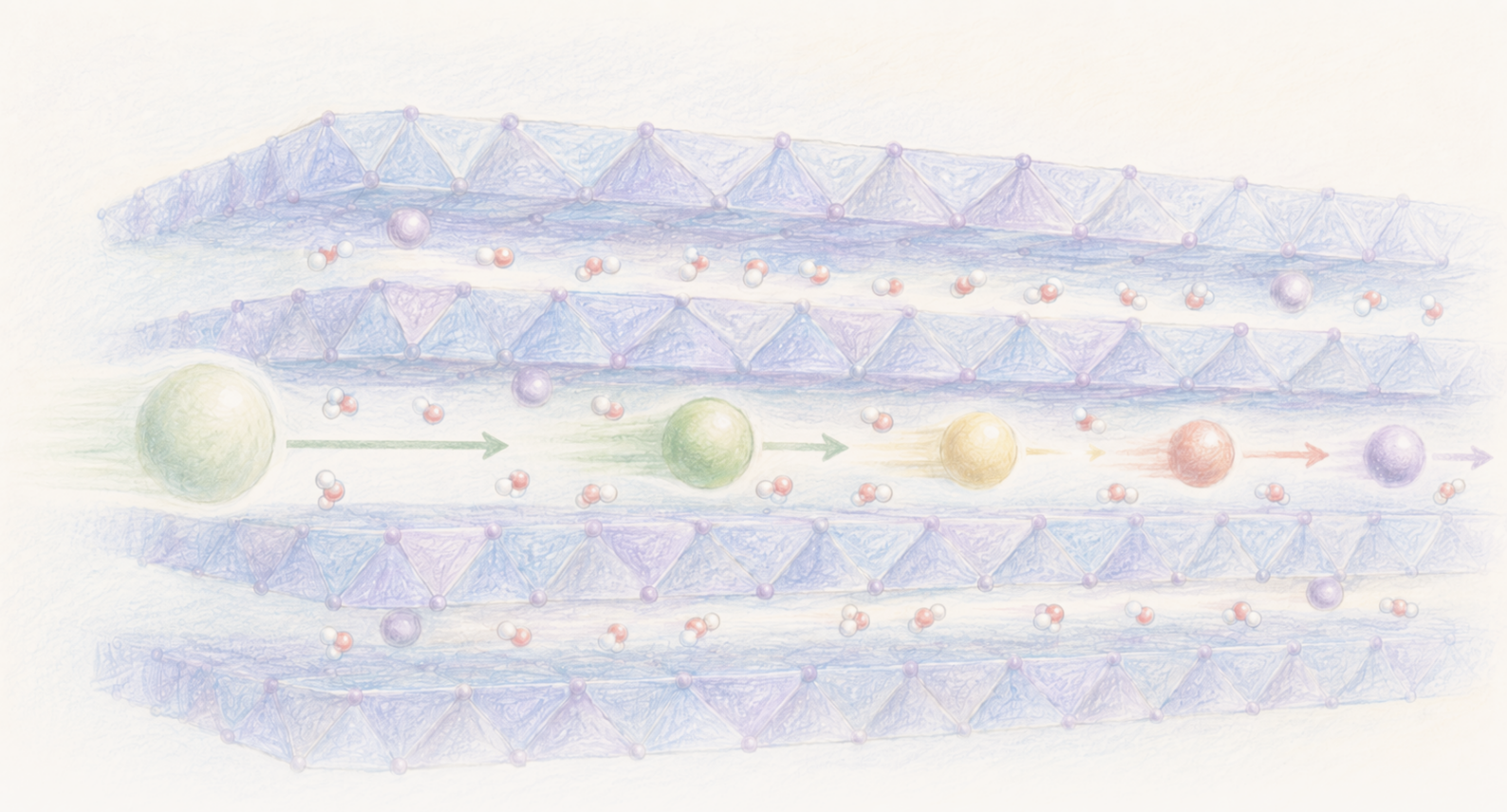


The Clean Paper

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

水で満たされた鉱物チャネルを固定すると、よく似た希土類イオンを分けやすくなった

マグネシウムで水和マンガン酸化物の隙間をランタノイドイオンの水和殻に近い幅へ保つと、実験室試験で特定のイオン対の濃縮が改善した。実証されたのはミリリットル量の溶液とミリグラム量の材料を用いた実験であり、フロー運転、長期サイクル寿命、商業規模での環境性能はまだ示されていない。

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

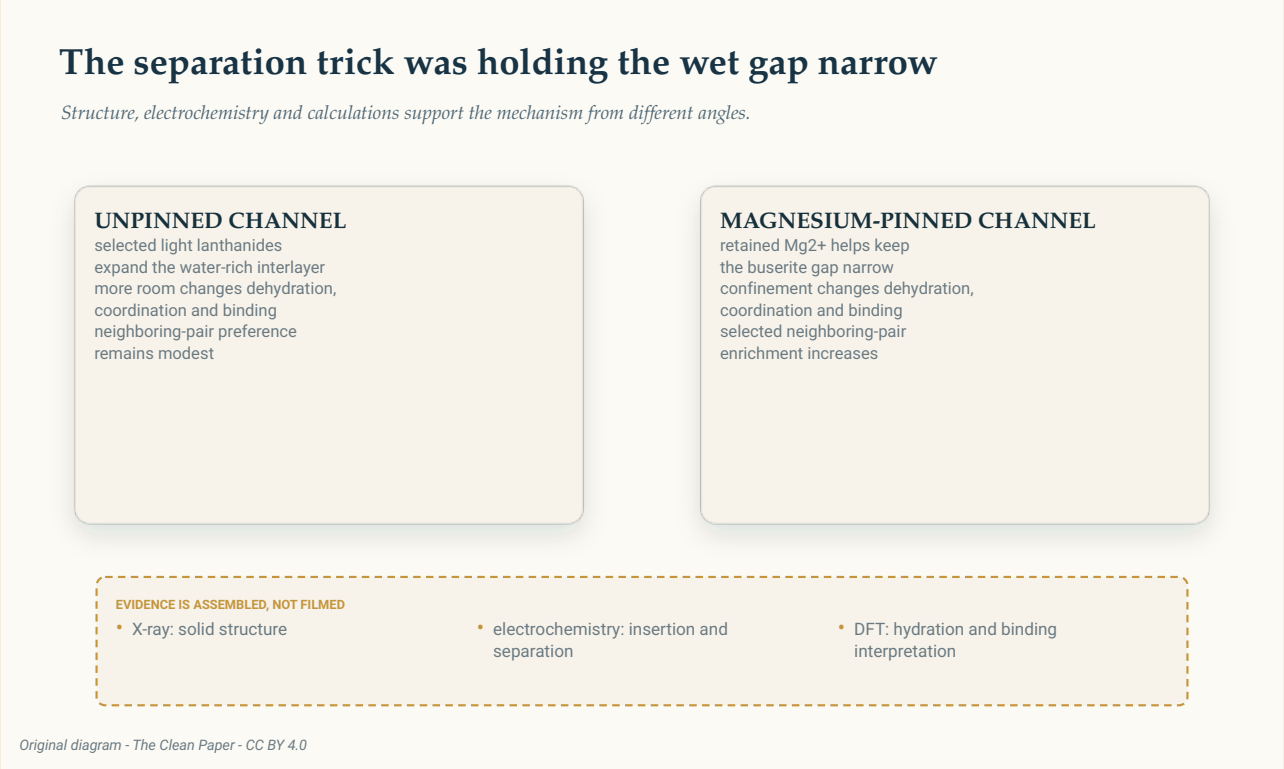
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

水で満たされた鉱物チャネルを固定すると、よく似た希土類イオンを分けやすくなった

希土類イオンの分離が難しいのは、遠くからきょうだいを見分けにくいのと同じ理由だ。違いは確かにあるが、小さい。

ランタノイドは周期表で隣り合って並び、通常は同じ電荷のイオンをつくる。系列を横切るにつれて大きさは徐々に変わるが、化学的挙動は似たままだ。そのため工業的な精製では、分離工程を何度も繰り返す必要がある。

新しい実験室研究は、この問題に**閉じ込め**という方法で取り組んだ。研究者らは、水で満たされた隙間を挟んで積層するマンガン酸化物のシートを使った。希土類イオンは水分子に包まれた状態でこの隙間へ近づく。支えがなければ、シートはイオンを受け入れるために広がることができる。マグネシウムイオンは支えのように働き、シート間に残ることで隙間を狭く保つのを助けた。すると希土類イオンごとに、水の一部を外してチャネルへ入り、固体中の酸素原子へ結合するために必要なエネルギーが異なった。



固定していないチャネルとマグネシウムで固定したチャネルは、構造解析、電気化学、計算に支えられた機構的解釈である。分子過程の全体を単一の実験で直接観察したわけではない。

The Clean Paper CC BY 4.0

試験した一組、ランタンとネオジムでは、この**固定**によって濃縮係数が 1.6 から **5.4** へ上がった。ランタンとプラセオジムでは 1.5 から **4.2** へ上昇した。濃縮係数は、分離後の 2 種類のイオンの比を、分離前の比と比較する指標である。1 なら選好がないことを意味する。5.4 なら、捕捉された材料が出発混合物よりもネオジムをランタンに対して 5.4 倍強く選好したという意味だ。

これは、特定のイオン対について意味のある実験室結果である。しかし、すべての希土類をきれいに分離できるようになったこと、フロー工程が実証されたこと、あるいは溶媒抽出を置き換えられることの証拠ではない。

この論文の最も強いアイデアは、精製工場よりずっと小さい。**濡れた鉱物の隙間を開かせないこと**だ。

水中のイオンは裸の原子より大きい

希土類元素にはランタノイドに加え、スカンジウムとイットリウムが含まれる。この研究では、ランタンからイッテルビウムまでの正に帯電した 12 種類のランタノイドイオンを試験した。セリウムは酸化状態が変わりやすいため、放射性のプロメチウムは放射性であるため除外された。

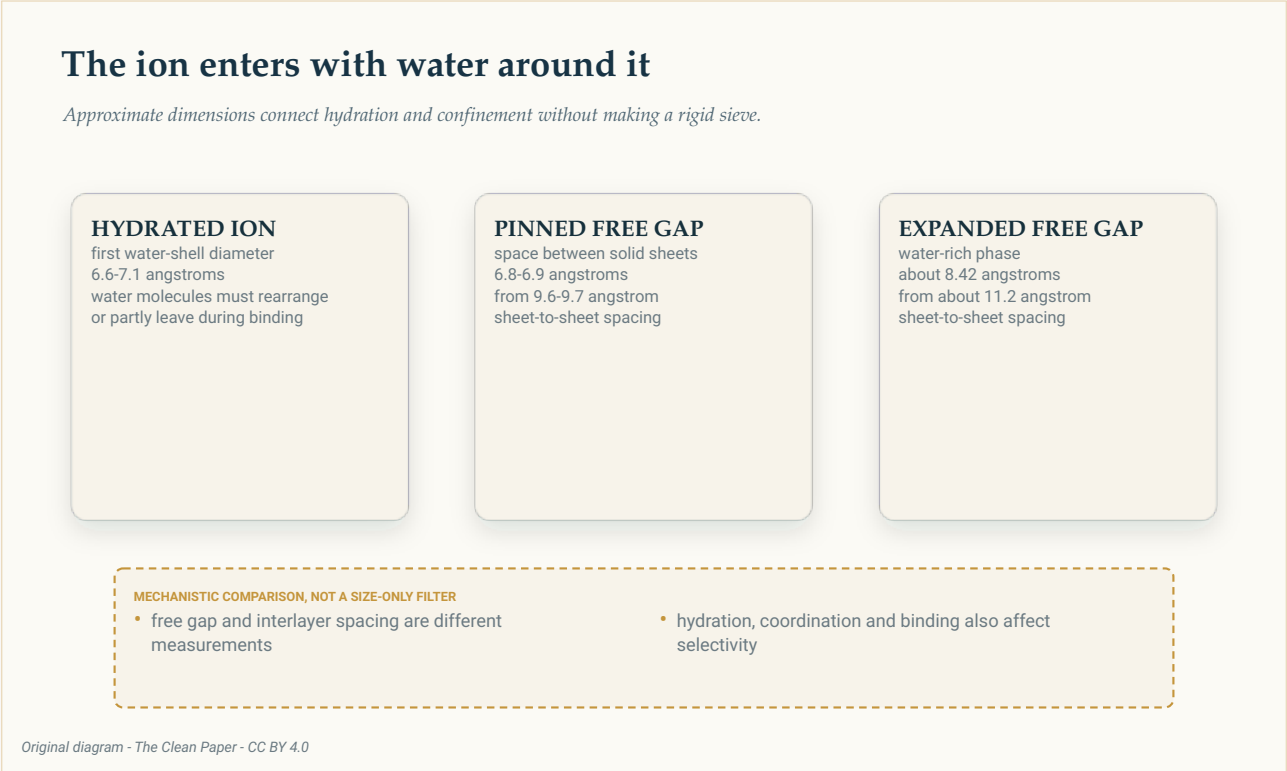
水中で、イオンは単独では移動しない。水分子が電荷の周囲に並び、**水和殻**をつくる。狭いチャネルへ入り固体へ結合するには、イオンがこの水の層を組み替えたり、一部を脱いだりする必要がある。そのエネルギーコストは、イオンそのものと周囲の環境の両方に依存する。

寸法は**オングストローム（Å）**で測られる。1 オングストロームは 1 メートルの 100 億分の 1、すなわち **1 Å =** 10^{-10} **m** である。試験したランタノイドの第 1 水和殻の直径は、およそ **6.6〜7.1 Å** と報告された。

研究者らは、ブセライトと呼ばれる水和層状マンガン酸化物を使った。積層したシート同士の間隔は、繰り返し構造の一方のシート位置から次のシート位置まで測ると約 **9.6〜9.7 Å** だった。しかしシート自体にも厚みがある。シート間で実際に水が自由に占められる隙間は、約 **6.8〜6.9 Å** しかなかった。

この違いは重要だ。層間距離が 9.7 Å だからといって、開いたチャネルが 9.7 Å あるわけではない。

一部の軽いランタノイドは、構造をより多くの水を含む相へ膨張させた。その場合、シート間隔は約 **11.2 Å**、推定される自由隙間は約 **8.42 Å** だった。関連するより狭い構造であるバーネサイトでは、自由隙間は約 **4.42 Å** だった。



比較しているのは、おおよその水和殻直径と水で満たされた自由隙間であり、裸のイオンとシート間距離全体ではない。大きさは機構の一部だが、説明のすべてではない。

The Clean Paper CC BY 4.0

鉱物はイオンに合わせて変形できる

マグネシウムで固定しなければ、チャネルは硬いふるいではない。積層シートは動ける。実験では、軽いランタン、プラセオジム、ネオジムのイオンが材料により多くの水を取り込ませ、隙間を広げた。ユウロピウムからイッテルビウムまでの重いイオンは、より狭いチャネルを保つ傾向があった。サマリウムはその中間に位置した。

論文では前者を **Group I**、後者を **Group II** と呼ぶ。これは、この特定材料が各イオンにどう応答したかを示すラベルであり、周期表の族番号ではない。また境界は、別の実験条件では変わる可能性がある。

この構造差は、異なるグループにまたがるイオン対の分離を助けた。直接イオン交換では、報告された濃縮係数はランタン対ジスプロシウムで **7.8**、プラセオジム対ジスプロシウムで **5.7**、ネオジム対ジスプロシウムで **4.5**、ネオジム対ユウロピウムで **2.6** だった。

隣接するイオン対の大半ははるかに難しく、濃縮係数は 1.1 前後だった。1 に近い係数は、ほとんど選好がないことを意味する。2 つのイオンが異なるチャネル構造を好む場合は、同じ応答グループ内で近接している場合よりも、この材料は区別しやすかった。

マグネシウムがチャネルを固定する

次に研究者らは**電気化学的インターカレーション**を用いた。これは電気化学反応によって固体の層間へイオンを挿入する方法である。希土類イオンが入るときも、マグネシウムイオンはチャネル内に残った。残留したマグネシウムが、ブセライトの層間距離が広がるのを抑えた。

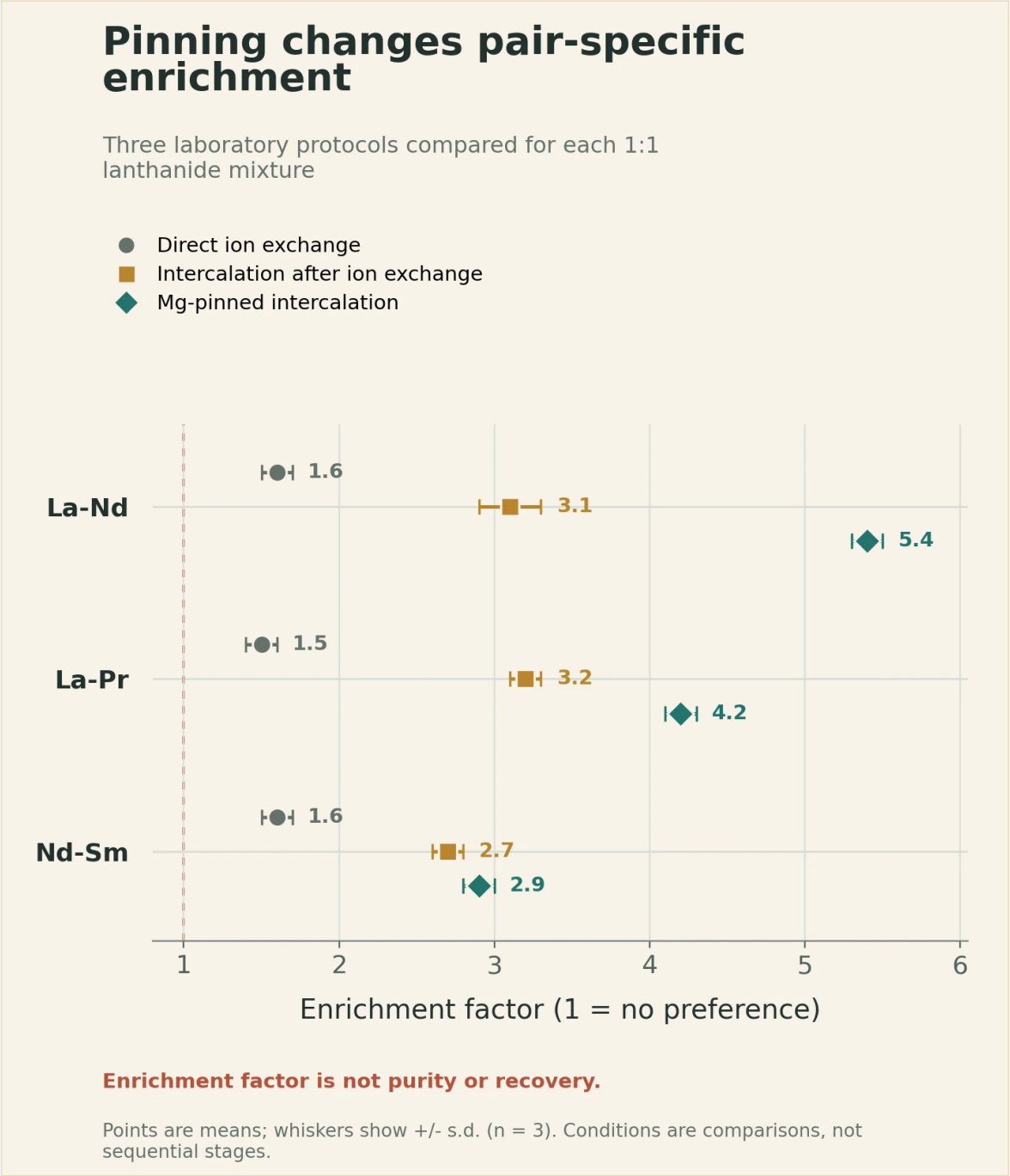
このより狭い濡れた隙間では、入ってくる水和イオンが使える空間が少ない。提案された機構は、閉じ込め、部分的な脱水和、配位、結合を組み合わせたものだ。**配位**とは、イオンのすぐ近くを取り囲み直接相互作用する原子、しばしば酸素原子との関係を指す。

証拠は複数種類の研究から得られている。X 線測定は固体構造を追跡した。電気化学実験は挿入と分離を測定した。量子力学計算である**密度汎関数理論**は、構造、水和、結合を比較した。計算は機構の解釈を助けるが、1 個のイオンがチャネルを移動する様子を直接撮影したものではない。

また、機構は単純な「小さいイオンは通り、大きいイオンは止まる」というものでもない。水和殻、層がどう応答するか、脱水和にどれだけのエネルギーが必要か、イオンが固体とどう配位するか、そのすべてが寄与する。

固定によって特定の隣接イオン対の濃縮が改善した

最も大きく強調された変化はランタンとネオジムで、固定なしの **1.6 +/- 0.1** から、マグネシウム固定ありでは **5.4 +/- 0.1** へ上昇した。ランタン対プラセオジムは **1.5 +/- 0.1** から **4.2 +/- 0.1** へ、ネオジム対サマリウムは **1.6 +/- 0.1** から **2.9 +/- 0.1** へ上昇した。



各行は1つの工程の連続段階ではなく、3つの別々の実験室プロトコルを比較している。係数1は選好なしを意味し、値が高いほど、そのイオン対に特有の濃縮が強い。点は平均、ひげは +/-標準偏差（n = 3）を示す。

The Clean Paper CC BY 4.0

pH 2では、ランタン–ネオジムの値は **5.6 +/- 0.2** だった。電気的なレートを 0.1C から 0.5C へ 5 倍にすると、値は **5.4 +/- 0.1** から **4.3 +/- 0.4** へ下がった。C レートは、加える電流を材料の容量と比較する指標である。高いレートでは、イオンと固体が応答する時間が短くなる。

材料を普遍的に表す単一の値はない。濃縮はイオン対、固体構造、酸性度、運転レートに依存する。

論文では、希土類以外の大量のイオンが存在する条件でも材料を試した。出発混合物には、希土類イオン 1 個に対して競合イオン 1,000 個が含まれていた。報告された選択性は、ナトリウムに対し

て約 **1,200**、カルシウムに対して約 **6,500**、マグネシウムに対して約 **1,700** だった。

これは、こうした実験室条件では一般的なイオンが自動的に分離を圧倒するわけではないという有用な証拠だ。しかし、すべての金属、酸性度、汚染物質を含む実際の鉱石由来液を丸ごと試験したものではない。

濃縮、分離、純度、除去、回収は別々の結果

論文には複数の性能指標が登場するが、互いに置き換えることはできない。

濃縮係数は、分離後の 2 種類のイオンの比を分離前の比と比較する。5.4 なら、捕捉材料が出発混合物よりも、そのイオン対の一方を 5.4 倍強く選好したことを意味する。

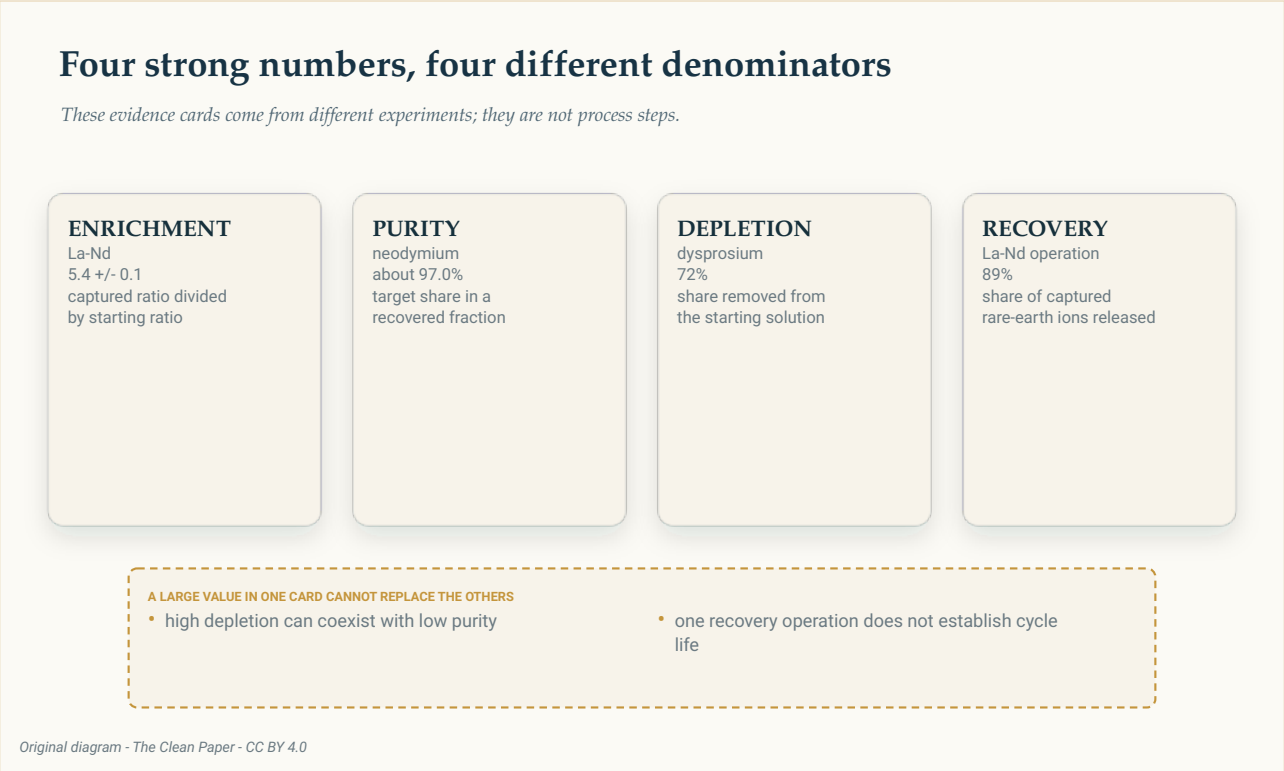
分離係数は、液中に残った量も考慮する。各イオンについて、捕捉された量と捕捉されなかった量の比を求め、それら 2 つの収支を比較する。そのため、濃縮係数が別の挙動を示していても、より多くの材料を除去するにつれて分離係数が上がることがある。

純度は、回収された画分の中で目的イオンが占める割合である。2 段階の実証では、指定された経路で約 **97.0% のネオジム純度**と **92.3% のジスプロシウム純度**に達した。

除去率は、出発溶液から取り除かれた割合である。10 ミリグラムの粉末を 8 回順次加えたネオジム–ジスプロシウム試験では、**ジスプロシウムの 72%** が除去され、累積分離係数は 10.8 だった。

回収率は、捕捉したイオンを後からどれだけ放出できるかを見る。逆イオン交換では、あるネオジム–ジスプロシウム操作で **80%** を回収した。電気化学的除去では、ランタン–ネオジム操作で **89%** を回収した。

回収できることは可逆性を示す。しかし、性能を維持したまま電極を何回再利用できるかは確立しない。



報告された 4 つの指標は分母が異なり、別々の実験から得られている。これは証拠を並べたカードであって、一つの工程の連続段階ではない。

The Clean Paper CC BY 4.0

> **なぜ、どちらも高い割合でも意味が違うのか？**
>
> ある工程が出発液から目的イオンの 90% を除去したとする。これは高い除去率だ。しかし不要なイオンも大量に一緒に取れていれば、回収材料の純度は低いかもしれない。逆に、ごく少量の非常に純粋な画分が得られても、目的物の大部分を残していれば回収率は低い。工程を評価するには、最大の数字だけでなく、これらすべての収支が必要だ。

実証された装置はまだビーカー実験である

スケールを意識した電気化学試験は、各イオンを 25 mmol/L 含む **5 ミリリットル**の溶液から始めた。電極に載せた活物質はおよそ **25〜40 ミリグラム**だった。

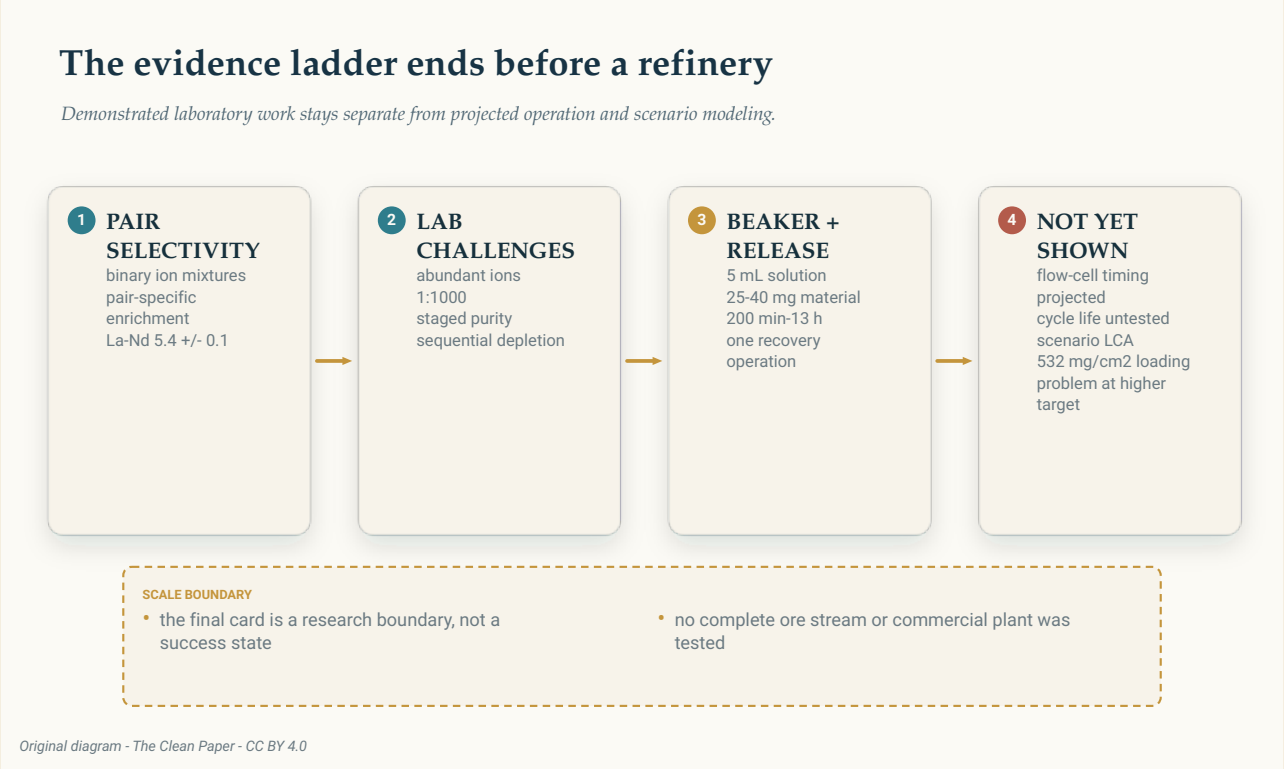
1 枚の電極でネオジムの約 40% を除去した。3 枚の電極を直列に使うと、約 **90% の除去率**と累積分離係数 **16.6 +/- 0.4** に達した。運転レートに応じて、反応には **200 分〜13 時間**かかった。

この寸法と時間は、何が実証されたかを定義するため、中心的な結果として扱う必要がある。

補足資料は、物質移動の限界も示している。より高濃度のビーカー条件で総量の 50% を除去する目標には、**266 ミリグラムの電極**、すなわち **1 平方センチメートルあたり 532 ミリグラムの活物質**が必要と推定された。小さな電極にこれだけの材料を詰め込むと、溶存イオンがすべての材料へ届き

にくくなる。そのため著者らは、ビーカー実験ではより希薄な溶液へ移行した。

仮想的なフローセルは推定としてのみ登場する。5 × 5 cm の電極を備えた 1.25 mL のセルを仮定すると、補足資料では約 90% の除去に **1C で約 20 分、0.5C で約 40 分**と見積もっている。このフローセル実験自体は報告されていない。



この段階図は境界で終わる。二成分系および段階的な実験室証拠は存在する一方、フローセルの時間と環境性能は、プラント規模で実証されたものではなく、推定またはシナリオに基づく。

The Clean Paper CC BY 4.0

環境比較はシナリオであって、プラントの実績ではない

補足資料のライフサイクル評価は、希土類酸化物を最終産物とする分離工程を比較し、**酸化ネオジム 1 kg** あたりの投入量を報告している。

採掘、鉱石の前処理、完全な商業精製チェーンは含まれていない。実験室工程は、複数の情報源から組み立てた仮定を使って表現されている。電極寿命の **10、20、100 サイクル**はシナリオと感度分析の値であり、この研究で測定した耐久性ではない。モデルは、マグネシウム回収溶液を濃度が 10% 変化するまで再利用できると仮定し、**95% の水リサイクル**を仮定し、450〜600 °C で 2 時間の焼成を含めているが、この研究で焼成工程自体が実験的に実証されたわけではない。

ライフサイクル評価は、設定されたシステム境界の中で環境負荷を計算する。その答えの範囲は境

界の広さまでであり、信頼性はインベントリとスケール仮定の信頼性に左右される。

この分析から、エネルギー、材料、再利用のどこが重要かは分かる。しかし、商業版が工業的な溶媒抽出より環境負荷を低くできると証明するものではない。

機構とプラットフォーム、そして長い工学への道

この論文は、水和した層状固体の間隔と化学環境を意図的に制御することで、特定のランタノイド分離を改善できることを示した。マグネシウムによる固定は、単に別の化学的結合部位を加えただけではない。水に包まれたイオンが通らなければならない構造そのものを拘束した。

この結果は、実用上の問いを開く。実際の鉱石由来混合物でも性能は保てるか。実用的な質量担持量で電極を製造できるか。マンガン酸化物は多数回の挿入・放出サイクルにどれほど耐えるか。連続セルで選択性、処理量、水収支を維持できるか。実測したパイロット規模のインベントリを使えば、環境比較はどう変わるか。

この実験はそれらに答えていない。しかし、問いをより具体的にした。

成果は完成した希土類精製工場ではない。**数オングストロームの制御された水充填空間が、難しい分離を変えうる**という証拠である。

要点

研究者らは、水和した層状マンガン酸化物を使って、水中の特定のランタノイドイオン対を分離した。材料の自由隙間は約 6.8〜6.9 Å で、報告されたイオンの第 1 水和殻直径 6.6〜7.1 Å に近かった。残留マグネシウムがチャネルを固定し、ランタン–ネオジムでは 1.6 から 5.4、ランタン–プラセオジムでは 1.5 から 4.2 へと、イオン対特異的な濃縮を改善した。研究では、大量の競合イオンを加えた試験、段階的な純度向上、逐次除去、回収操作も報告された。実証規模は、活物質 25〜40 mg を使う 5 mL のビーカー試験で、反応時間は 200 分〜13 時間だった。フローセルの時間は推定で、多数サイクルの再利用は試験されず、ライフサイクル比較は実験室規模の仮定に依存した。この論文が支持するのは閉じ込め機構と実験室プラットフォームであり、溶媒抽出の工業的代替ではない。

冷静に見ると

論文が示したこと：残留マグネシウムで水和マンガン酸化物の隙間を約 6.8〜6.9 Å に保つと、特定のランタノイド対の分離が変化した。構造測定、電気化学、計算は、閉じ込め、脱水和、配位、結合が関わる機構を支持する。

最も良かった性能：指定条件では、ランタン–ネオジムの濃縮係数は 5.4 +/- 0.1、ランタン–プラセオジムは 4.2 +/- 0.1 に達した。他のイオン対では値が異なった。別々の実験では、異なる分母を使う

純度、除去率、回収率も報告された。

示していないこと：すべての希土類に使える万能分離材、完全な鉱石流での運転、実証済みの連続フローセル、長寿命で多数回使える電極、溶媒抽出の置換、商業規模での環境優位性は示していない。

主なスケール上の限界：実証試験は 5 mL の溶液、およそ 25〜40 mg の活物質、200 分〜13 時間を使った。より高濃度の目標では、532 mg/cm^2 という担持量上の問題が示唆された。フロー時間は外挿だった。ライフサイクル評価の電極寿命と主要なリサイクル投入量は仮定だった。

一般読者はどの程度信頼すべきか？名前の挙がったイオン対と条件での実験室測定には高い信頼を置ける。提案された分子機構には、直接的な構造・電気化学データと計算を組み合わせているため中程度の信頼が妥当だ。現在のデータから工業的な処理量、寿命、環境性能を予測できるという点には、低い信頼にとどめるべきである。

出典

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