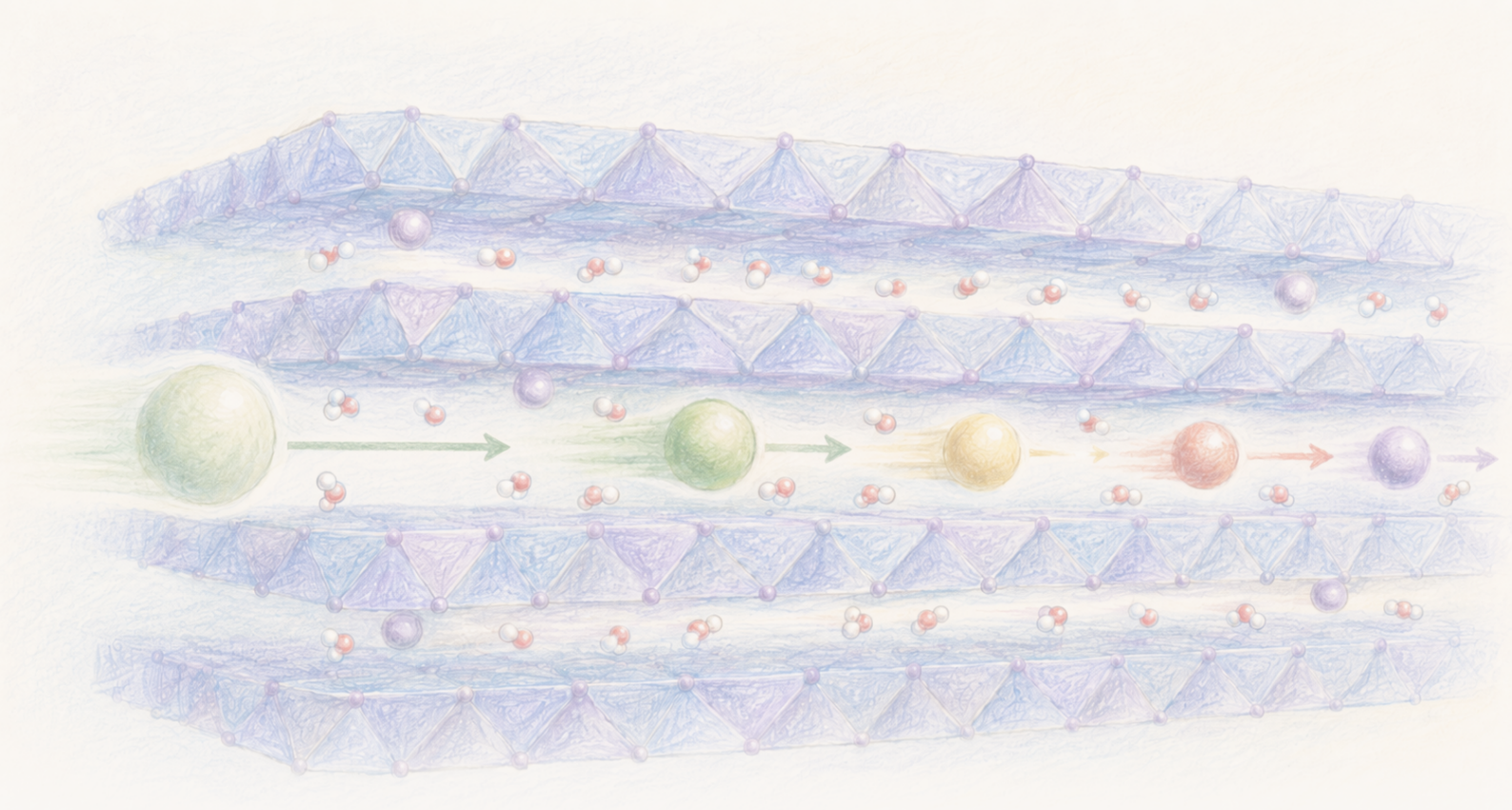


The Clean Paper

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

Фиксация заполненного водой минерального канала помогла разделить похожие редкоземельные ионы

Магний удерживал зазор гидратированного оксида марганца близким к ширине водной оболочки иона лантаноида и улучшал обогащение отдельных пар в лабораторных испытаниях. Продемонстрированная работа использовала миллилитры раствора и миллиграммы материала; проточный режим, длительная циклическая работа и коммерческие экологические показатели остаются недоказанными.

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

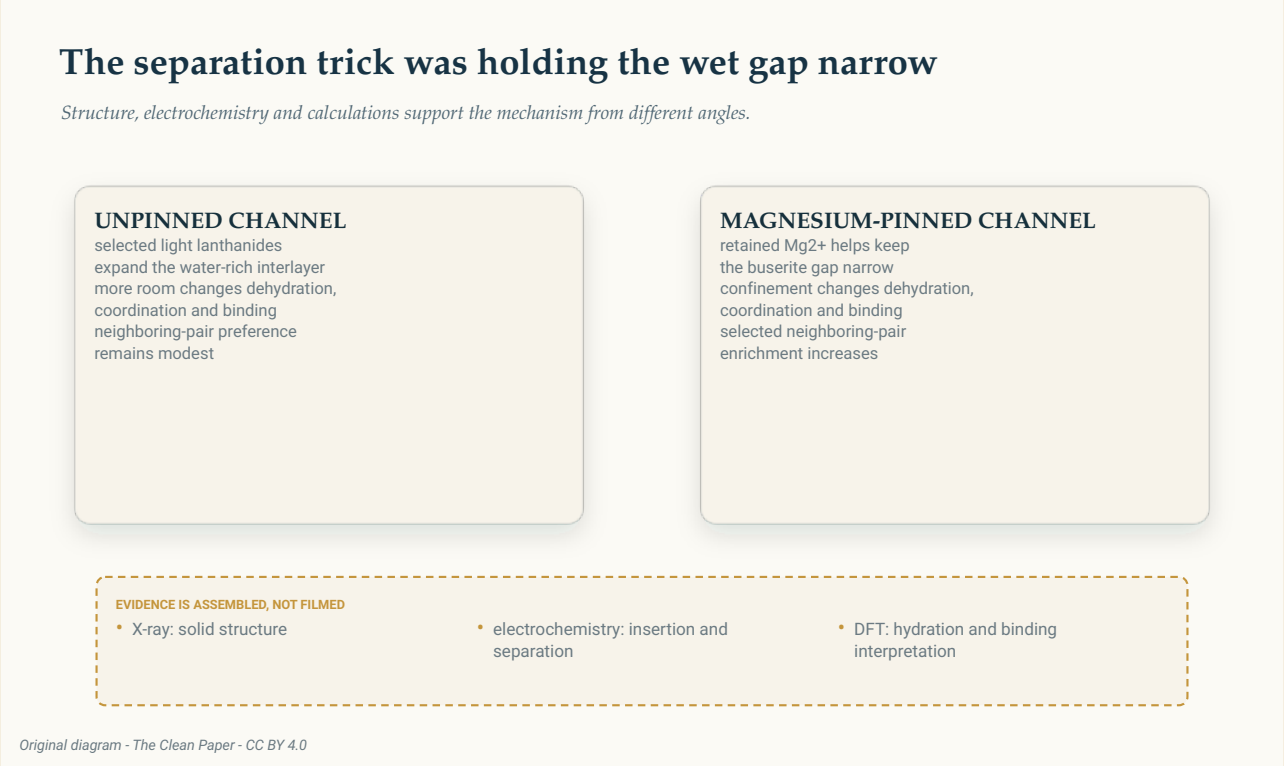
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Фиксация заполненного водой минерального канала помогла разделить похожие редкоземельные ионы

Редкоземельные ионы трудно разделять по той же причине, по которой издалека трудно различить братьев и сестёр: различия реальны, но малы.

Лантаноиды расположены рядом в периодической таблице и обычно образуют ионы с одинаковым зарядом. Их размеры постепенно меняются вдоль ряда, а химическое поведение остаётся сходным. Поэтому промышленное рафинирование требует множества повторяющихся стадий разделения.

Новое лабораторное исследование подошло к задаче через пространственное ограничение. Исследователи использовали сложенные слоями листы оксида марганца с заполненным водой зазором между ними. Редкоземельный ион подходит к этому зазору окружённым молекулами воды. Без распорки листы могут раздвинуться, чтобы его вместить. Ионы магния действовали как распорка: оставаясь между листами, они помогали сохранять узкий зазор. Разным редкоземельным ионам приходилось платить разную энергетическую цену за частичное удаление воды, вход в канал и связывание с атомами кислорода в твёрдом материале.



Нефиксированный и зафиксированный магнием каналы — механистические интерпретации, поддержанные структурными данными, электрохимией и расчётами. Ни один отдельный эксперимент не наблюдал всю молекулярную последовательность целиком.

The Clean Paper CC BY 4.0

Для одной испытанной пары — лантана и неодима — такая **фиксация** увеличила коэффициент обогащения с 1,6 до **5,4**. Для лантана и празеодима он вырос с 1,5 до **4,2**. Коэффициент обогащения сравнивает отношение двух ионов после разделения с их отношением до него. Значение 1 означало бы отсутствие предпочтения; 5,4 означает, что захваченный материал отдавал предпочтение неодиму перед лантаном в 5,4 раза сильнее, чем исходная смесь.

Это значимые лабораторные результаты для конкретных пар. Они не доказывают, что теперь можно чисто разделить все редкоземельные элементы, что продемонстрирован проточный процесс или что можно заменить экстракцию растворителями.

Самая сильная идея статьи меньше целого завода: не дать влажному минеральному зазору раскрыться.

Ион в воде больше голого атома

К редкоземельным элементам относятся лантаноиды, а также скандий и иттрий. В исследовании испытали двенадцать положительно заряженных ионов лантаноидов от лантана до иттербия. Церий исключили, потому что он легко меняет степень окисления, а радиоактивный прометий — по очевидной причине.

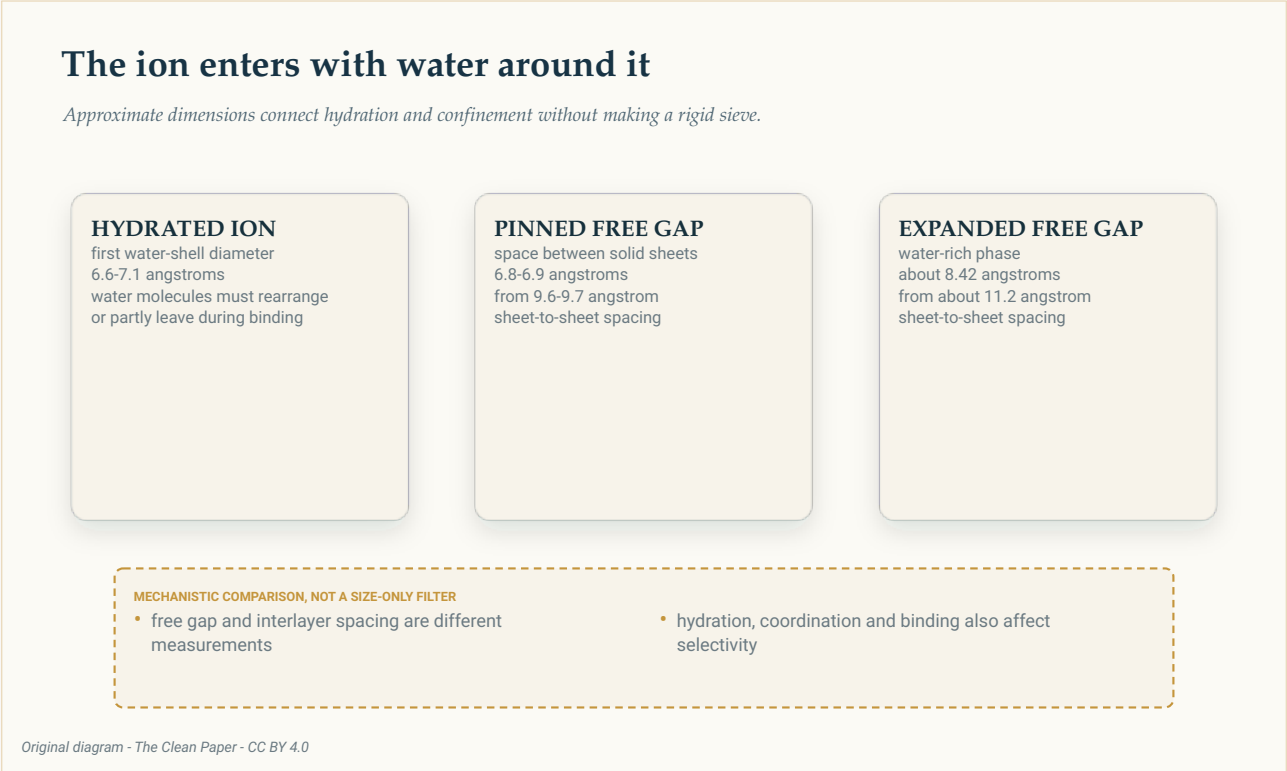
В воде ион не путешествует один. Молекулы воды выстраиваются вокруг его заряда, образуя **гидратную оболочку**. Чтобы войти в узкий канал и связаться с твёрдым телом, иону может потребоваться перестроить или частично сбросить этот водный слой. Энергетическая цена зависит и от иона, и от окружения.

Размеры измеряются в **ангстремах (Å)**. Один ангстрем — одна десятимиллиардная метра (**1 Å** = 10^{-10} **м**). Диаметр первых гидратных оболочек исследованных лантаноидов составлял примерно **6,6–7,1 Å**.

Исследователи использовали гидратированный слоистый оксид марганца — бузерит. Расстояние между повторяющимися положениями его сложенных листов составляло около **9,6–9,7 ангстрема**. Но сам лист занимает место. Свободный заполненный водой зазор между листами был лишь около **6,8–6,9 ангстрема**.

Это различие принципиально. Межслоевое расстояние 9,7 ангстрема не означает открытый канал шириной 9,7 ангстрема.

Некоторые более лёгкие лантаноиды заставляли структуру расширяться в более богатую водой фазу. Там расстояние между листами было около **11,2 ангстрема**, а оценочный свободный зазор — около **8,42 ангстрема**. Более узкая родственная структура, бирнессит, имела свободный зазор около **4,42 ангстрема**.



Сравниваются приблизительный диаметр гидратной оболочки и свободный заполненный водой зазор, а не голый ион и полное расстояние между листами. Размер — часть механизма, но не всё объяснение.

The Clean Paper CC BY 4.0

Минерал может подстраиваться под ион

Без фиксации магнием канал не является жёстким ситом: сложенные листы могут двигаться. В экспериментах лёгкие ионы лантана, празеодима и неодима заставляли материал поглощать больше воды и раскрывать зазор. Более тяжёлые ионы от европия до иттербия обычно сохраняли узкий канал. Самарий занимал промежуточное положение.

Статья называет первый ответ **группой I**, второй — **группой II**. Это обозначения реакции ионов в конкретном материале, а не номера групп периодической таблицы. При других условиях граница также может сдвинуться.

Структурное различие помогало разделять пары из разных групп. При прямом ионном обмене коэффициент обогащения составлял **7,8** для лантана против диспрозия, **5,7** для празеодима против диспрозия, **4,5** для неодима против диспрозия и **2,6** для неодима против европия.

Большинство соседних пар разделялись намного хуже, с коэффициентами около 1,1. Значение близкое к 1 означает слабое предпочтение. Материал легче различал ионы, предпочитающие разные структуры канала, чем близкие ионы одной группы ответа.

Магний фиксирует канал

Затем исследователи использовали **электрохимическую интеркаляцию** — электрическую реакцию, вставляющую ионы между слоями твёрдого тела. Ионы магния оставались в канале, когда туда входили редкоземельные ионы. Сохранившийся магний помогал не допускать расширения бузерита.

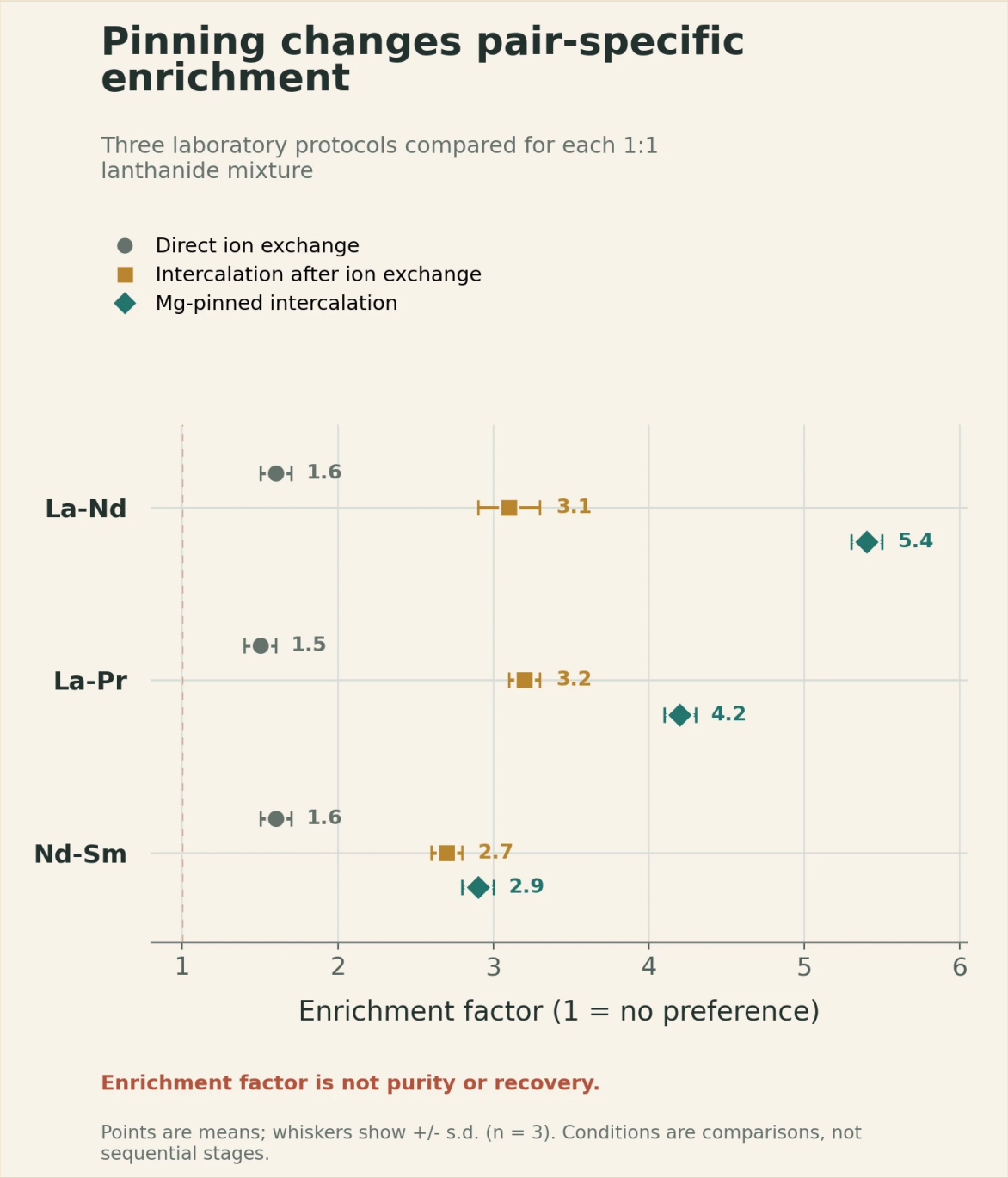
В более узком влажном зазоре входящему гидратированному иону меньше места. Предлагаемый механизм сочетает ограничение пространства, частичную дегидратацию, координацию и связывание. **Координация** означает расположение близлежащих атомов, часто кислорода, непосредственно окружающих и взаимодействующих с ионом.

Доказательства получены разными методами. Рентгеновские измерения отслеживали структуру твёрдого тела. Электрохимические эксперименты измеряли внедрение и разделение. **Теория функционала плотности**, квантово-механический расчёт, сравнивала структуры, гидратацию и связывание. Расчёты помогают интерпретировать механизм, но не являются прямой съёмкой одного иона, проходящего через канал.

Механизм также нельзя свести к правилу «маленькие ионы проходят, большие останавливаются». Вклад вносят водная оболочка, реакция слоёв, цена дегидратации и способ координации иона с твёрдым телом.

Фиксация улучшила разделение некоторых соседних пар

Самое заметное улучшение было для лантана и неодима: коэффициент обогащения вырос с **1,6** ± **0,1** без фиксации до **5,4** ± **0,1** при фиксации магнием. Для лантана и празеодима он вырос с **1,5** ± **0,1** до **4,2** ± **0,1**. Для неодима и самария — с **1,6** ± **0,1** до **2,9** ± **0,1**.



Каждая строка сравнивает три отдельных лабораторных протокола, а не последовательные стадии одного процесса. Коэффициент 1 означает отсутствие предпочтения; более высокие значения указывают на более сильное обогащение конкретной пары. Точки показывают средние, усы — ± стандартное отклонение (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

При pH 2 значение для лантана и неодима составляло **5,6 ± 0,2**. Пятикратное повышение электрической скорости с 0,1C до 0,5C снизило его с **5,4 ± 0,1** до **4,3 ± 0,4**. C-rate сравнивает приложенный электрический ток с ёмкостью материала. При более высокой скорости у ионов и твёрдой структуры меньше времени для ответа.

Ни одно число не описывает материал универсально. Обогащение зависит от пары,

структуры твёрдого тела, кислотности и рабочей скорости.

Статья также испытала материал в присутствии распространённых не редкоземельных ионов. Исходные смеси содержали один редкоземельный ион на 1 000 конкурирующих. Сообщённая селективность составляла около **1 200** против натрия, **6 500** против кальция и **1 700** против магния.

Это полезное свидетельство, что в лабораторных условиях распространённые ионы не обязательно подавляют разделение. Но это не испытание полной жидкости из руды со всеми металлами, кислотностью и загрязнителями.

Обогащение, разделение, чистота, извлечение и восстановление — разные результаты

В статье фигурируют несколько показателей эффективности, и их нельзя подменять друг другом.

Коэффициент обогащения сравнивает отношение двух ионов после разделения с отношением до него. Значение 5,4 означает, что захваченный материал отдаёт предпочтение одному члену пары в 5,4 раза сильнее исходной смеси.

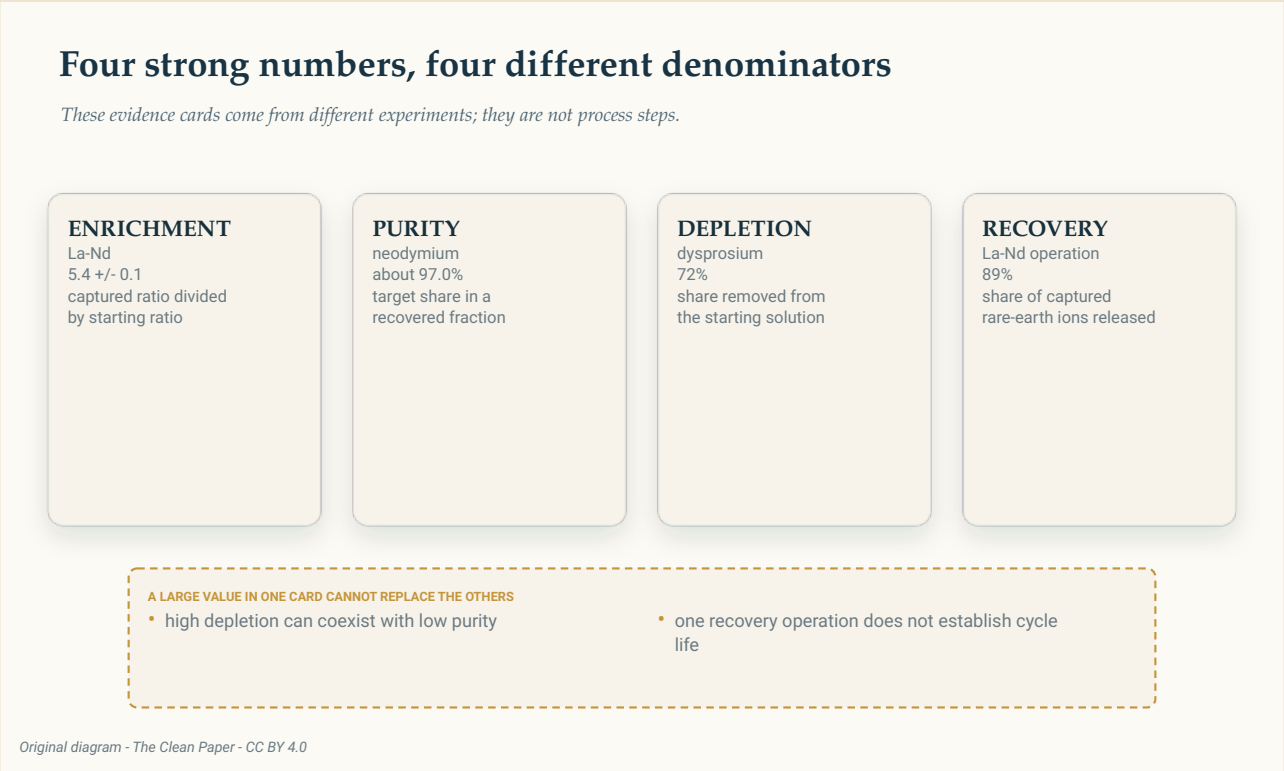
Коэффициент разделения учитывает также то, что осталось в жидкости: он сравнивает для каждого иона захваченное и незахваченное количество, а затем сопоставляет эти два баланса. Поэтому он может расти по мере извлечения вещества, даже если коэффициент обогащения ведёт себя иначе.

Чистота — доля выбранного иона в полученной фракции. Двухстадийные демонстрации достигли примерно **97,0% чистоты неодима** и **92,3% чистоты диспрозия** по указанным маршрутам.

Степень извлечения из раствора — доля, удалённая из исходной жидкости. Восемь последовательных добавлений по 10 миллиграммов порошка удалили **72% диспрозия** в испытании неодим—диспрозий и дали накопленный коэффициент разделения 10,8.

Восстановление спрашивает, сколько захваченного иона затем можно высвободить. Обратный ионный обмен восстановил **80%** в одной операции неодим—диспрозий. Электрохимическое удаление восстановило **89%** в операции лантан—неодим.

Восстановление показывает обратимость, но не устанавливает, сколько раз электрод можно использовать повторно без потери характеристик.



Четыре указанных показателя используют разные знаменатели и получены в разных экспериментах. Это отдельные карточки доказательств, а не последовательные стадии одного процесса.

The Clean Paper CC BY 4.0

Почему два впечатляющих процента могут означать разное?

Предположим, процесс удаляет из исходной жидкости 90% одного иона. Это высокая степень извлечения. Но если вместе с ним удаляется много нежелательных ионов, полученный материал может иметь низкую чистоту. И наоборот, очень чистая небольшая фракция может соответствовать плохому восстановлению, если большая часть целевого вещества осталась. Оценка процесса требует всех этих балансов, а не самого большого числа.

Продемонстрированная установка всё ещё является опытом в стакане

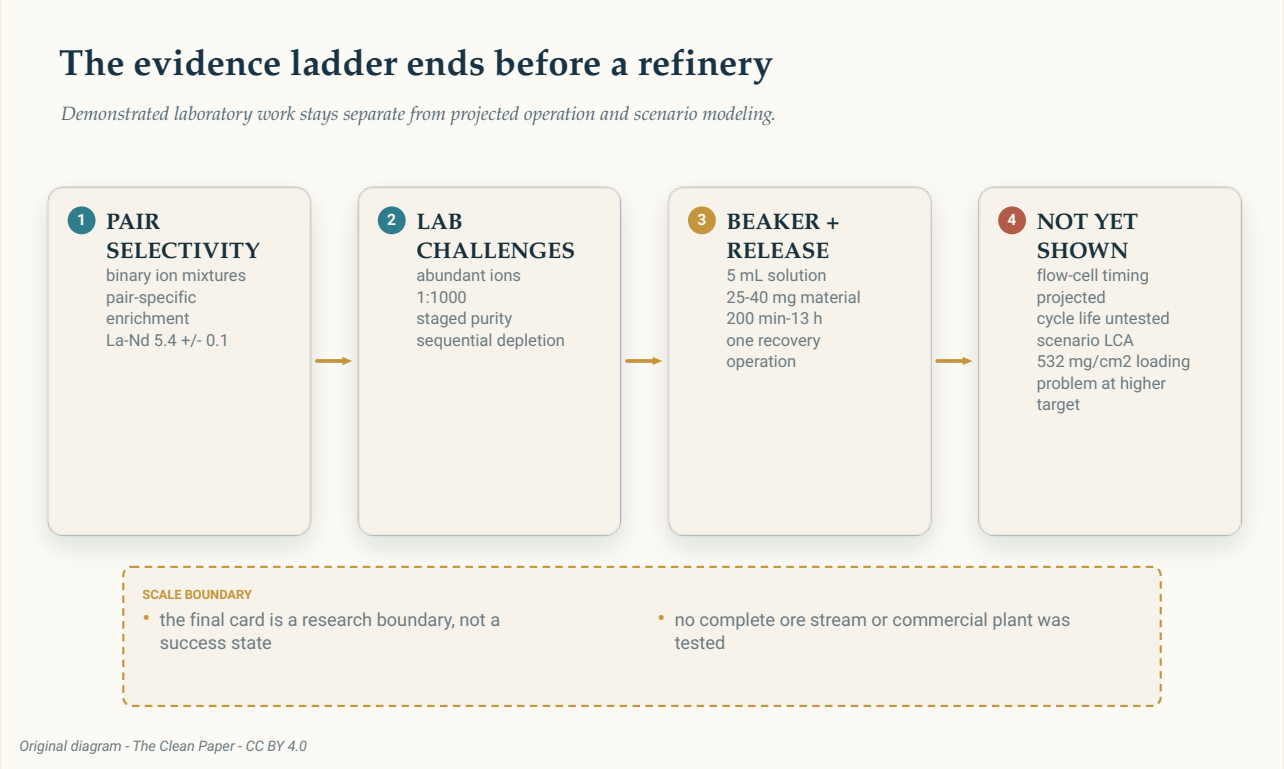
Электрохимические испытания, ориентированные на масштаб, начинались с **5 миллилитров** раствора с концентрацией каждого иона 25 миллимолей на литр. Электроды содержали примерно **25–40 миллиграммов** активного материала.

Один электрод удалял около 40% неодима. Три электрода последовательно достигали примерно **90% извлечения** и накопленного коэффициента разделения **16,6 ± 0,4**. В зависимости от скорости реакции продолжались от **200 минут до 13 часов**.

Эти размеры и времена должны оставаться в основной истории, потому что определяют, что именно было продемонстрировано.

Дополнение также выявляет ограничение массопереноса. Для более концентрированной цели в стакане достижение 50% общего извлечения, по оценке, потребовало бы **266-миллиграммового электрода**, или **532 миллиграммов активного материала на квадратный сантиметр**. Такой плотный слой на маленьком электроде затруднил бы доступ растворённых ионов ко всему материалу. Поэтому для опыта авторы перешли к более разбавленному раствору.

Гипотетическая проточная ячейка присутствует только как расчёт. Для предполагаемой ячейки объёмом 1,25 миллилитра с электродом 5 × 5 сантиметров дополнение оценивает примерно **20 минут при 1C** или **40 минут при 0,5C** для около 90% извлечения. Такой эксперимент с проточной ячейкой не представлен.



Лестница заканчивается границей: бинарные и поэтапные лабораторные данные существуют, тогда как время проточного процесса и экологические показатели остаются расчётными или сценарными, а не продемонстрированными в промышленном масштабе.

The Clean Paper CC BY 4.0

Экологическое сравнение — сценарий, а не результат завода

Дополнительная оценка жизненного цикла сравнивает стадии разделения, заканчивающиеся оксидами редкоземельных элементов, и сообщает затраты на **1 килограмм оксида неодима**.

Она не включает добычу, предварительную обработку руды или полную коммерческую цепочку рафинирования. Лабораторный процесс представлен предположениями, собранными из нескольких источников. Сроки службы электродов **10, 20 и 100 циклов** — сценарные значения анализа чувствительности, а не долговечность, измеренная в работе. Модель предполагает повторное использование раствора восстановления магния до изменения концентрации на 10%, **95% рециркуляции воды** и прокаливание при 450–600 °C в течение двух часов, хотя прокаливание здесь экспериментально не демонстрировалось.

Оценка жизненного цикла учитывает экологическую нагрузку внутри заявленной границы системы. Её ответ не шире этой границы и не надёжнее использованного инвентаря и предположений о масштабе.

Анализ может показать, где важны энергия, материалы и повторное использование. Он не доказывает, что коммерческая версия будет экологически лучше промышленной экстракции растворителями.

Механизм, платформа и длинная инженерная дорога

Статья устанавливает, что расстояние и химическую среду гидратированного слоистого твёрдого тела можно намеренно контролировать, улучшая разделение выбранных пар лантаноидов. Фиксация магнием не просто добавляла ещё один химический центр связывания: она ограничивала структуру, через которую должны проходить окружённые водой ионы.

Результат открывает практические вопросы. Сохранится ли эффективность в реальных смесях из руды? Можно ли производить электроды с рабочей массовой загрузкой? Насколько стабилен оксид марганца после множества циклов внедрения и высвобождения? Сможет ли непрерывная ячейка удерживать селективность, производительность и водный баланс? Как будет выглядеть экологическое сравнение с измеренными пилотными данными?

Эксперимент не отвечает на эти вопросы. Он делает их конкретнее.

Достижение — не готовый редкоземельный завод. Это доказательство того, что несколько ангстремов контролируемого заполненного водой пространства могут изменить трудное разделение.

Краткий итог

Исследователи использовали гидратированный слоистый оксид марганца для разделения выбранных пар ионов лантаноидов в воде. Свободный зазор материала составлял около 6,8–6,9 ангстрема, близко к сообщённому диаметру 6,6–7,1 ангстрема первых гидратных оболочек ионов. Сохранившийся магний помогал фиксировать канал и улучшал обогащение конкретных пар, включая рост для лантана—неодима с 1,6 до 5,4 и для лантана—празеодима с 1,5 до 4,2. Работа также сообщает испытания с распространёнными ионами, поэтапную чистоту, последовательное извлечение и операции восстановления. Продемонстрированный масштаб оставался опытом с 5 миллилитрами раствора, 25–40 миллиграммами активного материала и временем реакции от 200 минут до 13 часов. Время проточной ячейки было рассчитано, многократное использование не испытывалось, а экологическое сравнение зависело от лабораторных предположений. Статья поддерживает механизм пространственного ограничения и лабораторную платформу, а не промышленную замену экстракции растворителями.

Проверка без преувеличений

Что показывает статья: удержание гидратированного зазора оксида марганца около 6,8–6,9 ангстрема с помощью магния изменило разделение выбранных пар лантаноидов. Структурные измерения, электрохимия и расчёты поддерживают механизм, включающий ограничение, дегидратацию, координацию и связывание.

Что работало лучше всего: при указанных условиях обогащение лантана—неодима достигало 5,4 ± 0,1, а лантана—празеодима — 4,2 ± 0,1. Для других пар значения отличались. Отдельные эксперименты сообщили чистоту, извлечение и восстановление с разными знаменателями.

Чего работа не показывает: универсального разделителя всех редкоземельных элементов; работы на полном рудном потоке; продемонстрированной непрерывной проточной ячейки; долговечных многоцикловых электродов; замены экстракции растворителями; или доказанного коммерческого экологического преимущества.

Главные ограничения масштаба: продемонстрированные испытания использовали 5 миллилитров раствора, примерно 25–40 миллиграммов активного материала и 200 минут–13 часов. Более концентрированная цель приводила к проблеме загрузки 532 миллиграмма на квадратный сантиметр. Время протока экстраполировалось. Срок службы электрода и крупные параметры рециркуляции в оценке жизненного цикла были предположениями.

Насколько уверенным может быть обычный читатель? Высокая уверенность в сообщённых лабораторных измерениях для названных пар и условий. Умеренная уверенность в предложенной молекулярной интерпретации, поскольку она объединяет прямые структурные и электрохимические данные с расчётами. Низкая уверенность

в том, что нынешние данные предсказывают промышленную производительность, срок службы или экологические показатели.

Источники

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