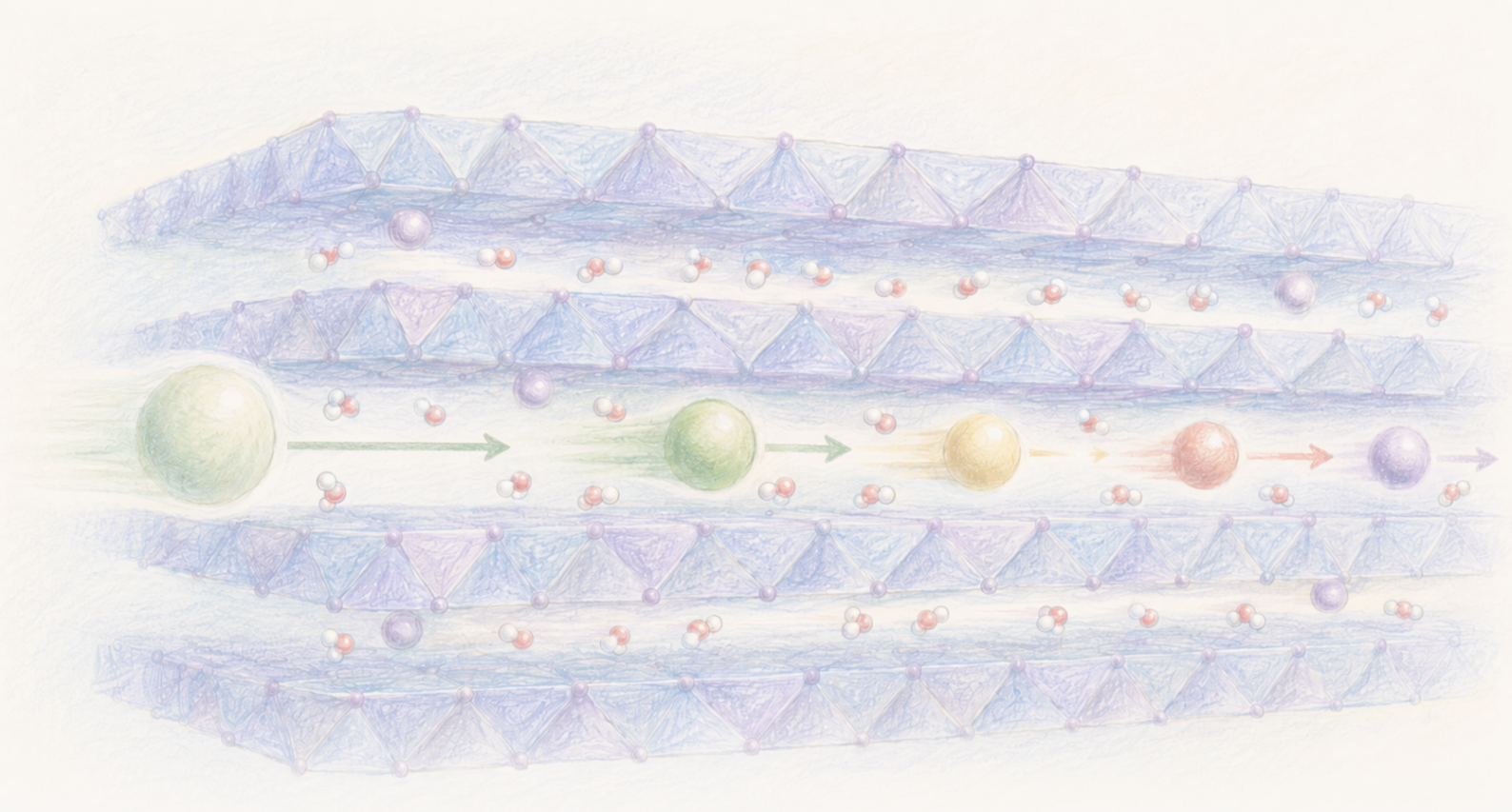


The Clean Paper

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

# Фіксація заповненого водою мінерального каналу допомогла розділити схожі йони рідкісноземельних елементів

*Магній утримував гідратовану щілину оксиду мангану близькою за шириною до водної оболонки йона лантаноїду й поліпшував збагачення вибраних пар у лабораторних тестах. Продемонстрована робота використовувала мілілітри розчину й міліграми матеріалу; проточна експлуатація, довгий строк служби в циклах і комерційна екологічна ефективність залишаються недоведеними.*

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

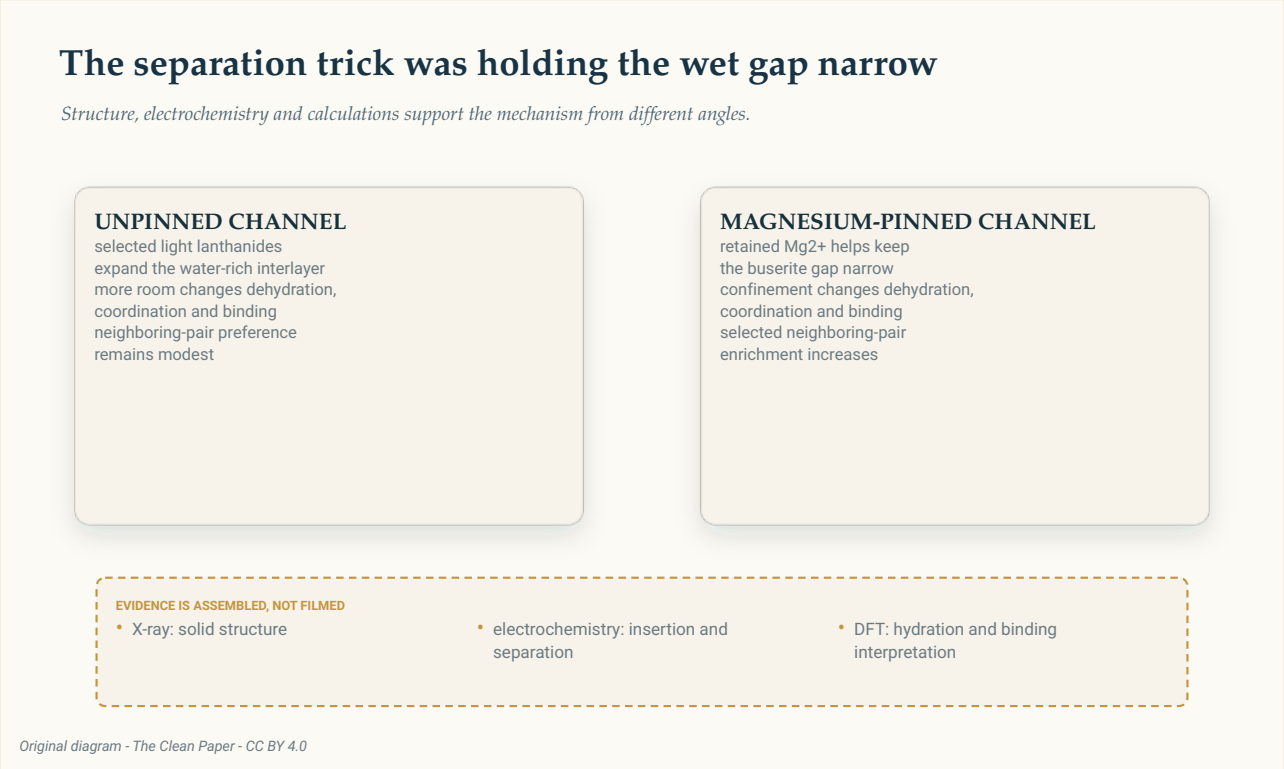
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

# Фіксація заповненого водою мінерального каналу допомогла розділити схожі йони рідкісноземельних елементів

Йони рідкісноземельних елементів важко розділяти з тієї самої причини, з якої здалеку важко розрізнити братів і сестер: відмінності реальні, але невеликі.

Лантаноїди розташовані поруч у періодичній таблиці й зазвичай утворюють йони з однаковим зарядом. Їхні розміри поступово змінюються вздовж ряду, тоді як хімічна поведінка залишається подібною. Тому промислове очищення спирається на багато повторюваних етапів розділення.

Нове лабораторне дослідження підійшло до проблеми через просторове обмеження. Дослідники використали складені шарами листи оксиду мангану з водонаповненою щілиною між ними. Йон рідкісноземельного елемента наближається до щілини, оточений молекулами води. Без розпірки листи можуть розсунутися, щоб його вмістити. Йони магнію діяли як розпірка: залишаючись між листами, вони допомагали зберігати щілину вузькою. Через це різні рідкісноземельні йони мали різну енергетичну ціну за втрату частини води, входження в канал і зв'язування з атомами кисню у твердому матеріалі.




Нефіксований і зафіксований магнієм канали є механістичними інтерпретаціями, підтриманими структурними вимірюваннями, електрохімією та розрахунками. Жоден окремий експеримент не спостерігав повної молекулярної послідовності.

The Clean Paper CC BY 4.0

Для однієї випробуваної пари — лантану й неодиму — така **фіксація** збільшила коефіцієнт збагачення з 1,6 до **5,4**. Для лантану й празеодиму він зріс із 1,5 до **4,2**. Коефіцієнт збагачення порівнює співвідношення двох йонів після розділення з їхнім співвідношенням до нього. Значення 1 означало б відсутність переваги; 5,4 означає, що захоплений матеріал надавав перевагу неодиму перед лантаном у 5,4 раза сильніше, ніж початкова суміш.

Це значущі лабораторні результати для конкретних пар. Вони не доводять, що тепер можна чисто розділити всі рідкісноземельні елементи, що продемонстровано проточний процес або що можна замінити екстракцію розчинниками.

Найсильніша ідея статті менша за нафтопереробний завод: не дати вологій мінеральній щілині розкритися.

## Йон у воді більший за голий атом

До рідкісноземельних елементів належать лантаноїди, а також скандій та ітрій. Дослідження перевірило дванадцять позитивно заряджених йонів лантаноїдів від лантану до ітербію. Церій виключили, бо він легко змінює ступінь окиснення, а радіоактивний прометій — через його радіоактивність.

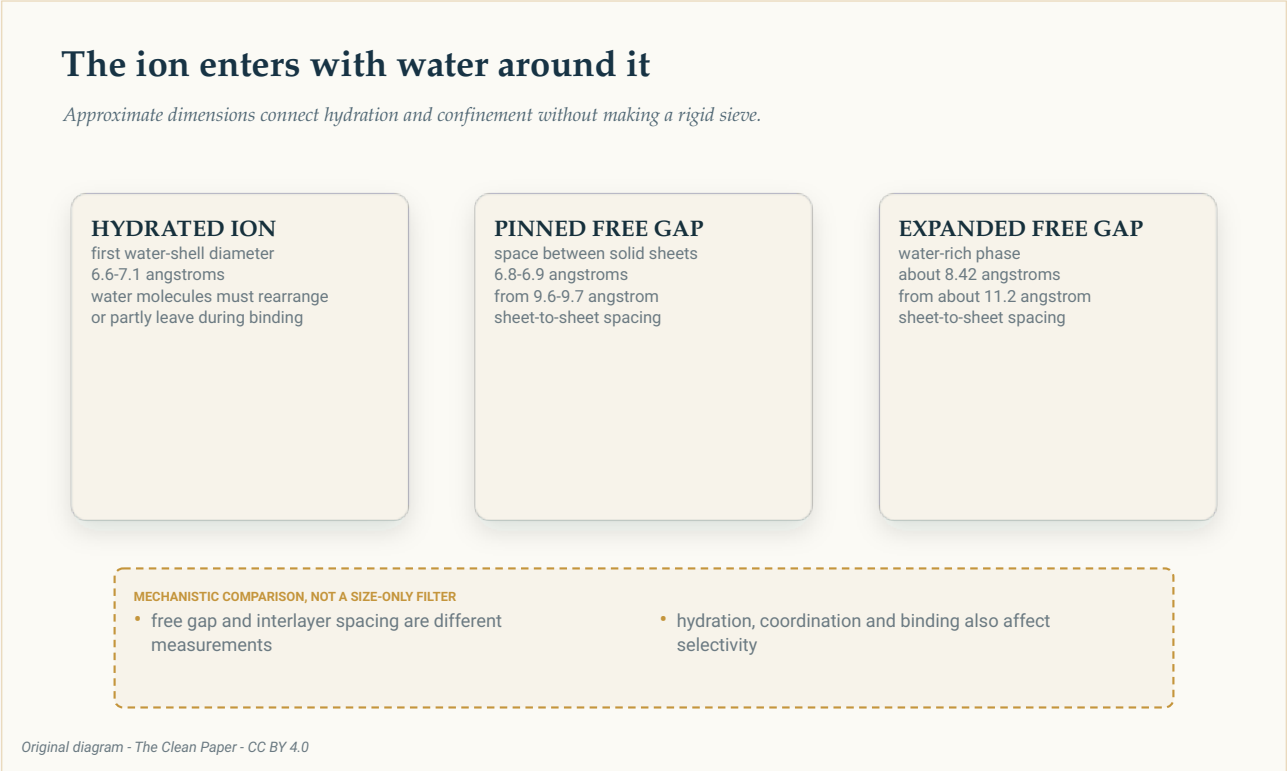
У воді йон не рухається сам. Молекули води впорядковуються навколо його заряду, утворюючи **гідратаційну оболонку**. Щоб увійти у вузький канал і зв'язатися з твердим матеріалом, йону може знадобитися перебудувати або скинути частину цього шару води. Енергетична ціна залежить і від йона, і від його оточення.

Розміри вимірюють в **ангстремах (Å)**. Один ангстрем дорівнює одній десятимільярдній метра (**1 Å** = $10^{-10}$ **м**). Повідомлена ширина перших гідратаційних оболонок випробуваних лантаноїдів становила приблизно **6,6–7,1 Å**.

Дослідники використали гідратований шаруватий оксид мангану — бузерит. Його складені листи були розташовані приблизно на **9,6–9,7 ангстрема** один від одного, якщо вимірювати від повторюваного положення одного листа до наступного. Але сам лист займає простір. Вільна заповнена водою щілина між листами становила лише близько **6,8–6,9 ангстрема**.

Ця відмінність важлива. Міжшарова відстань 9,7 ангстрема — не те саме, що відкритий канал шириною 9,7 ангстрема.

Деякі легші лантаноїди змушували структуру розширюватися до фази з більшим вмістом води. Там відстань між листами становила близько **11,2 ангстрема**, а оцінена вільна щілина — близько **8,42 ангстрема**. Вужча споріднена структура, бірнесит, мала вільну щілину близько **4,42 ангстрема**.




Порівнюються приблизний діаметр гідратаційної оболонки та вільна заповнена водою щілина, а не голий йон і повна відстань між листами. Розмір є частиною механізму, але не повним поясненням.

The Clean Paper CC BY 4.0

# Мінерал може пристосовуватися до йона

Без фіксації магнієм канал не є жорстким ситом: його складені листи можуть рухатися. В експериментах легші йони лантану, празеодиму й неодиму змушували матеріал поглинати більше води й ширше розкриватися. Важчі йони від європію до ітербію зазвичай залишали вужчий канал незмінним. Самарій займав проміжне положення.

Стаття називає першу відповідь **групою I**, а другу — **групою II**. Це позначення того, як йони змушували реагувати саме цей матеріал, а не номери груп у періодичній таблиці. Межа між групами може також змінюватися за інших експериментальних умов.

Ця структурна відмінність допомагала для пар із різних груп. За прямого йонного обміну повідомлений коефіцієнт збагачення становив **7,8** для лантану проти диспрозію, **5,7** для празеодиму проти диспрозію, **4,5** для неодиму проти диспрозію та **2,6** для неодиму проти європію.

Більшість сусідніх пар були значно складнішими, з коефіцієнтами збагачення близько 1,1. Значення поблизу 1 означає слабку перевагу. Матеріал легше розрізняв два йони, коли вони віддавали перевагу різним структурам каналу, ніж коли належали до однієї групи відповіді й були близькими за властивостями.

# Магній фіксує канал

Потім дослідники використали **електрохімічну інтеркаляцію** — електричну реакцію, що вставляє йони між шарами твердого матеріалу. Йони магнію залишалися в каналі, коли входили рідкісноземельні йони. Затриманий магній допомагав не дати міжшаровій відстані бузериту збільшитися.

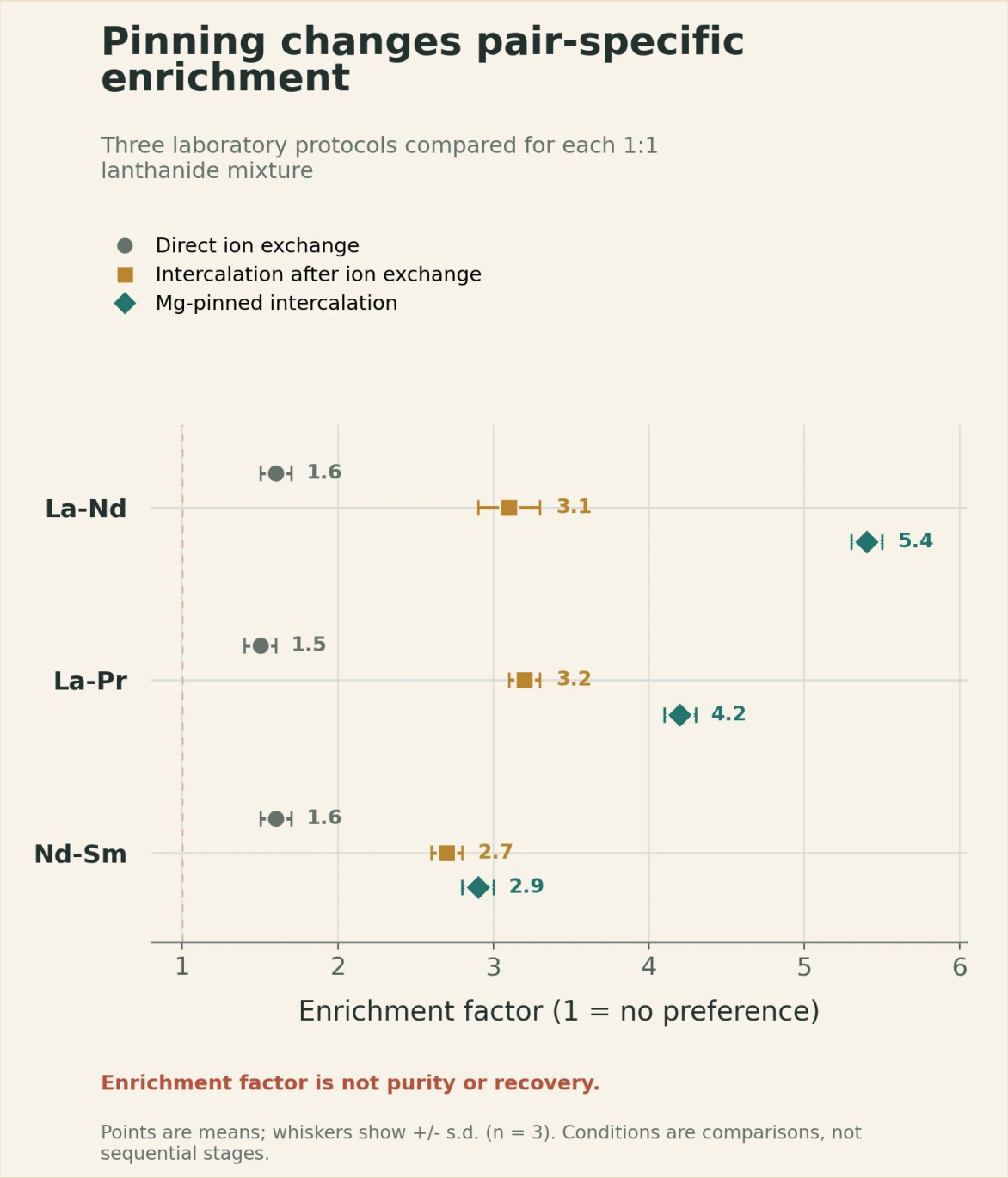
Усередині цієї вужчої вологої щілини гідратованому йону, що входить, бракує простору. Запропонований механізм поєднує просторове обмеження, часткову дегідратацію, координацію та зв'язування. **Координація** означає безпосереднє оточення йона й взаємодію з ним сусідніх атомів, часто кисню.

Докази походять із кількох типів роботи. Рентгенівські вимірювання відстежували структуру твердого матеріалу. Електрохімічні експерименти вимірювали вставлення й розділення. **Теорія функціонала густини**, квантово-механічний метод розрахунку, порівнювала структури, гідратацію та зв'язування. Розрахунки допомагають інтерпретувати механізм; це не пряме відео руху одного йона крізь канал.

Механізм також не зводиться до «менші йони проходять, більші зупиняються». Внесок роблять водна оболонка, реакція шарів, енергетична ціна дегідратації та координація йона з твердим матеріалом.

# Фіксація поліпшила розділення вибраних сусідніх пар

Найбільша виділена зміна стосувалася лантану й неодиму: збагачення зросло з **1,6 +/- 0,1** без фіксації до **5,4 +/- 0,1** із фіксацією магнієм. Для лантану проти празеодиму воно зросло з **1,5 +/- 0,1** до **4,2 +/- 0,1**. Для неодиму проти самарію — з **1,6 +/- 0,1** до **2,9 +/- 0,1**.




Кожен ряд порівнює три окремі лабораторні протоколи, а не послідовні стадії одного процесу. Коефіцієнт 1 означає відсутність переваги; вищі значення означають сильніше парне розділення. Точки показують середні, а вусики — +/- стандартне відхилення (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

За pH 2 значення для лантану й неодиму становило **5,6 +/- 0,2**. П'ятикратне підвищення електричної швидкості з 0,1C до 0,5C зменшило його з **5,4 +/- 0,1** до **4,3 +/- 0,4**. C-швидкість порівнює прикладений електричний струм з ємністю матеріалу. Вища швидкість залишає йонам і твердому матеріалу менше часу на реакцію.

Жодне окреме значення не описує матеріал універсально. Збагачення залежить від пари, структури твердого матеріалу, кислотності та робочої швидкості.

Стаття також перевірила матеріал за великої кількості нерідкісноземельних йонів. Початкові суміші містили один рідкісноземельний йон на кожні 1 000 конкурентних йонів. Повідомлена селективність становила близько **1 200** щодо натрію, **6 500** щодо кальцію й **1 700** щодо магнію.

Це корисний доказ того, що за цих лабораторних умов поширені йони не обов'язково придушують розділення. Але це не випробування повної рідини, отриманої з руди, з усіма її металами, кислотністю та забруднювачами.

## Збагачення, фактор розділення, чистота, вилучення й відновлення — різні результати

У статті є кілька показників ефективності, і їх не можна підміняти один одним.

**Коефіцієнт збагачення** порівнює співвідношення двох йонів після розділення з їхнім співвідношенням до розділення. Значення 5,4 означає, що захоплений матеріал віддавав одному члену пари перевагу в 5,4 раза сильніше, ніж початкова суміш.

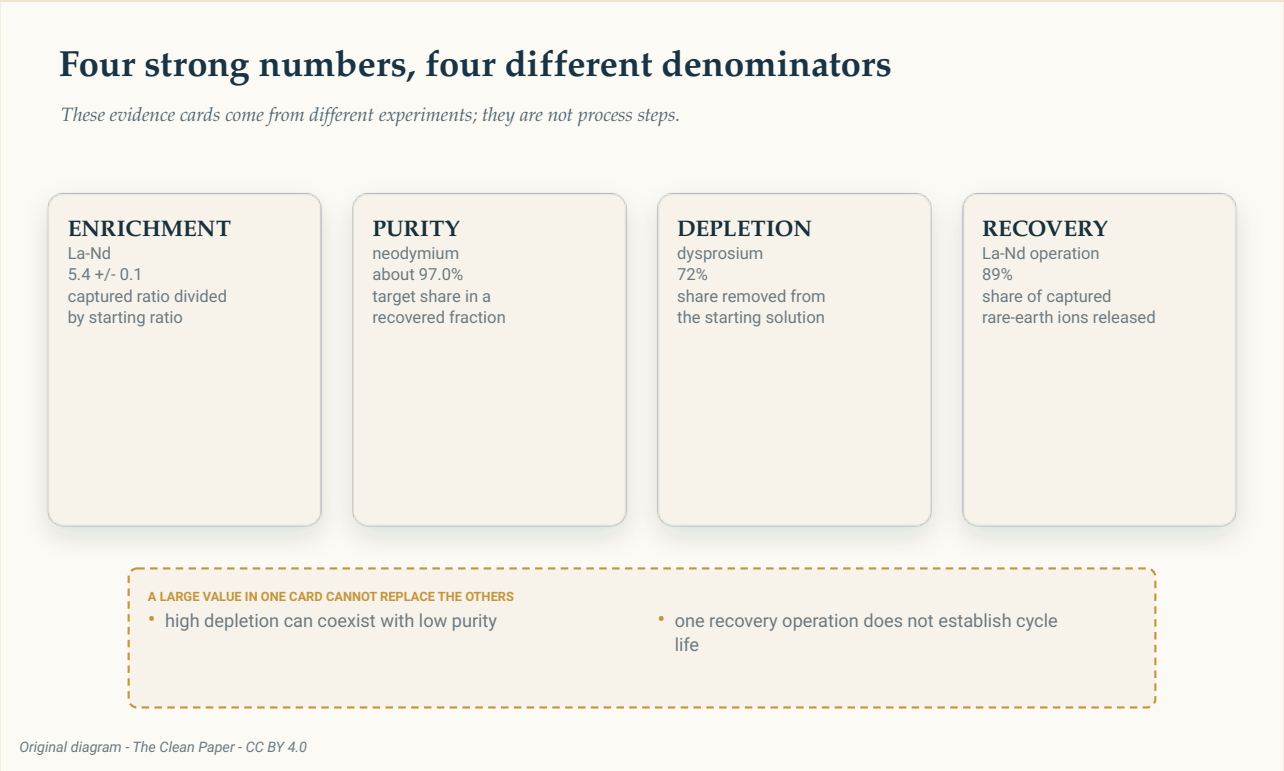
**Фактор розділення** також враховує те, що залишається в рідині: він порівнює захоплену й незахоплену кількість кожного йона, а потім порівнює ці два баланси. Тому він може зростати зі збільшенням вилученої кількості, навіть якщо коефіцієнт збагачення поводиться інакше.

**Чистота** — це частка вибраного йона у відновленій фракції. Двостадійні демонстрації досягли близько **97,0% чистоти неодиму** та **92,3% чистоти диспрозію** у відповідних схемах.

**Вилучення з розчину** — частка, видалена з початкового розчину. Вісім послідовних додавань по 10 міліграмів порошку видалили **72% диспрозію** у тесті неодим—диспрозій і дали накопичений фактор розділення 10,8.

**Відновлення** запитує, скільки захопленого йона можна пізніше вивільнити. Зворотний йонний обмін відновив **80%** в одній операції неодим—диспрозій. Електрохімічне видалення відновило **89%** в операції лантан—неодим.

Відновлення показує оборотність. Воно не встановлює, скільки разів електрод можна використати повторно без втрати ефективності.




Чотири повідомлені показники мають різні знаменники й походять із різних експериментів. Це окремі картки доказів, а не послідовні стадії одного процесу.

The Clean Paper CC BY 4.0

**Чому два вражаючі відсотки можуть означати різні речі?**

Припустімо, процес видаляє 90% одного йона з початкової рідини. Це високе вилучення. Якщо разом із ним переходить багато небажаних йонів, відновлений матеріал усе одно може мати низьку чистоту. І навпаки, дуже чиста мала фракція може означати погане відновлення, якщо більшість цільового йона залишилася позаду. Оцінка процесу потребує всіх цих балансів, а не найбільшого числа.

## Продемонстрована установка все ще є експериментом у склянці

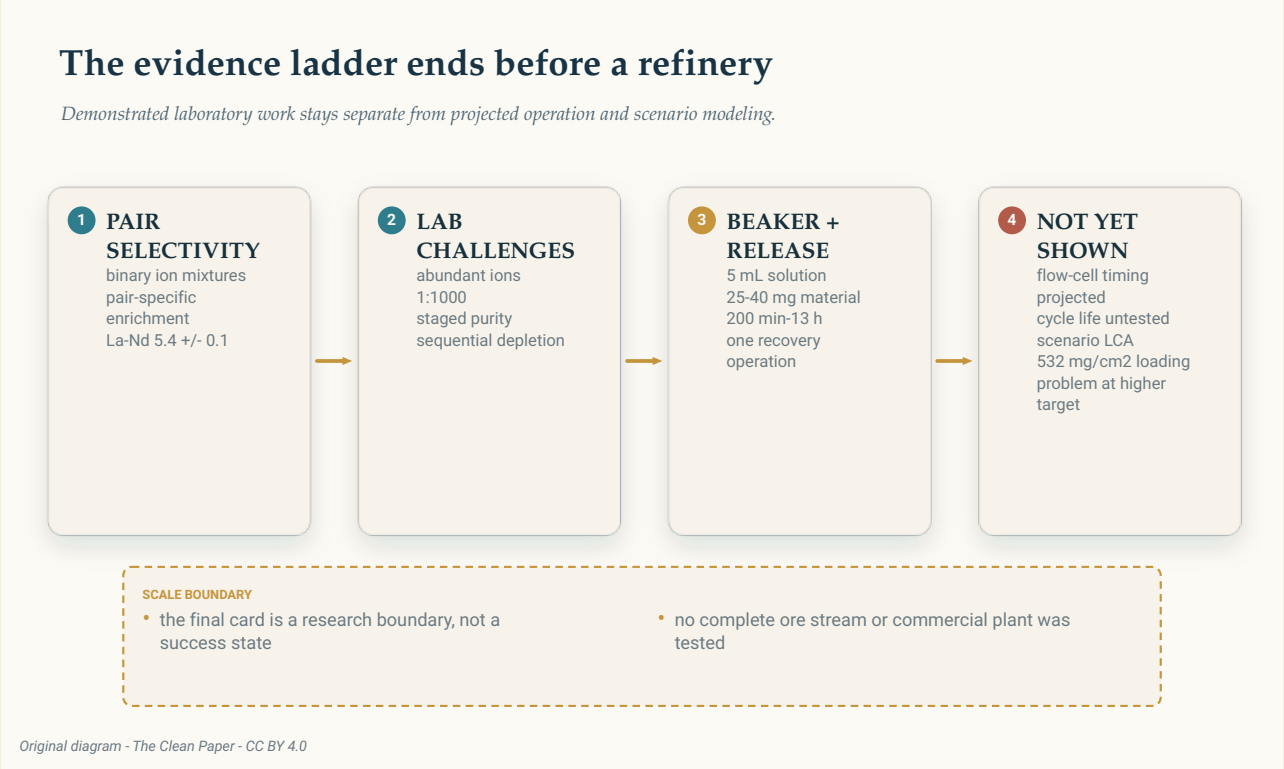
Електрохімічні тести, орієнтовані на масштабування, починали з **5 мілілітрів** розчину, що містив по 25 мілімолів на літр кожного йона. Електроди несли приблизно **25–40 міліграмів** активного матеріалу.

Один електрод видаляв близько 40% неодиму. Три послідовно використані електроди досягли близько **90% вилучення** й накопиченого фактора розділення **16,6 +/- 0,4**. Залежно від робочої швидкості реакції тривали від **200 хвилин до 13 годин**.

Ці масштаби й час мають бути в основній історії, бо саме вони визначають, що було продемонстровано.

Додаток також виявляє обмеження масоперенесення. Для цілі з вищою концентрацією у склянці оцінювали, що для 50% загального вилучення потрібен **266-міліграмовий електрод**, або **532 міліграми активного матеріалу на квадратний сантиметр**. Нанесення такої кількості матеріалу на малий електрод ускладнило б доступ розчинених йонів до всього матеріалу. Тому для експерименту в склянці автори перейшли до більш розбавленого розчину.

Гіпотетична проточна комірка з'являється лише як проєкція. Для припущеної комірки об'ємом 1,25 мілілітра з електродом 5 на 5 сантиметрів додаток оцінює приблизно **20 хвилин за 1C** або **40 хвилин за 0,5C** для близько 90% вилучення. Експерименту з такою проточною коміркою не повідомлено.




Сходи завершуються межею: лабораторні докази для пар і послідовних стадій існують, тоді як час у проточній комірці та екологічна ефективність залишаються проєкціями або сценарними оцінками, а не результатами промислового масштабу.

The Clean Paper CC BY 4.0

# Екологічне порівняння є сценарієм, а не результатом заводу

Додаткова оцінка життєвого циклу порівнює етапи розділення, що завершуються оксидами рідкісноземельних елементів, і повідомляє вхідні ресурси на **1 кілограм оксиду неодиму**.

Вона не включає видобування, попередню обробку руди чи повний комерційний ланцюг очищення. Лабораторний процес представлено за допомогою припущень, зібраних із кількох джерел. Тривалість служби електродів **10, 20 і 100 циклів** є сценарними значеннями та значеннями аналізу чутливості, а не довговічністю, виміряною в цьому дослідженні. Модель припускає, що розчин для відновлення магнію можна повторно використовувати, доки його концентрація не зміниться на 10%, передбачає **95% повторне використання води** й включає кальцинацію за 450–600 °C протягом двох годин, хоча кальцинацію тут експериментально не демонстрували.

**Оцінка життєвого циклу** враховує екологічні навантаження в межах заявленої системи. Її відповідь настільки широка, наскільки широкою є ця межа, і настільки надійна, наскільки надійні інвентаризація та припущення щодо масштабу.

Аналіз може показати, де важливі енергія, матеріали й повторне використання. Він не доводить, що комерційна версія матиме менший екологічний вплив, ніж промислова екстракція розчинниками.

# Механізм, платформа й довгий інженерний шлях

Стаття встановлює, що відстань і хімічне середовище гідратованого шаруватого твердого матеріалу можна навмисно контролювати, щоб поліпшити розділення вибраних лантаноїдів. Фіксація магнієм не просто додала ще одну ділянку хімічного зв’язування: вона обмежила структуру, крізь яку мали рухатися оточені водою йони.

Результат відкриває практичні питання. Чи збережеться ефективність у реальних сумішах із руди? Чи можна виготовити електроди з придатним масовим навантаженням? Наскільки стабільний оксид мангану протягом багатьох циклів вставлення й вивільнення? Чи зможе безперервна комірка зберігати селективність, продуктивність і водний баланс? Як виглядатиме екологічне порівняння з виміряними інвентаризаціями пілотного масштабу?

Експеримент не відповідає на ці питання. Він робить їх конкретнішими.

Досягнення — не готовий завод із перероблення рідкісноземельних елементів. Це доказ того, що кілька ангстремів контрольованого, заповненого водою простору можуть змінити складне розділення.

# Короткий підсумок

Дослідники використали гідратований шаруватий оксид мангану для розділення вибраних пар йонів лантаноїдів у воді. Вільна щілина матеріалу становила близько 6,8–6,9 ангстрема, що близько до повідомленого діаметра 6,6–7,1 ангстрема перших гідратаційних оболонок йонів. Затриманий магній допомагав фіксувати канал і поліпшував парно-специфічне збагачення, зокрема для лантану—неодиму з 1,6 до 5,4 і лантану—празеодиму з 1,5 до 4,2. Дослідження також повідомило про випробування за великої кількості поширених йонів, поетапну чистоту, послідовне вилучення та операції відновлення. Продемонстрований масштаб залишався 5-мілілітровими тестами у склянці з 25–40 міліграмами активного матеріалу й тривалістю реакцій від 200 хвилин до 13 годин. Час у проточній комірці був проєкцією, повторне використання протягом багатьох циклів не перевірялося, а оцінка життєвого циклу залежала від припущень лабораторного масштабу. Стаття підтримує механізм просторового обмеження й лабораторну платформу, а не промислову заміну екстракції розчинниками.

# Твереза оцінка

**Що показує стаття:** утримування гідратованої щілини оксиду мангану близько 6,8–6,9 ангстрема за допомогою затриманого магнію змінило розділення вибраних пар лантаноїдів. Структурні вимірювання, електрохімія й розрахунки підтримують механізм, що включає просторове обмеження, дегідратацію, координацію та зв’язування.

**Що працювало найкраще:** за визначених умов збагачення лантану—неодиму досягло 5,4 +/- 0,1, а лантану—празеодиму — 4,2 +/- 0,1. Значення для інших пар відрізнялися. Окремі експерименти повідомили результати чистоти, вилучення й відновлення, що мають різні знаменники.

**Чого робота не показує:** універсального сепаратора для всіх рідкісноземельних елементів; роботи з повним потоком із руди; продемонстрованої безперервної проточної комірки; довговічних електродів для багатьох циклів; заміни екстракції розчинниками; або доведеної комерційної екологічної переваги.

**Головні обмеження масштабу:** продемонстровані тести використовували 5 мілілітрів розчину, приблизно 25–40 міліграмів активного матеріалу й тривали від 200 хвилин до 13 годин. Ціль із вищою концентрацією створювала проблему навантаження 532 міліграми на квадратний сантиметр. Час протоку екстраполювали. Тривалість служби електрода й основні параметри повторного використання в оцінці життєвого циклу були припущеннями.

**Якою має бути впевненість звичайного читача?** Високою щодо повідомлених лабораторних вимірювань для названих пар та умов. Помірною щодо запропонованої молекулярної інтерпретації, бо вона поєднує прямі структурні й електрохімічні дані з розрахунками. Низькою щодо того, що нинішні дані прогнозують промислову

продуктивність, строк служби або екологічну ефективність.

## Джерела

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