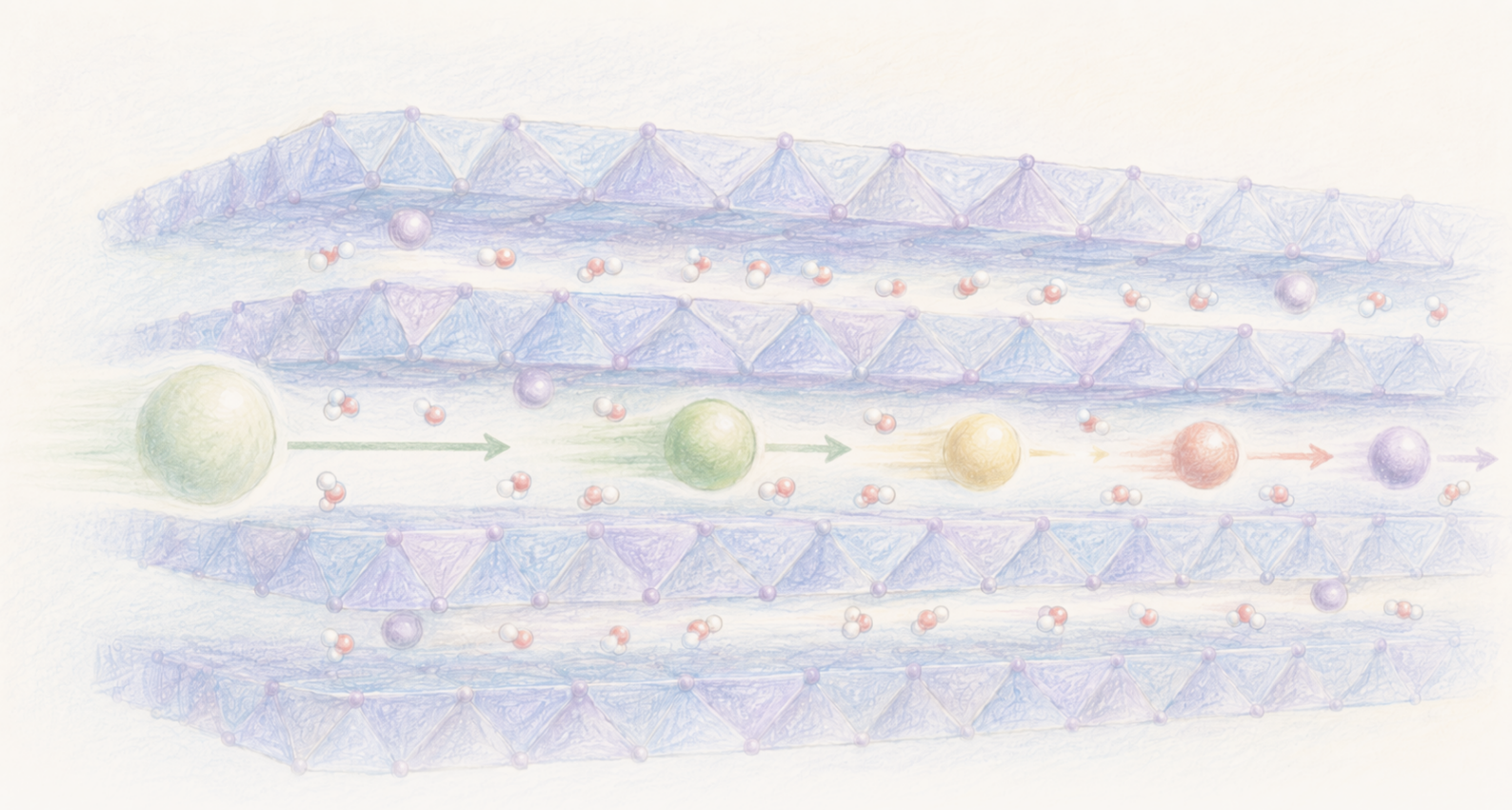


The Clean Paper

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

Su ilə dolu mineral kanalın sabitlənməsi oxşar nadir-torpaq ionlarını ayırmağa kömək etdi

Maqnezium hidratlaşmış manqan-oksidi boşluğunu lantanoid ionunun su qabığının eninə yaxın saxladı və laboratoriya sınaqlarında seçilmiş ion cütlərinin zənginləşməsini yaxşılaşdırdı. Nümayiş etdirilən iş millilitr məhlul və milliqram materialdan istifadə edib; axın rejimi, uzun dövr ömrü və kommersiya miqyasında ekoloji performans hələ sübut olunmayıb.

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

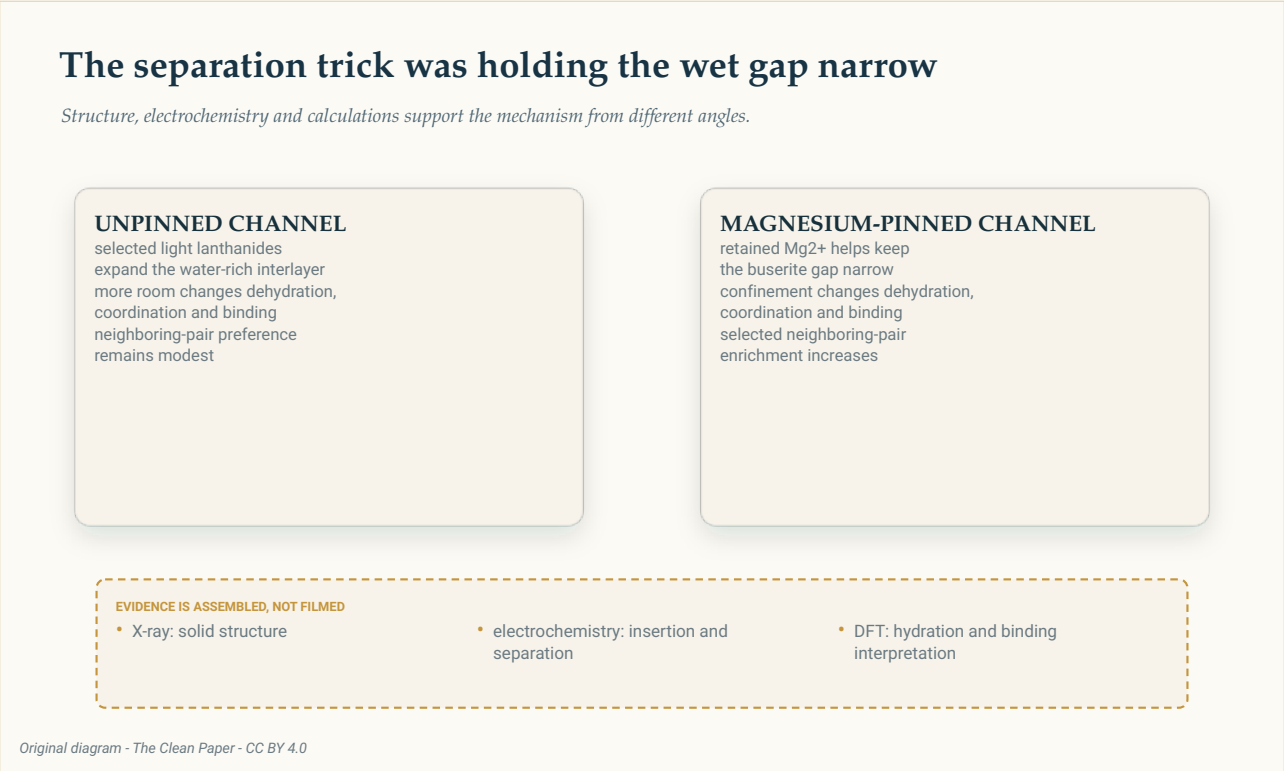
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Su ilə dolu mineral kanalın sabitlənməsi oxşar nadir-torpaq ionlarını ayırmağa kömək etdi

Nadir-torpaq ionlarını ayırmaq uzaqdan bir-birinə bənzəyən bacı-qardaşları seçmək kimi çətindir: fərqlər gerçəkdir, amma kiçikdir.

Lantanoidlər dövri cədvəldə bir-birinin yanında yerləşir və adətən eyni yüklü ionlar əmələ gətirir. Seriya boyunca ölçüləri tədricən dəyişir, kimyəvi davranışları isə oxşar qalır. Buna görə sənaye təmizlənməsi çoxsaylı təkrar ayırma mərhələlərinə arxalanır.

Yeni laboratoriya tədqiqatı problemə məhdud fəza daxilində hərəkət baxımından yanaşıb. Tədqiqatçılar aralarında su ilə dolu boşluq olan üst-üstə yığılmış manqan oksidi təbəqələrindən istifadə etdilər. Nadir-torpaq ionu bu boşluğa su molekulları ilə əhatə olunmuş halda yaxınlaşır. Dayaq olmadıqda təbəqələr onu yerləşdirmək üçün bir-birindən aralana bilir. Maqnezium ionları dayaq kimi işləyirdi: təbəqələr arasında qaldıqda boşluğun dar saxlanmasına kömək etdilər. Müxtəlif nadir-torpaq ionları bundan sonra suyun bir hissəsindən ayrılmaq, kanala daxil olmaq və bərk maddədəki oksigen atomlarına bağlanmaq üçün müxtəlif enerji qiyməti ödəyirdi.



Sabitlənməmiş və maqneziumla sabitlənmiş kanallar quruluş, elektrokimya və hesablamalarla dəstəklənən mexanizm şərhləridir. Heç bir tək eksperiment bütün molekulyar ardıcıllığı birbaşa izləməyib.

The Clean Paper CC BY 4.0

Sınaqdan keçirilən bir cüt — lantan və neodim — üçün bu **sabitləmə** zənginləşmə əmsalını 1,6-dan **5,4**-ə qaldırdı. Lantan və praseodim üçün isə 1,5-dən **4,2**-yə yüksəldi. Zənginləşmə əm-

salı ayırmadan sonra iki ionun nisbətini ayırmadan əvvəlki nisbətlə müqayisə edir. 1 qiyməti heç bir üstünlük olmadığını göstərərdi; 5,4 isə tutulmuş materialın başlanğıc qarışığına nisbətən neodimi lantana qarşı 5,4 dəfə daha güclü üstün tutduğunu bildirir.

Bunlar konkret ion cütləri üçün mənalı laboratoriya nəticələridir. Onlar bütün nadir torpaqların artıq təmiz şəkildə ayrıla bildiyinə, axın prosesinin nümayiş etdirildiyinə və ya həlledici ekstraksiyasının əvəz edilə biləcəyinə sübut deyil.

Məqalədəki ən güclü fikir neft emalı zavodundan xeyli kiçik miqyasdadır: yaş mineral boşluğun açılmasına imkan verməmək.

Suda ion çılpaq atomdan daha böyükdür

Nadir-torpaq elementlərinə lantanoidlər, skandium və ittrium daxildir. Tədqiqat lantandan iterbiumadək on iki müsbət yüklü lantanoid ionunu sınaqdan keçirdi. Serium oksidləşmə dərəcəsini asanlıqla dəyişdirdiyi, radioaktiv prometium isə radioaktiv olduğu üçün daxil edilmədi.

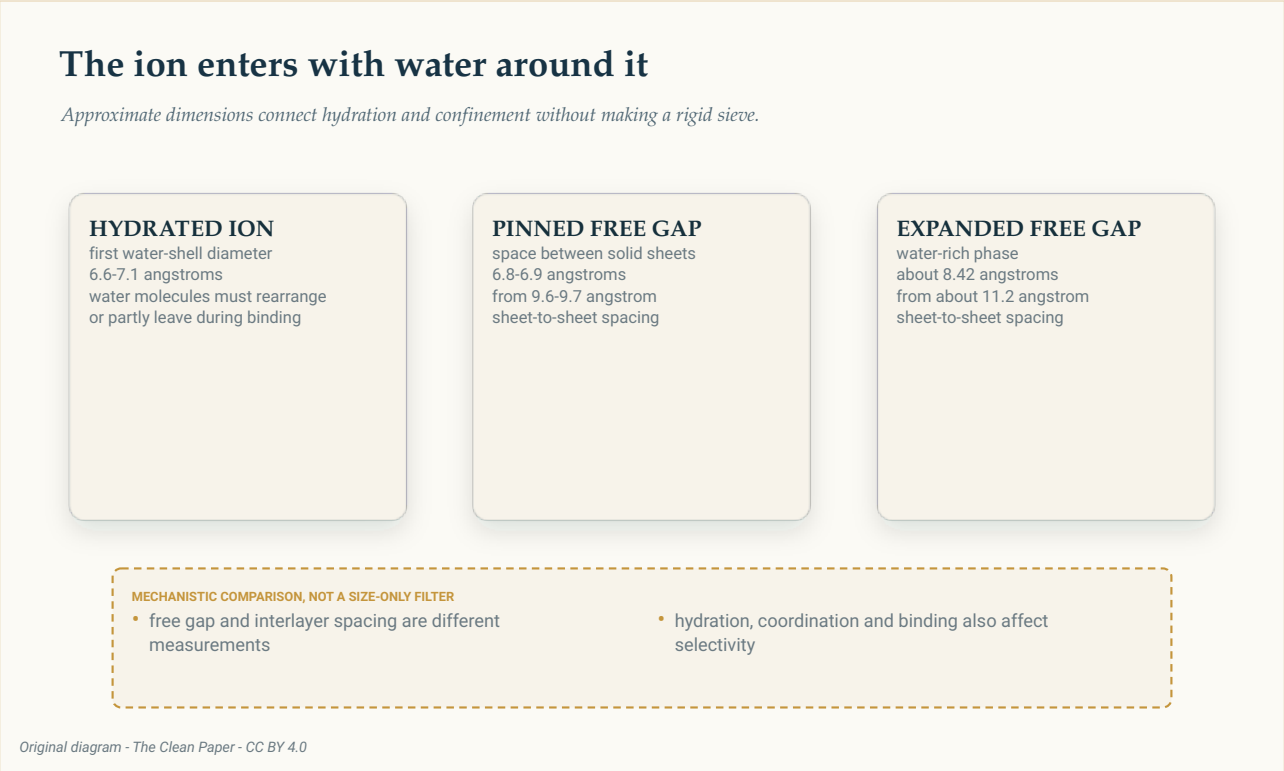
Suda ion tək hərəkət etmir. Su molekulları onun yükü ətrafında düzülərək **hidratasiya qabığı** yaradır. Dar kanala daxil olub bərk maddəyə bağlanmaq üçün ion həmin su qatının bir hissəsini yenidən düzəltməli və ya itirməli ola bilər. Enerji xərci həm iondan, həm də onun mühitindən asılıdır.

Ölçülər **angström (Å)** ilə verilir. Bir angström metrin on milyardda biridir (**1 Å** = 10^{-10} **m**). Sınaqdan keçirilən lantanoidlərin birinci hidratasiya qabıqlarının diametri təxminən **6,6–7,1 Å** göstərilib.

Tədqiqatçılar buserit adlanan hidratlaşmış laylı manqan oksidindən istifadə etdilər. Təkrarlanan bir təbəqə mövqeyindən o birinə ölçülən məsafə təxminən **9,6–9,7 angström** idi. Amma təbəqənin özü də yer tutur. Təbəqələr arasında su üçün real açıq boşluq yalnız təxminən **6,8–6,9 angström** idi.

Bu fərq vacibdir. 9,7 angströmlük təbəqələrarası məsafə 9,7 angströmlük açıq kanal demək deyil.

Bəzi daha yüngül lantanoidlər quruluşun daha çox su qəbul edib daha geniş fazaya keçməsinə səbəb oldu. Burada təbəqədən təbəqəyə məsafə təxminən **11,2 angström**, hesablanan sərbəst boşluq isə təxminən **8,42 angström** idi. Əlaqəli, daha dar quruluş olan birnessitdə sərbəst boşluq təxminən **4,42 angström** idi.



Müqayisə çılpaq ionla tam təbəqələrarası məsafə arasında deyil, təxmini hidratasiya-qabığı diametri ilə su ilə dolu sərbəst boşluq arasındadır. Ölçü mexanizmin bir hissəsidir, tam izahı deyil.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineral iona uyğunlaşa bilir

Maqneziumla sabitləmə olmadıqda kanal sərt ələk deyil: üst-üstə yığılmış təbəqələri hərəkət edə bilər. Eksperimentlərdə daha yüngül lantan, praseodim və neodim materialın daha çox su qəbul edib genişlənməsinə səbəb oldu. Europiumdan iterbiumadək daha ağır ionlar isə dar kanalın quruluşunu saxlamağa meylli idi. Samarium bu iki davranışın arasında qaldı.

Məqalə birinci reaksiyanı **Group I**, ikincini **Group II** adlandırır. Bunlar ionların məhz bu materialı necə dəyişdirdiyini göstərən etiketlərdir, dövri cədvəldəki qrup nömrələri deyil. Sərhəd başqa eksperimental şəraitdə dəyişə də bilər.

Bu struktur fərqi qruplararası cütlərə kömək etdi. Birbaşa ion mübadiləsində bildirilən zənginləşmə əmsalı lantan–disprosium üçün **7,8**, praseodim–disprosium üçün **5,7**, neodim–disprosium üçün **4,5**, neodim–europium üçün **2,6** idi.

Qonşu cütlərin çoxu xeyli çətin idi; zənginləşmə əmsalları təxminən 1,1 idi. 1-ə yaxın əmsal üstünlüyün az olduğunu bildirir. İki ion müxtəlif kanal quruluşlarına üstünlük verəndə material onları eyni cavab qrupunda bir-birinə yaxın yerləşən ionlardan daha asan fərqləndirirdi.

Maqnezium kanalı sabitləyir

Tədqiqatçılar sonra **elektrokimyəvi interkalasiya**dan istifadə etdilər: ionları bərk maddənin təbəqələri arasına daxil edən elektrik reaksiyası. Nadir-torpaq ionları daxil olduqca maqnezium ionları kanalda qaldı. Saxlanmış maqnezium buserit aralığının genişlənməsinin qarşısını almağa kömək etdi.

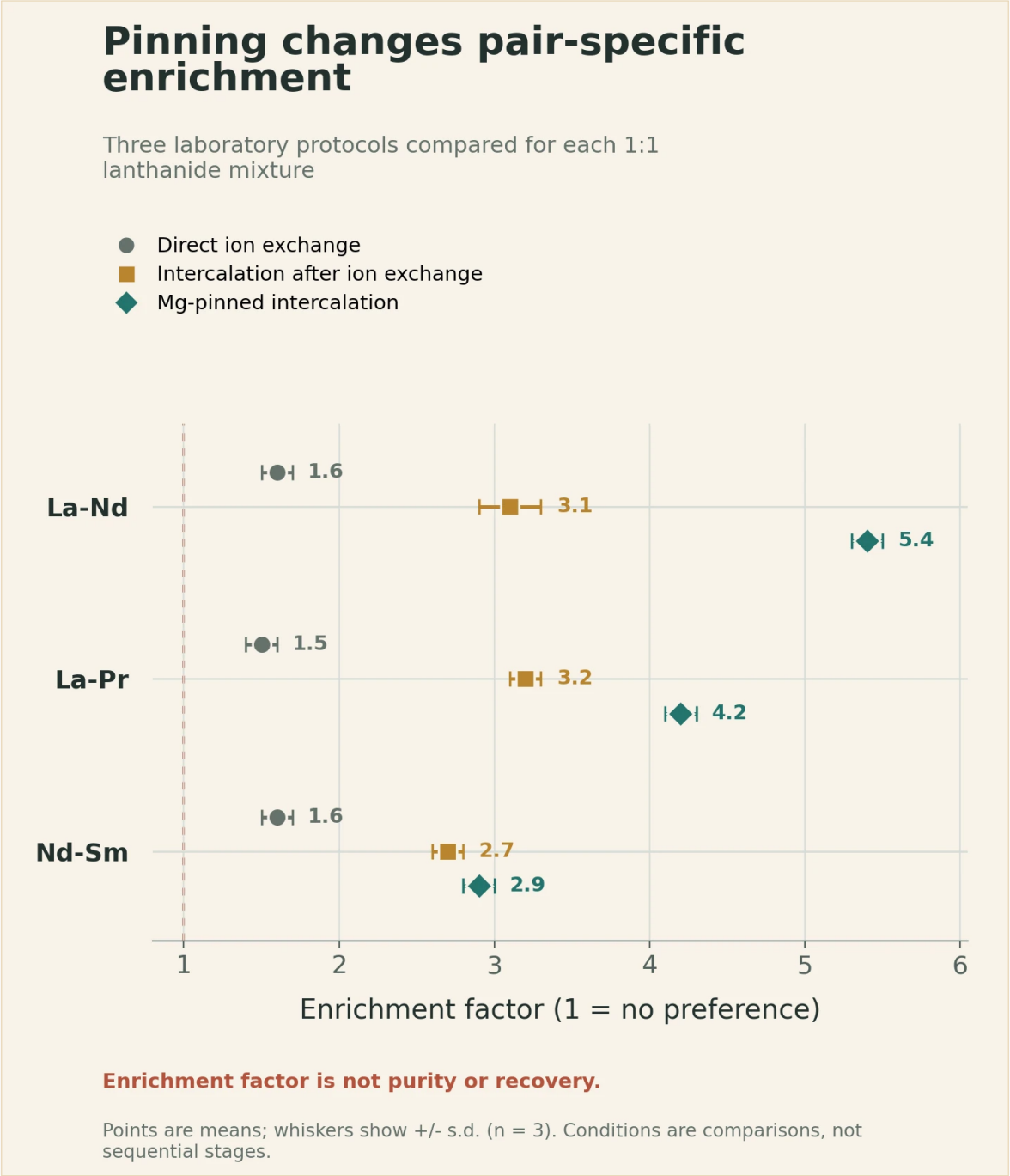
Daha dar yaş boşluqda daxil olan hidratlaşmış ion üçün yer azdır. Təklif olunan mexanizm məhdudlaşdırma, qismən dehidratasiya, koordinasiya və bağlanmanı birləşdirir. **Koordinasiya** ionu birbaşa əhatə edib onunla qarşılıqlı təsir göstərən yaxın atomları, çox vaxt oksigen atomlarını bildirir.

Sübut bir neçə növ işdən gəlir. Rentgen ölçmələri bərk quruluşu izləyib. Elektrokimyəvi təcrübələr daxilolma və ayırmanı ölçüb. **Sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi** — kvant-mexaniki hesablama üsulu — quruluşları, hidratlaşmanı və bağlanmanı müqayisə edib. Hesablamalar mexanizmi şərh etməyə kömək edir; bir ionun kanal boyunca hərəkətinin birbaşa filmi deyil.

Mexanizm sadəcə “kiçik ion keçir, böyük ion dayanır” da deyil. Su qabığı, təbəqələrin necə cavab verməsi, dehidratasiyanın enerji qiyməti və ionun bərk maddə ilə necə koordinasiya olunması hamısı rol oynayır.

Sabitləmə seçilmiş qonşu cütlərin ayrılmasını yaxşılaşdırdı

Ən böyük vurğulanan dəyişiklik lantan və neodim üçün idi: zənginləşmə sabitləmə olmadan **1,6** +/- **0,1**-dən maqneziumla sabitləmədə **5,4** +/- **0,1**-ə qalxdı. Lantan–praseodim **1,5** +/- **0,1**-dən **4,2** +/- **0,1**-ə, neodim–samarium isə **1,6** +/- **0,1**-dən **2,9** +/- **0,1**-ə yüksəldi.



Hər sətir bir prosesin ardıcıl mərhələlərini deyil, üç ayrı laboratoriya protokolunu müqayisə edir. 1 əmsalı üstünlüyün olmadığını, daha yüksək qiymətlər isə konkret cüt üçün daha güclü zənginləşməni göstərir. Nöqtələr orta qiymətləri, xətlər isə +/- standart sapmanı göstərir (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

pH 2-də lantan–neodim qiyməti **5,6** +/- **0,2** idi. Elektrik sürətini 0,1C-dən 0,5C-yə beş dəfə artırmaq onu **5,4** +/- **0,1**-dən **4,3** +/- **0,4**-ə endirdi. C-dərəcəsi tətbiq olunan elektrik cərəyanını materialın tutumu ilə müqayisə edir. Daha yüksək sürət ionlara və bərk maddəyə cavab vermək üçün daha az vaxt qoyur.

Heç bir tək qiymət materialı universal şəkildə təsvir etmir. Zənginləşmə ion cütündən, bərk quruluşdan, turşuluqdan və iş sürətindən asılıdır.

Məqalə materialı böyük miqdarda olan nadir-torpaq olmayan ionlarla da sınaqdan keçirdi. Başlanğıc qarışıqlarda hər bir nadir-torpaq ionuna 1.000 rəqib ion düşürdü. Bildirilən seçicilik qiymətləri natriuma qarşı təxminən **1.200**, kalsiuma qarşı **6.500**, maqneziuma qarşı **1.700** idi.

Bu, həmin laboratoriya şəraitində ümumi ionların ayırmanı avtomatik olaraq boğmadığına faydalı sübutdur. Bu, filizdən alınmış bütün metalları, turşuluğu və çirkləndiriciləri ehtiva edən tam maye axınının sınağı deyil.

Zənginləşmə, ayırma, saflıq, çıxarılma və geri alınma fərqli nəticələrdir

Məqalədə bir neçə performans göstəricisi istifadə olunur və onları bir-birinin yerinə işlətmək olmaz.

Zənginləşmə əmsalı ayırmadan sonra iki ionun nisbətini ayırmadan əvvəlki nisbətlə müqayisə edir. 5,4 qiyməti tutulmuş materialın həmin cütün bir üzvünə başlanğıc qarışığından 5,4 dəfə daha güclü üstünlük verdiyini bildirir.

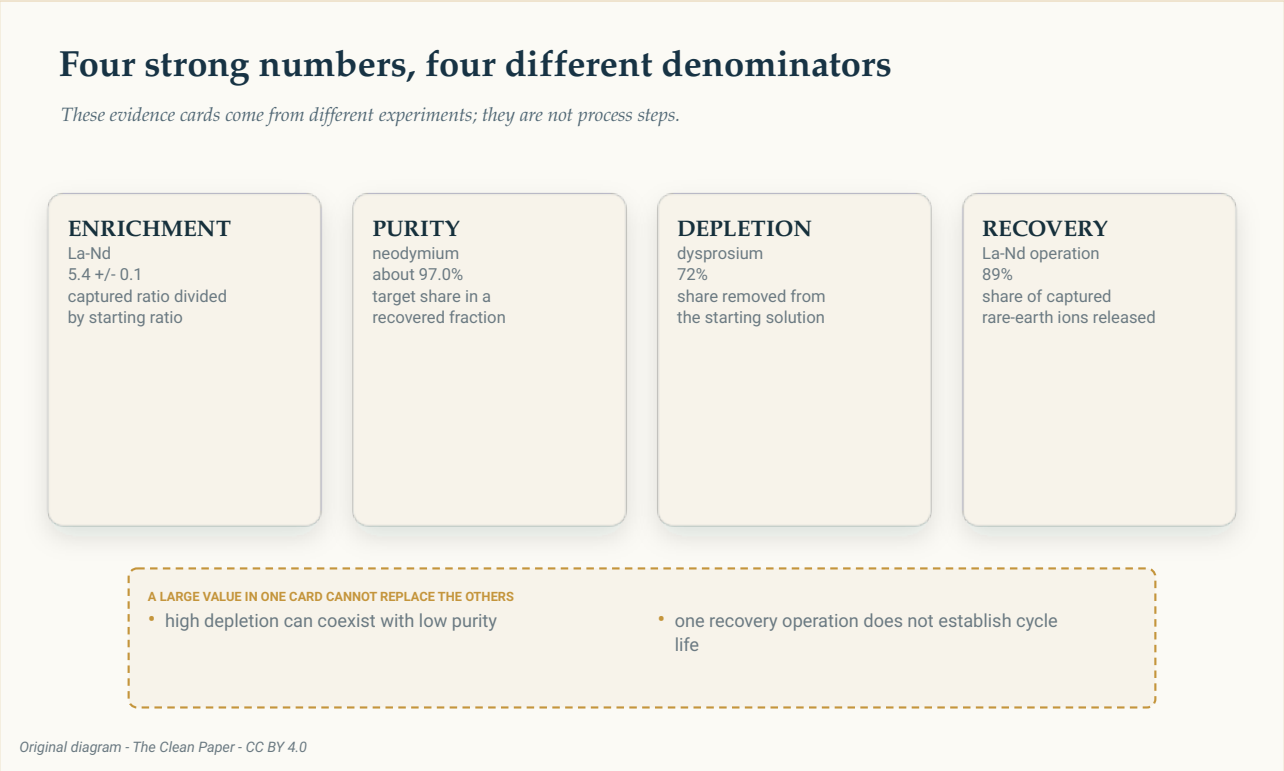
Ayırma əmsalı mayedə qalanı da nəzərə alır: hər ionun tutulmuş miqdarını tutulmamış miqdarı ilə müqayisə edir, sonra həmin iki balansı bir-biri ilə müqayisə edir. Buna görə daha çox material çıxarıldıqca ayırma əmsalı arta bilər, hətta zənginləşmə əmsalı başqa istiqamətdə dəyişsə belə.

Saflıq bərpa edilmiş fraksiyada seçilmiş ionun payıdır. İki mərhələli nümayişlər göstərilən marşrutlarda təxminən **97,0% neodim saflığı** və **92,3% disprosium saflığı** əldə edib.

Çıxarılma (depletion) başlanğıc məhluldan götürülmüş paydır. Hər dəfə 10 milliqram tozun səkkiz ardıcıl əlavəsi neodim–disprosium sınağında **disprosiumun 72%-ni** çıxardı və yığılmış ayırma əmsalını 10,8-ə çatdırdı.

Geri alınma (recovery) tutulmuş ionun sonradan nə qədərinin sərbəst buraxıla bildiyini soruşur. Əks ion mübadiləsi bir neodim–disprosium əməliyyatında **80%**, elektrokimyəvi çıxarma isə lantan–neodim əməliyyatında **89%** geri aldı.

Geri alınma dönərliliyi göstərir. Elektrodun performansı qoruyaraq neçə dəfə təkrar istifadə oluna biləcəyini müəyyənləşdirmir.



Bildirilən dörd göstərici müxtəlif məxrəclərdən istifadə edir və müxtəlif təcrübələrdən gəlir. Bunlar bir prosesin ardıcıl mərhələləri deyil, ayrı sübut kartlarıdır.

The Clean Paper CC BY 4.0

Niyə iki təsirli faiz fərqli şeylər ifadə edə bilər?

Tutaq ki, proses başlanğıc mayedən bir ionun 90%-ni çıxarır. Bu yüksək çıxarılmadır. Əgər onunla birlikdə çoxlu arzuolunmaz ion da gəlirsə, bərpa olunmuş materialın saflığı yenə aşağı ola bilər. Əksinə, çox saf kiçik fraksiya hədəfin böyük hissəsi geridə qalıbsa zəif geri alınma demək ola bilər. Prosesi qiymətləndirmək üçün yalnız ən böyük rəqəm yox, bütün bu balanslar lazımdır.

Nümayiş etdirilmiş qurğu hələ də stəkan təcrübəsidir

Miqyasa yönəlmiş elektrokimyəvi sınaqlar hər iondan litr başına 25 millimol olan **5 millilitr** məhlulla başladı. Elektrodlarda təxminən **25–40 milliqram** aktiv material var idi.

Bir elektrod neodimin təxminən 40%-ni çıxardı. Ardıcıl istifadə edilən üç elektrod təxminən **90% çıxarılma** və **16,6 +/- 0,4** yığılmış ayırma əmsalına çatdı. İş sürətindən asılı olaraq reaksiyalar **200 dəqiqədən 13 saata** qədər davam etdi.

Bu ölçülər və zamanlar əsas hekayədə yer almalıdır, çünki nümayiş etdirilən şeyi onlar müəyyən edir.

Əlavə material kütlə ötürülməsi məhdudiyyətini də göstərir. Daha yüksək konsentrasiyalı stəkan hədəfində 50% ümumi çıxarılmaya çatmaq üçün **266 milliqramlıq elektrod**, yəni hər kvadrat santimetrə **532 milliqram aktiv material** lazım olduğu hesablanıb. Bu qədər materialı kiçik elektrod üzərinə yığmaq həll olmuş ionların onun bütün hissələrinə çatmasını çətinləşdirərdi. Buna görə müəlliflər stəkan təcrübəsi üçün daha duru məhlula keçdilər.

Hipotetik axın hüceyrəsi yalnız proyeksiya kimi görünür. 5 × 5 santimetrlik elektrodu olan fərz edilən 1,25 millilitrlik hüceyrə üçün əlavə material təxminən 90% çıxarılmaya çatmaq üçün **1C-də təxminən 20 dəqiqə** və ya **0,5C-də 40 dəqiqə** hesablayır. Belə axın-hüceyrəsi eksperimenti bildirilməyib.

Pilləkən bir sərhəddə bitir: ikili və mərhələli laboratoriya sübutları mövcuddur, axın vaxtı və ekoloji performans isə zavod miqyasında nümayiş etdirilməyib, proyeksiya və ya ssenari əsasında qalır.

The Clean Paper CC BY 4.0

Ekoloji müqayisə zavod nəticəsi deyil, ssenaridir

Əlavə həyat-dövrü qiymətləndirməsi nadir-torpaq oksidləri ilə bitən ayırma mərhələlərini müqayisə edir və girişləri **1 kiloqram neodim oksidi** üçün bildirir.

O, mədən çıxarılmasını, filizin ilkin emalını və ya bütöv kommersiya təmizləmə zəncirini əhatə etmir. Laboratoriya prosesi bir neçə mənbədən toplanmış fərziyyələrlə modelləşdirilir. Elektrod ömürləri üçün **10, 20 və 100 dövr** bu tədqiqatda ölçülmüş davamlılıq deyil, ssenari və həssaslıq qiymətləridir. Model maqnezium geri-alma məhlulunun konsentrasiyası 10% dəy-

işənədək təkrar istifadə edilə biləcəyini fərz edir, **95% su təkrar istifadəsi** qəbul edir və burada kalsinasiya eksperimental olaraq nümayiş etdirilməsə də 450–600 dərəcə Selsidə iki saatlıq kalsinasiyanı daxil edir.

Həyat-dövrü qiymətləndirməsi müəyyən edilmiş sistem sərhədi daxilində ekoloji yükləri hesablayır. Cavabının əhatəsi həmin sərhəd qədər, etibarlılığı isə inventar və miqyas fərziyyələri qədərdir.

Analiz enerji, material və təkrar istifadənin harada vacib olduğunu göstərə bilər. Kommersiya versiyasının sənaye həlledici ekstraksiyasından daha aşağı ekoloji təsir göstərəcəyini sübut edə bilməz.

Mexanizm, platforma və uzun mühəndislik yolu

Məqalə hidratlaşmış laylı bərk maddənin məsafəsinin və kimyəvi mühitinin seçilmiş lantanoid ayırmalarını yaxşılaşdırmaq üçün məqsədli şəkildə idarə oluna bildiyini göstərir. Maqneziumla sabitləmə sadəcə başqa kimyəvi bağlanma yeri əlavə etmədi: su ilə əhatə olunmuş ionların keçməli olduğu quruluşu məhdudlaşdırdı.

Bu nəticə praktik suallar açır. Real filiz mənşəli qarışıqlarda performans qalacaqmı? Elektrodlar işlək kütlə yüklənməsi ilə istehsal oluna bilərmi? Manqan oksidi çoxsaylı daxilolma və sərbəstburaxma dövründə nə qədər sabitdir? Davamlı hüceyrə seçiciliyi, məhsuldarlığı və su balansını saxlaya bilərmi? Pilot miqyasda ölçülmüş inventarlarla ekoloji müqayisə necə görünər?

Eksperiment bu suallara cavab vermir. Onları daha konkret edir.

Nailiyyət hazır nadir-torpaq emal zavodu deyil. Bir neçə angström nəzarət olunan, su ilə dolu fəzanın çətin ayırmanı dəyişə bildiyinə sübutdur.

Təmiz xülasə

Tədqiqatçılar suda seçilmiş lantanoid-ion cütlərini ayırmaq üçün hidratlaşmış laylı manqan oksidindən istifadə etdilər. Materialın sərbəst boşluğu təxminən 6,8–6,9 angström idi; bu, ionların birinci hidratasiya qabıqlarının bildirilən 6,6–7,1 angströmlük diametrinə yaxındır. Saxlanmış maqnezium kanalın sabitlənməsinə kömək etdi və konkret cütlərin zənginləşməsini yaxşılaşdırdı: lantan–neodim 1,6-dan 5,4-ə, lantan–praseodim 1,5-dən 4,2-yə qalxdı. Tədqiqat həmçinin böyük miqdarda rəqib ionlarla sınaqlar, mərhələli saflıq, ardıcıl çıxarılma və geri-alma əməliyyatları bildirdi. Nümayiş etdirilən miqyas 25–40 milliqram aktiv materialla 5 millilitrlik stəkan sınaqları və 200 dəqiqədən 13 saata qədər reaksiya müddətləri olaraq qaldı. Axın-hüceyrəsi vaxtı proyeksiya edildi, çoxsaylı dövrlərdə təkrar istifadə sınaqdan keçirilmədi və həyat-dövrü müqayisəsi laboratoriya-miqyaslı fərziyyələrdən asılı idi. Məqalə məhdudlaşdırma mexanizmini və laboratoriya platformasını dəstəkləyir, həlledici

ekstraksiyasının sənaye əvəzedicisini yox.

No-BS yoxlaması

Məqalə nəyi göstərir: Hidratlaşmış manqan-oksidi boşluğunu saxlanmış maqneziumla təxminən 6,8–6,9 angströmdə saxlamaq seçilmiş lantanoid cütlərinin ayrılmasını dəyişdi. Struktur ölçmələri, elektrokimya və hesablamalar məhdudlaşdırma, dehidratasiya, koordinasiya və bağlanmanı birləşdirən mexanizmi dəstəkləyir.

Ən yaxşı nə işlədi: Müəyyən şəraitdə lantan–neodim zənginləşməsi 5,4 +/- 0,1-ə, lantan–praseodim isə 4,2 +/- 0,1-ə çatdı. Başqa cütlərdə qiymətlər fərqli idi. Ayrı təcrübələr fərqli məxrəclərlə saflıq, çıxarılma və geri-alma nəticələri verdi.

Nəyi göstərmir: Bütün nadir torpaqlar üçün universal ayırıcı; tam filiz axınında iş; nümayiş etdirilmiş fasiləsiz axın hüceyrəsi; çoxsaylı dövrlərə davamlı elektrodlar; həlledici ekstraksiyasının əvəz edilməsi; və ya kommersiya miqyasında sübut edilmiş ekoloji üstünlük.

Əsas miqyas məhdudiyyətləri: Nümayiş etdirilən sınaqlar 5 millilitr məhlul, təxminən 25–40 milliqram aktiv material və 200 dəqiqədən 13 saata qədər vaxtdan istifadə edib. Daha yüksək konsentrasiya hədəfi hər kvadrat santimetrə 532 milliqramlıq kütlə-yükləmə problemi yaratdı. Axın vaxtları ekstrapolyasiya olunub. Həyat-dövrü qiymətləndirməsində elektrod ömrü və əsas təkrar-istifadə girişləri fərziyyələr idi.

Ümumi oxucu nə qədər əmin ola bilər? Adları çəkilən cütlər və şərait üçün bildirilən laboratoriya ölçmələrinə yüksək əminlik. Təklif olunan molekulyar şərhə orta əminlik, çünki o, birbaşa struktur və elektrokimya nəticələrini hesablamalarla birləşdirir. Mövcud məlumatların sənaye məhsuldarlığını, ömrünü və ekoloji performansı proqnozlaşdırdığına aşağı əminlik.

Mənbələr

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