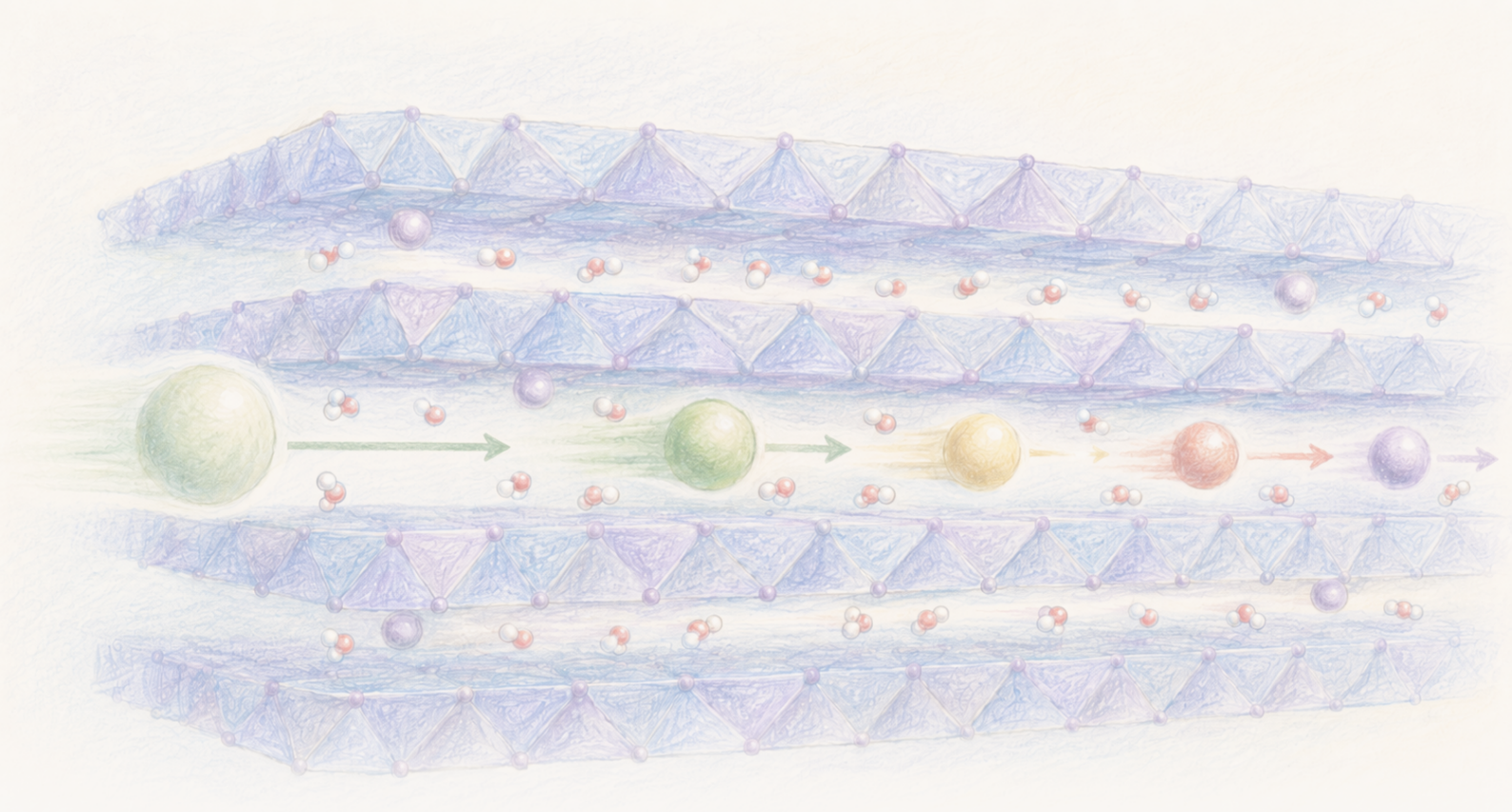


The Clean Paper

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

Veega täidetud mineraalkanali fikseerimine aitas eraldada sarnaseid haruldaste muldmetallide ioone

Magneesium hoidis hüdreeritud mangaanoksiidi pilu lantaniidiooni veekihi laiuse lähedal ja parandas laborikatsetes valitud ioonipaaride rikastamist. Demonstreeritud töö kasutas milliliitreid lahust ja milligramme materjali; vooluprotsess, pikk tsükliline eluiga ja kaubanduslik keskkonnajõudlus on endiselt tõestamata.

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

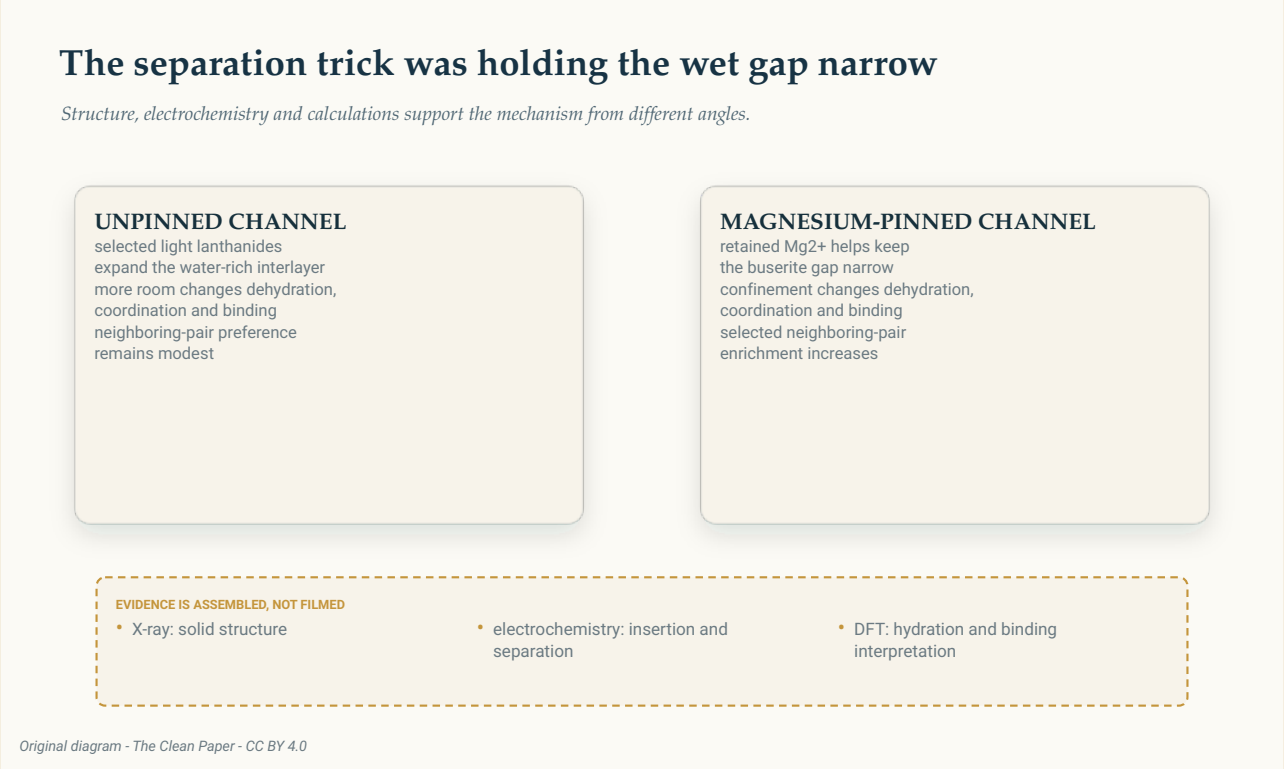
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Veega täidetud mineraalkanali fikseerimine aitas eraldada sarnaseid haruldaste muldmetallide ioone

Haruldaste muldmetallide ioone on raske eraldada samal põhjusel, miks õdesid-vendi võib eemalt olla raske eristada: erinevused on olemas, kuid väikesed.

Lantaniidid paiknevad perioodilisustabelis kõrvuti ja moodustavad tavaliselt sama laenguga ioone. Nende suurus muutub rea ulatuses järk-järgult, samal ajal kui keemiline käitumine jääb sarnaseks. Seetõttu tugineb tööstuslik rafineerimine paljudele korduvatele eraldusetappidele.

Uus laboriuuring lähenes probleemile ruumilise piiramise kaudu. Teadlased kasutasid üksteise peale laotud mangaanoksiidikihte, mille vahel oli veega täidetud pilu. Haruldase muldmetalli ioon läheneb sellele pilule veemolekulidega ümbritsetuna. Ilma toestuseta saavad kihid teineteisest eemalduda, et ioonile ruumi teha. Magneesiumiioonid toimisid nagu tugi: kui need jäid kihtide vahele, aitasid nad pilu kitsana hoida. Seejärel pidid eri haruldaste muldmetallide ioonid maksma erineva energiahinnaga selle eest, et osa veest loovutada, kanalisse siseneda ja tahkes aines olevate hapnikuaatomitega seonduda.



Fikseerimata ja magneesiumiga fikseeritud kanalid on mehhanistlikud tõlgendused, mida toetavad struktuurimõõtmised, elektrokeemia ja arvutused. Ükski üksikkatse ei jälginud kogu molekulaarset sündmuste jada.

The Clean Paper CC BY 4.0

Ühe uuritud paari, lantaani ja neodüümi puhul suurendas selline **fikseerimine** rikastustegurit 1,6-lt **5,4-ni**. Lantaani ja praseodüümi puhul tõusis see 1,5-lt **4,2-ni**. Rikastustegur võrdleb kahe iooni

suhet pärast eraldamist nende suhtega enne eraldamist. Väärtus 1 tähendaks eelistuse puudumist; 5,4 tähendab, et kinnipüütud materjal eelistas neodüümi lantaanile 5,4 korda tugevamalt kui lähte segu.

Need on tähenduslikud, konkreetsete paaride laboritulemused. Need ei tõenda, et nüüd saab kõiki haruldasi muldmetalle puhtalt eraldada, et pidev vooluprotsess on demonstreeritud või et lahustiekstraktsiooni saab asendada.

Artikli tugevaim idee on väiksem kui rafineerimistehas: hoida märg mineraalipilu avanemast.

Vees olev ioon on suurem kui paljas aatom

Haruldaste muldmetallide hulka kuuluvad lantaniidid ning skandium ja ütrium. Uuringus katsetati kahtteist positiivselt laetud lantaniidiooni lantaanist ütterbiumini. Tseerium jäeti välja, sest see muudab kergesti oksüdatsiooniastet, ning radioaktiivne promeetium samuti.

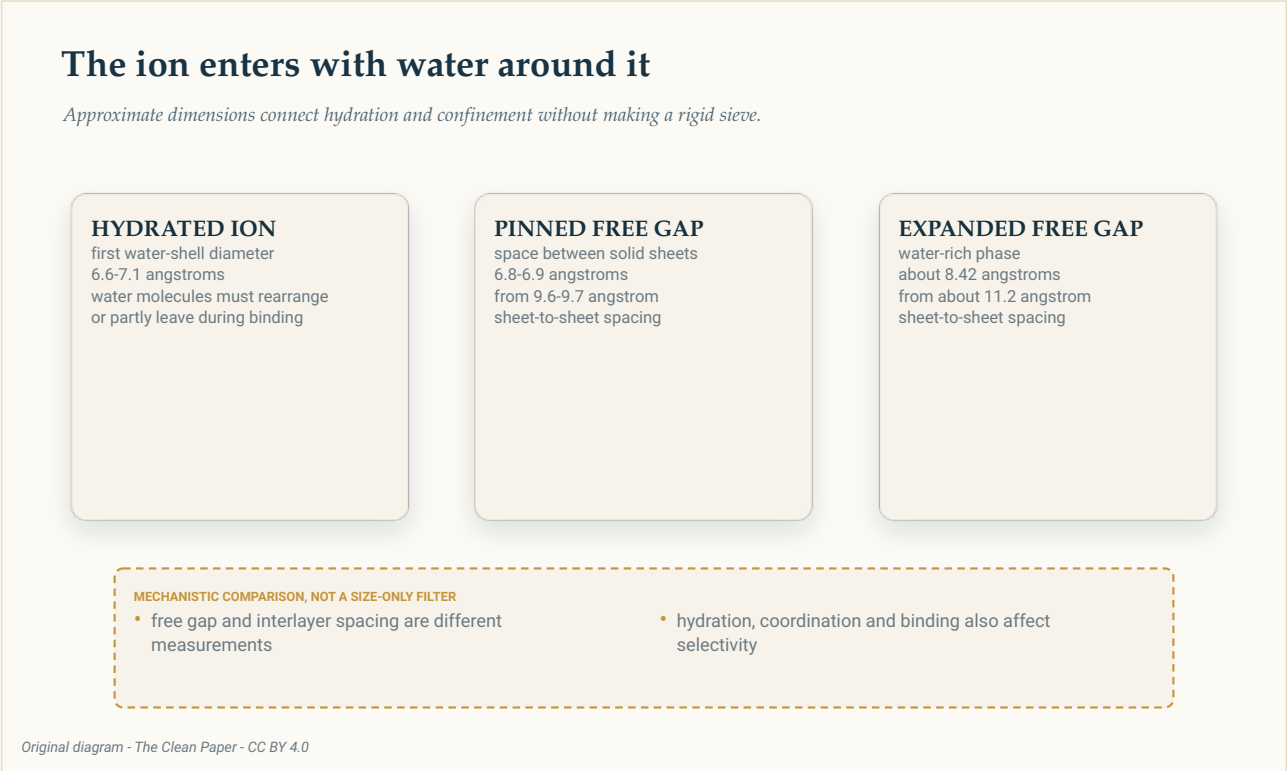
Vees ei liigu ioon üksinda. Veemolekulid paigutuvad selle laengu ümber ja moodustavad **hüdratatsioonikihi**. Kitsasse kanalisse sisenemiseks ja tahke ainega seondumiseks võib ioonil olla vaja seda veekihti ümber korraldada või osa sellest loovutada. Energiakulu sõltub nii ioonist kui ka selle ümbrusest.

Mõõtmed on antud **ongströmites (Å)**. Üks ongström on üks kümnemiljardik meetrit (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Uuritud lantaniidide esimeste hüdratatsioonikihtide läbimõõduks teatati ligikaudu **6,6 kuni 7,1 Å**.

Teadlased kasutasid hüdreeritud kihilist mangaanoksiidi nimega buseriit. Selle virnastatud kihtide korduvate asendite vahekaugus oli umbes **9,6 kuni 9,7 ongströmit**. Kuid kiht ise võtab ruumi. Kihtide vahele jääv vaba veega täidetud pilu oli vaid umbes **6,8 kuni 6,9 ongströmit**.

See erinevus on oluline. 9,7-ongströmiline kihtidevaheline samm ei tähenda 9,7-ongströmise avaga kanalit.

Mõned kergemad lantaniidid panid struktuuri paisuma veerikkamaks faasiks. Seal oli kihtidevaheline samm umbes **11,2 ongströmit** ja hinnanguline vaba pilu umbes **8,42 ongströmit**. Kitsama sugulasstruktuuri, birnessiidi, vaba pilu oli umbes **4,42 ongströmit**.



Võrdlus käib ligikaudse hüdratatsioonikihi läbimõõdu ja vaba veega täidetud pilu, mitte palja iooni ja kogu kihtidevahelise sammu vahel. Suurus on mehhanismi osa, mitte kogu seletus.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineraal võib iooniga kohaneda

Ilma magneesiumiga fikseerimiseta ei ole kanal jäik sõel: selle laotud kihid saavad liikuda. Katsetes panid kergemad ioonid lantaan, praseodüüm ja neodüüm materjali rohkem vett siduma ja laiemalt avanema. Raskemad ioonid euroopiumist ütterbiumini kaldusid jätma kitsama kanali puutumata. Samaarium jäi nende kahe reaktsiooni vahele.

Artikkel nimetab esimest reaktsiooni **I rühmaks** ja teist **II rühmaks**. Need on sildid, mis kirjeldavad, kuidas ioonid panid just selle materjali reageerima, mitte perioodilisustabeli rühmanumbrid. Piir võib ka teiste katsetingimuste korral muutuda.

See struktuurierinevus aitas eri rühmadesse kuuluvate paaride puhul. Otseses ioonvahetuses oli teatatud rikastustegur **7,8** lantaani ja düsproosiumi, **5,7** praseodüümi ja düsproosiumi, **4,5** neodüümi ja düsproosiumi ning **2,6** neodüümi ja euroopiumi puhul.

Enamik naaberpaare oli palju raskemini eristatavad, rikastusteguritega umbes 1,1. Tegur 1 lähedal tähendab vähest eelistust. Materjal suutis kergemini eristada ioone siis, kui need eelistasid eri kanal-istruktuure, kui siis, kui nad paiknesid samas reaktsioonirühmas lähestikku.

Magneesium fikseerib kanali

Seejärel kasutasid teadlased **elektrokeemilist interkalatsiooni**: elektrilist reaktsiooni, mis sisestab ioone tahke aine kihtide vahele. Magneesiumiioonid jäid kanalisse ka siis, kui haruldaste muldmetallide ioonid sisenesid. Alles jäänud magneesium aitas takistada buseriidi kihtidevahelise kauguse suurenemist.

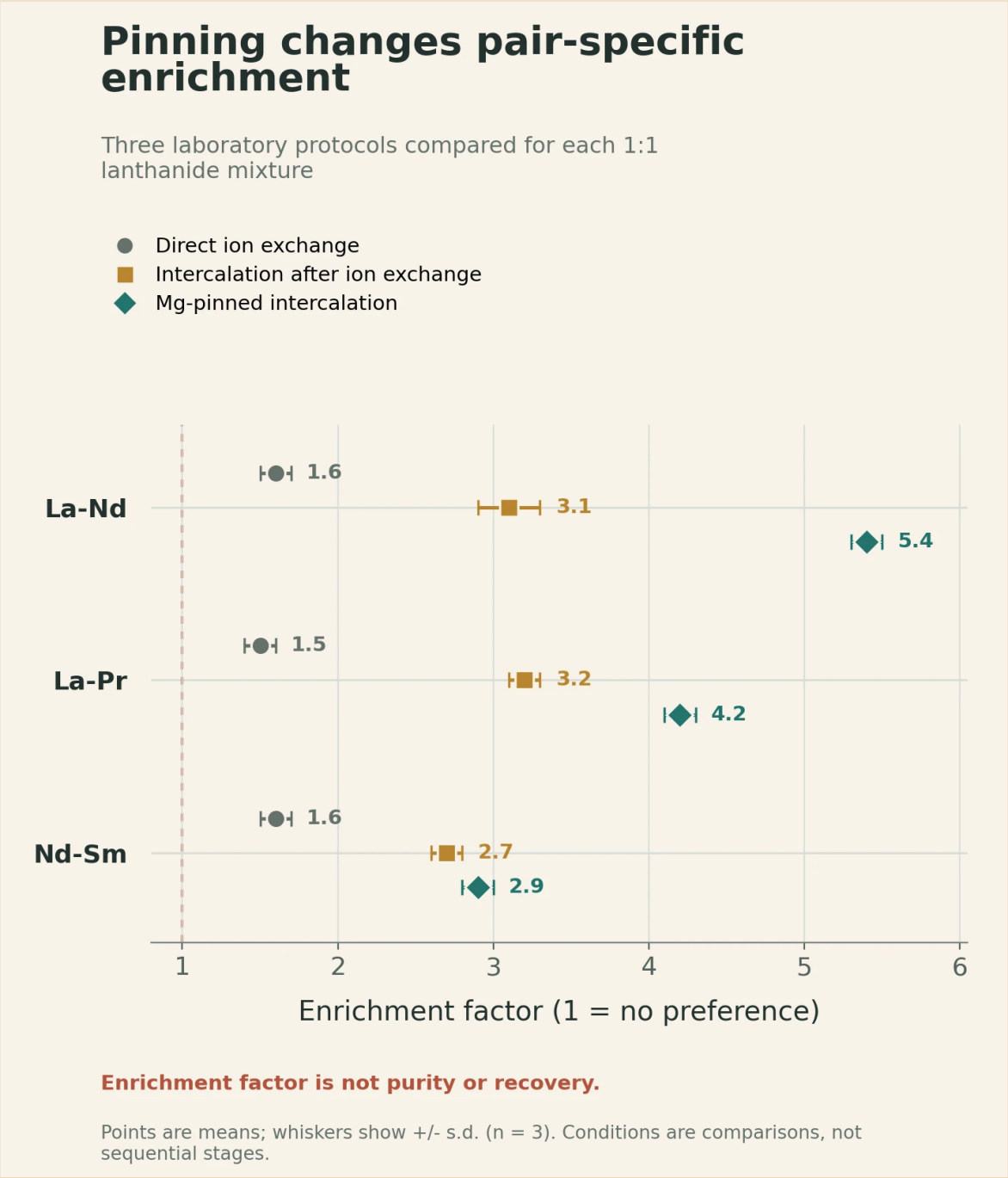
Selles kitsamas märjas pilus on sissetuleval hüdreeritud ioonil vähem ruumi. Pakutud mehhanism ühendab ruumilise piiramise, osalise dehüdratatsiooni, koordinatsiooni ja seondumise. **Koordinatsioon** tähendab läheduses olevaid aatomeid, sageli hapnikku, mis iooni vahetult ümbritsevad ja sellega vastastikmõjuvad.

Tõendid pärinevad mitut tüüpi tööst. Röntgenmõõtmised jälgisid tahke aine struktuuri. Elektrokeemilised katsed mõõtsid sisestamist ja eraldamist. **Tihedusfunktsionaali teooria**, kvantmehaaniline arvutusmeetod, võrdles struktuure, hüdratatsiooni ja seondumist. Arvutused aitavad mehhanismi tõlgendada; need ei ole otsene film sellest, kuidas üks ioon kanalis liigub.

Samuti ei ole mehhanism lihtsalt „väiksemad ioonid pääsevad läbi, suuremad jäävad kinni”. Oma osa on veekihil, kihtide reageerimisel, dehüdratatsiooni energiakulul ja sellel, kuidas ioon tahke ainega koordineerub.

Fikseerimine parandas valitud naaberpaaride eraldamist

Suurim esile tõstetud muutus oli lantaani ja neodüümi puhul: rikastus suurenes **1,6 +/- 0,1**-lt ilma fikseerimiseta **5,4 +/- 0,1**-ni magneesiumiga fikseerimisel. Lantaan versus praseodüüm tõusis **1,5 +/- 0,1**-lt **4,2 +/- 0,1**-ni. Neodüüm versus samaarium tõusis **1,6 +/- 0,1**-lt **2,9 +/- 0,1**-ni.



Iga rida võrdleb kolme eraldi laboriprotokolli, mitte ühe protsessi järjestikuseid etappe. Tegur 1 tähendab eelistuse puudumist; suuremad väärtused näitavad tugevamat konkreetse paari rikastamist. Punktid näitavad keskmisi ja vurrud +/- standardhälvet (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

pH 2 juures oli lantaani-neodüümi väärtus **5,6 +/- 0,2**. Elektrilise töökiiruse viiekordne tõstmine 0,1C-lt 0,5C-ni vähendas seda **5,4 +/- 0,1**-lt **4,3 +/- 0,4**-ni. C-määr võrdleb rakendatud elektrivoolu materjali mahutavusega. Suurem määr jätab ioonidele ja tahkele ainele reageerimiseks vähem aega.

Ükski üksik väärtus ei kirjelda materjali universaalselt. Rikastus sõltub ioonipaarist, tahke aine struktuurist, happelisusest ja töökiirusest.

Artiklis pandi materjal proovile ka rohkete mitte-haruldaste muldmetallide ioonide juuresolekul. Lähtesegudes oli iga ühe haruldase muldmetalli iooni kohta 1 000 konkureerivat iooni. Teatatud selektiivsuse väärtused olid naatriumi suhtes umbes **1 200**, kaltsiumi suhtes **6 500** ja magneesiumi suhtes **1 700**.

See on kasulik tõend, et tavalised ioonid ei lämmata eraldamist nendes laboritingimustes automaatselt. See ei ole täieliku maagist saadud vedeliku test koos kõigi selle metallide, happelisuse ja saasteainetega.

Rikastus, eraldus, puhtus, eemaldus ja saagis on eri tulemused

Artiklis esineb mitu jõudlusnäitajat ning neid ei saa üksteise asemel kasutada.

Rikastustegur võrdleb kahe iooni suhet pärast eraldamist nende suhtega enne eraldamist. Väärtus 5,4 tähendab, et kinnipüütud materjal eelistas ühe paari üht liiget 5,4 korda tugevamalt kui lähtesegu.

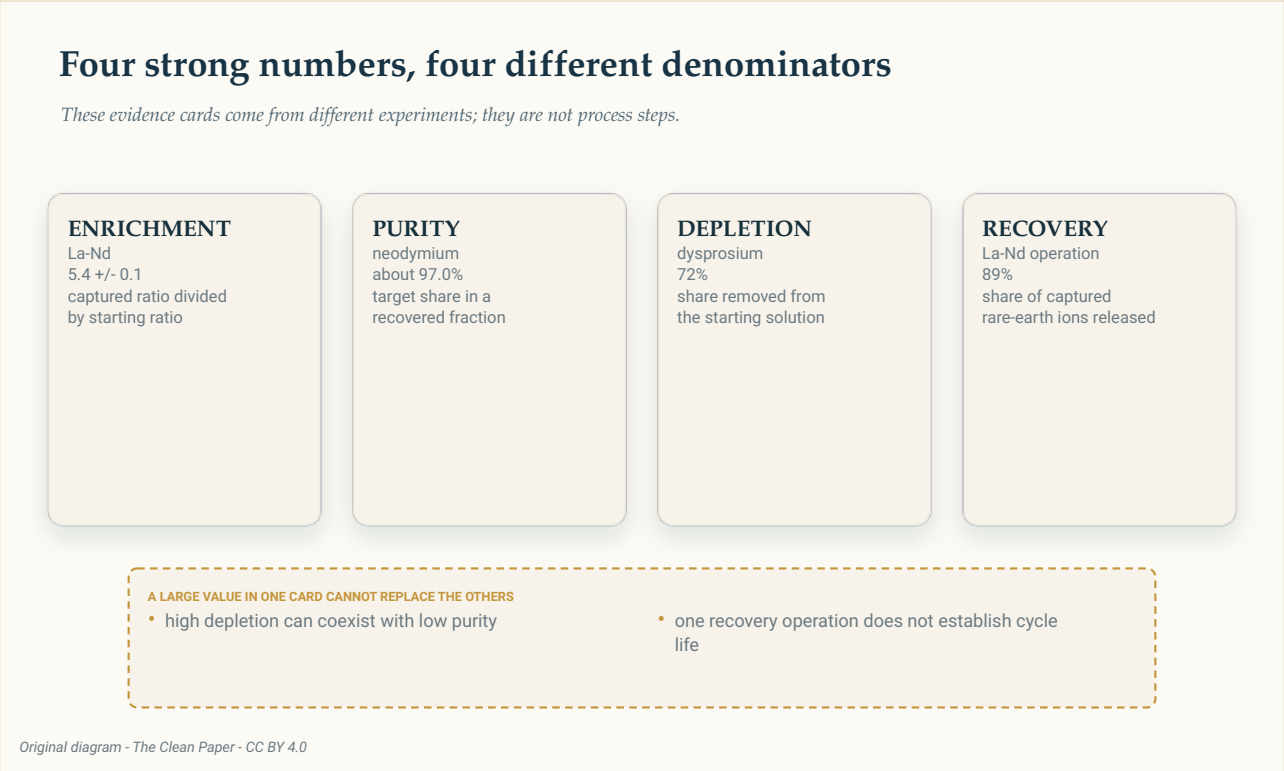
Eraldustegur arvestab ka vedelikku alles jäävat osa: see võrdleb kummagi iooni kinnipüütud kogust kinnipüüdmata kogusega ning seejärel võrdleb neid kahte tasakaalu. Seetõttu võib see suureneda, kui rohkem materjali eemaldatakse, isegi siis, kui rikastustegur käitub teistmoodi.

Puhtus on valitud iooni osakaal taastatud fraktsioonis. Kaheastmelistes demonstratsioonides saavutati määratud radadel umbes **97,0% neodüümi puhtus** ja **92,3% düsproosiumi puhtus**.

Eemaldus on lähtelahusest eemaldatud osa. Kaheksa järjestikust 10-milligrammist pulbrilisandit eemaldas neodüümi-düsproosiumi katses **72% düsproosiumist** ja andis kumulatiivseks eraldusteguriks 10,8.

Taastamine küsib, kui palju kinnipüütud ioonist saab hiljem vabastada. Pöörd-ioonvahetus taastas ühes neodüümi-düsproosiumi operatsioonis **80%**. Elektrokeemiline eemaldamine taastas ühes lantaani-neodüümi operatsioonis **89%**.

Taastamine näitab pöörduvust. See ei näita, mitu korda saab elektroodi uuesti kasutada, ilma et jõudlus langeks.



Neli esitatud mõõdikut kasutavad eri nimetajaid ja pärinevad eri katsetest. Need on tõendikaardid, mitte ühe protsessi järjestikused etapid.

The Clean Paper CC BY 4.0

Miks võivad kaks muljetavaldavat protsenti tähendada eri asju?

Oletame, et protsess eemaldab lähtelahusest 90% ühest ioonist. See on suur eemaldus. Kui koos sellega tuleb kaasa palju soovimatuid ioone, võib taastatud materjali puhtus siiski olla väike. Vastupidi, väga puhas väike fraktsioon võib tähendada halba taastamist, kui suurem osa sihtainest jäi lahusesse. Protsessi hindamiseks on vaja kõiki neid bilansse, mitte kõige suuremat arvu.

Demonstreeritud aparatuur on endiselt keeduklaasikatse

Mastaabile suunatud elektrokeemilised katsed algasid **5 milliliitri** lahusega, mis sisaldas kummastki ioonist 25 millimooli liitri kohta. Elektroodidel oli ligikaudu **25 kuni 40 milligrammi** aktiivmaterjali.

Üks elektrood eemaldas umbes 40% neodüümist. Kolm järjestikku kasutatud elektroodi saavutasid umbes **90% eemaldamise** ja kumulatiivse eraldusteguri **16,6 +/- 0,4**. Sõltuvalt töökiirusest kestsid reaktsioonid **200 minutist 13 tunnini**.

Need mõõtmed ja ajad kuuluvad põhiloo juurde, sest need määravad, mida tegelikult demonstreeriti.

Lisamaterjal toob välja ka massiülekande piirangu. Kõrgema kontsentratsiooniga keeduklaasikatse

sihi puhul hinnati, et 50% koguse eemaldamiseks oleks vaja **266-milligrammist elektroodi** ehk **532 milligrammi aktiivmaterjali ruutsentimeetri kohta**. Nii suure materjalikoguse pakkimine väikesele elektroodile muudaks lahustunud ioonidel kogu materjalini jõudmise raskeks. Seetõttu mindi keeduklaasikatses üle lahjemale lahusele.

Hüpoteetiline voolurakk esineb ainult prognoosina. Eeldatud 1,25-milliliitrise raku ja 5 × 5 sentimeetri elektroodi puhul hinnatakse lisamaterjalis umbes **20 minutit 1C juures** või **40 minutit 0,5C juures**, et saavutada ligikaudu 90% eemaldus. Sellist voolurakukatset artiklis ei esitata.

Redel lõpeb piiriga: binaarsed ja etapiviisilised laboritõendid on olemas, kuid vooluraku ajad ja keskkonnamõju on endiselt prognoositud või stsenaariumipõhised, mitte tehases demonstreeritud.

The Clean Paper CC BY 4.0

Keskkonnavõrdlus on stsenaarium, mitte tehase tulemus

Lisamaterjali olelusringi hindamine võrdleb eraldusetappe, mille lõppsaaduseks on haruldaste muldmetallide oksiidid, ning esitab sisendid **1 kilogrammi neodüümoksiidi** kohta.

See ei hõlma kaevandamist, maagi eeltöötlust ega täielikku kaubanduslikku rafineerimisahelat. Laboriprotsess on modelleeritud mitmest allikast kokku pandud eelduste alusel. Elektroodide eluiga **10, 20 ja 100 tsüklit** on stsenaariumi- ja tundlikkusanalüüsi väärtused, mitte selles uuringus mõõdetud vastupidavus. Mudel eeldab, et magneesiumi taastamislahust saab uuesti kasutada, kuni selle kontsentratsioon muutub 10%, eeldab **95% vee ringlussevõttu** ning sisaldab kaltsineerimist 450–600 kraadi Celsiuse juures kahe tunni jooksul, kuigi kaltsineerimist siin eksperimentaalselt ei demon-

streeritud.

Olelusringi hindamine arvestab keskkonnakoormusi kindlaks määratud süsteemipiiri sees. Selle vastus on ainult nii lai kui see piir ning nii usaldusväärne kui selle sisendandmed ja mastaabieeldused.

Analüüs võib näidata, kus energia, materjalid ja korduskasutus loevad. See ei saa tõestada, et kaubanduslik versioon oleks tööstuslikust lahustiekstraktsioonist väiksema keskkonnamõjuga.

Mehhanism, platvorm ja pikk inseneritee

Artikkel näitab, et hüdreeritud kihilise tahke aine vahekaugust ja keemilist keskkonda saab teadlikult juhtida, et parandada valitud lantaniidipaaride eraldamist. Magneesiumiga fikseerimine ei lisanud lihtsalt veel üht keemilist sidumiskohta: see piiras struktuuri, mille kaudu veega ümbritsetud ioonid pidid liikuma.

See tulemus avab praktilised küsimused. Kas jõudlus säilib päris maagist saadud segudes? Kas elektroode saab valmistada praktilise massikoormusega? Kui stabiilne on mangaanoksiid paljude sisestus- ja vabastustsüklite jooksul? Kas pidev rakk suudab säilitada selektiivsuse, läbilaskevõime ja veebilansi? Milline näeb keskkonnavõrdlus välja siis, kui sisendandmed pärinevad mõõdetud pilootskaalast?

Katse neile küsimustele ei vasta. See muudab need konkreetsemaks.

Saavutus ei ole valmis haruldaste muldmetallide rafineerimistehas. See on tõend, et mõni ongström kontrollitud veega täidetud ruumi võib muuta rasket eraldust.

Lühidalt

Teadlased kasutasid hüdreeritud kihilist mangaanoksiidi, et eraldada vees valitud lantaniidioonide paare. Materjali vaba pilu oli umbes 6,8–6,9 ongströmit, lähedal ioonide esimeste hüdratatsioonikihtide teatatud 6,6–7,1-ongströmisele läbimõõdule. Kanalisse jäänud magneesium aitas pilu fikseerida ja parandas paarispetsiifilist rikastamist, sealhulgas lantaani-neodüümi 1,6-lt 5,4-ni ja lantaani-praseodüümi 1,5-lt 4,2-ni. Uuringus esitati ka katsed rohkete konkureerivate ioonidega, etapiviisiline puhtus, järjestikune eemaldus ja taastamisoperatsioonid. Demonstreeritud mastaap jäi 5-milliliitriste keeduklaasikatsete, 25–40 milligrammi aktiivmaterjali ja 200 minutist 13 tunnini ulatuvate reaktsiooniaegade juurde. Vooluraku ajad olid prognoositud, korduskasutust paljude tsüklite jooksul ei testitud ning olelusringi võrdlus sõltus laborimastaabi eeldustest. Artikkel toetab ruumilise piiramise mehhanismi ja laboriplatvormi, mitte tööstuslikku asendust lahustiekstraktsioonile.

Ilustamata kontroll

Mida artikkel näitab: Hüdreeritud mangaanoksiidi pilu hoidmine alles jäänud magneesiumi abil umbes 6,8–6,9 ongströmi juures muutis valitud lantaniidipaaride eraldamist. Struktuurimõõtmised, elektrokeemia ja arvutused toetavad mehhanismi, milles osalevad ruumiline piiramine, dehüdratatsioon, koordinatsioon ja seondumine.

Mis toimis kõige paremini: Määratud tingimustes saavutas lantaani-neodüümi rikastus **5,4 +/- 0,1** ja lantaani-praseodüümi rikastus **4,2 +/- 0,1**. Teiste paaride väärtused olid teistsugused. Eraldi katsetes esitati puhtuse, eemaldamise ja taastamise tulemused, mille nimetajad on erinevad.

Mida see ei näita: Universaalset eraldajat kõigile haruldastele muldmetallidele; tööd täieliku maagivooluga; demonstreeritud pidevat voolurakku; vastupidavaid, paljude tsüklitega elektroode; lahustiekstraktsiooni asendamist; ega tõestatud kaubanduslikku keskkonnaeelist.

Peamised mastaabipiirangud: Demonstreeritud katsed kasutasid 5 milliliitrit lahust, ligikaudu 25–40 milligrammi aktiivmaterjali ja 200 minutist 13 tunnini kestvaid reaktsioone. Kõrgema kontsentratsiooni siht tõi esile 532 milligrammi ruutsentimeetri kohta massikoormuse probleemi. Vooluajad ekstrapoleeriti. Elektroodide eluiga ja peamised ringlussevõtu sisendid olelusringi hindamises olid eeldused.

Kui palju peaks tavalugeja seda usaldama? Kõrge kindlus nimetatud paaride ja tingimuste laborimõõtmiste suhtes. Mõõdukas kindlus pakutud molekulaarse tõlgenduse suhtes, sest see ühendab otsesed struktuuri- ja elektrokeemilised mõõtmised arvutustega. Madal kindlus, et praegused andmed ennustavad tööstuslikku läbilaskevõimet, eluiga või keskkonnamõju.

Allikad

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