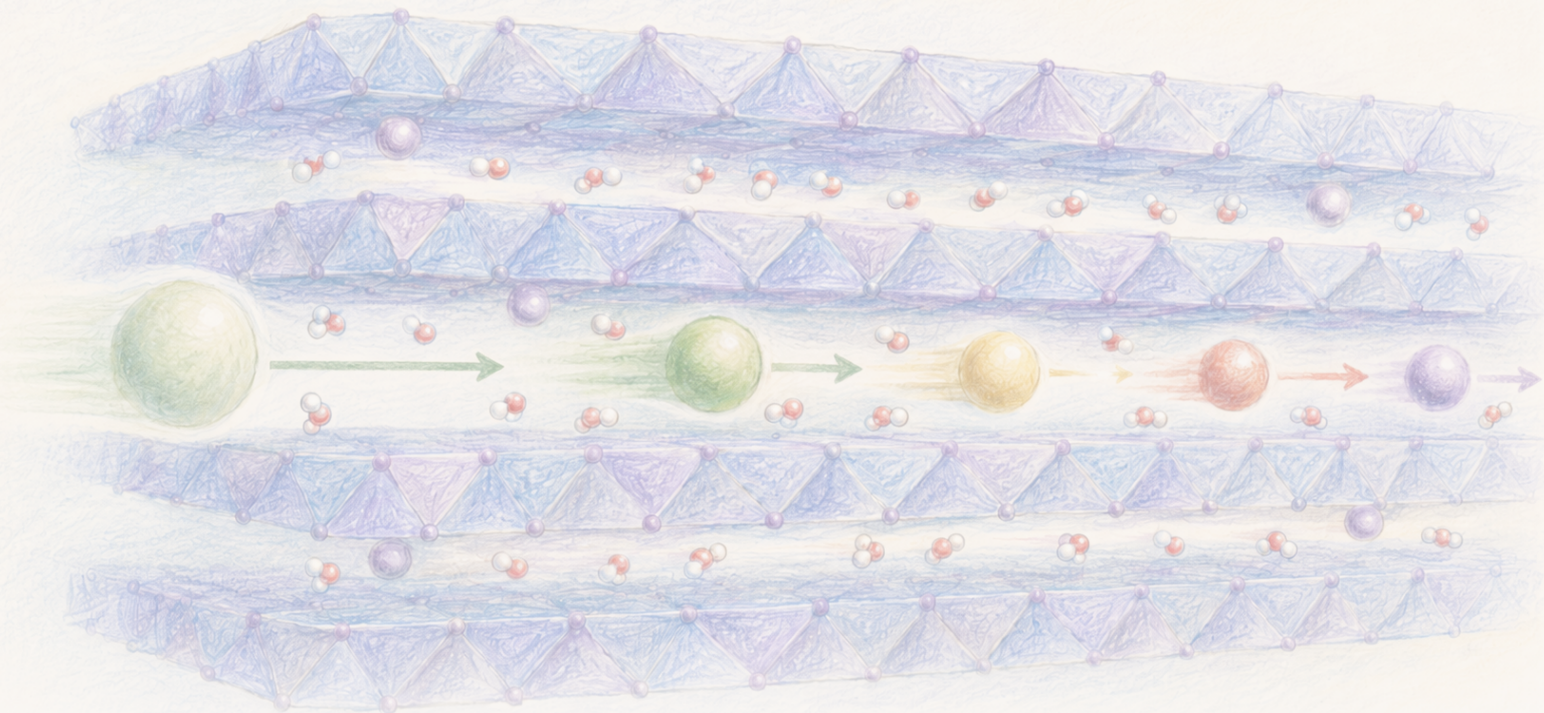




The CLEAN PAPER

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

קיבוע תעלה מינרלית מלאה במים עזר להפריד יוני אדמה נדירה דומים

מגנזיום שמר מרווח ממוימים בתחמוצת מנגן קרוב לרוחב מעטפת המים של יון לנתניד ושיפר העשרה זוגית
נבחרת בבדיקות מעבדה. העבודה שהודגמה השתמשה במיליטרים של תמיסה ובמיליגרמים של חומר,
פעולה בזרימה, חיי מחזור ארוכים וביצועים סביבתיים מסחריים עדיין לא הוכחו.

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

קיבוע תעלה מינרלית מלאה במים עזר להפריד יוני אדמה נדירה דומים

קשה להפריד יוני אדמה נדירה מאותה סיבה שלפעמים קשה להבדיל בין אחים ממרחק: ההבדלים אמיתיים, אבל קטנים.

הלנתנידים יושבים זה לצד זה בטבלה המחזורית ובדרך כלל יוצרים יונים בעלי אותו מטען. גודלם משתנה בהדרגה לאורך הסדרה, בעוד ההתנהגות הכימית שלהם נשארת דומה. לכן זיקוק תעשייתי נשען על שלבי הפרדה רבים החוזרים שוב ושוב.

מחקר מעבדה חדש ניגש לבעיה דרך כליאה. החוקרים השתמשו ביריעות תחמוצת מנגן הערומות זו על זו וביניהן מרווח מלא מים. יון אדמה נדירה מתקרב למרווח הזה כשהוא עטוף במולקולות מים. ללא תמיכה, היריעות יכולות להתרחק זו מזו כדי להכיל אותו. יוני מגנזיום פעלו כמו תמיכה: כאשר נשארו בין היריעות, הם סייעו לשמור את המרווח צר. יוני אדמה נדירה שונים נדרשו אז לשלם עלויות אנרגיה שונות כדי להשיל חלק מן המים, להיכנס לתעלה ולהיקשר לאטומי חמצן במוצק.

The separation trick was holding the wet gap narrow

Structure, electrochemistry and calculations support the mechanism from different angles.

UNPINNED CHANNEL

selected light lanthanides
expand the water-rich interlayer
more room changes dehydration,
coordination and binding
neighboring-pair preference
remains modest

MAGNESIUM-PINNED CHANNEL

retained Mg^{2+} helps keep
the buserite gap narrow
confinement changes dehydration,
coordination and binding
selected neighboring-pair
enrichment increases

EVIDENCE IS ASSEMBLED, NOT FILMED

- X-ray: solid structure
- electrochemistry: insertion and separation
- DFT: hydration and binding interpretation

Original diagram - The Clean Paper - CC BY 4.0

התעלות הלא-מקובעות והתעלות המקובעות במגנזיום הן פרשנויות מנגנוניות הנתמכות במבנה, באלקטרוכימיה ובחישובים. אף ניסוי יחיד לא צפה ברצף המולקולרי המלא.

The Clean Paper CC BY 4.0

עבור זוג אחד שנבדק, לנתן ונאודימיום, הקיבוע הזה העלה את גורם ההעשרה מ-1.6 ל-5.4. עבור לנתן ופרסאודימיום הוא עלה מ-1.5 ל-4.2. גורם העשרה משווה את היחס בין שני היונים אחרי ההפרדה ליחס ביניהם לפני ההפרדה. ערך 1 פירושו שאין העדפה; 5.4 פירושו שהחומר שנלכד העדיף נאודימיום על פני לנתן פי 5.4 יותר מן התערובת ההתחלתית.

אלה תוצאות מעבדתיות משמעותיות וספציפיות לזוגות. הן אינן ראייה שבעת אפשר להפריד בצורה נקייה כל יסוד

אדמה נדירה, שתהליך זרימה הודגם או שאפשר להחליף מיצוי בממס. הרעיון החזק ביותר במאמר קטן יותר מבית זיקוק: למנוע ממרווח מינרלי רטוב להיפתח.

יון במים גדול יותר מן האטום העירום

יסודות אדמה נדירה כוללים את הלנתנידים וכן סקנדיים ואיטריום. המחקר בדק שנים-עשר יוני לנתנידים חיוביים מלנתן ועד איטרביום. צריום הוצא משום שהוא משנה בקלות מצב חמצון, ופרומתיום הרדיואקטיבי הוצא גם הוא.

במים, יון אינו נע לבדו. מולקולות מים מסתדרות סביב המטען שלו ויוצרות מעטפת הידרציה. כדי להיכנס לתעלה צרה ולהיקשר למוצק, ייתכן שהיון יצטרך לסדר מחדש או להשיל חלק משכבת המים הזאת. עלות האנרגיה תלויה הן ביון והן בסביבתו.

הממדים נמדדים באנגסטרם (Å). אנגסטרם אחד הוא עשירית מיליארדית המטר ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). הקוטר המדווח של מעטפת ההידרציה הראשונה של הלנתנידים שנבדקו היה בערך 6.6 עד 7.1 Å.

החוקרים השתמשו בתחמוצת מנגן שכבתית וממוימת בשם בוסריט. המרחק בין היריעות הערומות היה כ-9.6 עד 9.7 אנגסטרם, במדידה ממיקום חוזר אחד של יריעה למשנהו. אבל היריעה עצמה תופסת מקום. המרווח החופשי המלא במים שהיה זמין בין היריעות היה רק כ-6.8 עד 6.9 אנגסטרם.

ההבחנה הזאת חשובה. מרווח בין-שכבתי של 9.7 אנגסטרם אינו תעלה פתוחה של 9.7 אנגסטרם.

כמה מן הלנתנידים הקלים יותר גרמו למבנה להתרחב לשלב עשיר יותר במים. שם המרחק מיריעה ליריעה היה כ-11.2 אנגסטרם והמרווח החופשי המוערך כ-8.42 אנגסטרם. מבנה קרוב אך צר יותר, בירנסט, היה בעל מרווח חופשי של כ-4.42 אנגסטרם.

The ion enters with water around it

Approximate dimensions connect hydration and confinement without making a rigid sieve.

HYDRATED ION

first water-shell diameter
6.6-7.1 angstroms
water molecules must rearrange
or partly leave during binding

PINNED FREE GAP

space between solid sheets
6.8-6.9 angstroms
from 9.6-9.7 angstrom
sheet-to-sheet spacing

EXPANDED FREE GAP

water-rich phase
about 8.42 angstroms
from about 11.2 angstrom
sheet-to-sheet spacing

MECHANISTIC COMPARISON, NOT A SIZE-ONLY FILTER

- free gap and interlayer spacing are different measurements
- hydration, coordination and binding also affect selectivity

Original diagram - The Clean Paper - CC BY 4.0

ההשוואה היא בין הקוטר המשוער של מעטפת ההידרציה לבין המרווח החופשי המלא במים, לא בין יון עירום לבין מלוא המרחק מיריעה ליריעה. הגודל הוא חלק מן המנגנון, לא כל ההסבר.

The Clean Paper CC BY 4.0

המינרל יכול להסתגל ליון

ללא קיבוע במגנזיום, התעלה אינה מסננת קשיחה: היריעות הערומות יכולות לנוע. בניסויים, היונים הקלים יותר לנתן, פרסאודימיום ונאודימיום גרמו לחומר לקלוט יותר מים ולהיפתח לרוחב גדול יותר. היונים הכבדים יותר, מאירופיום ועד איטרביום, נטו להשאיר את התעלה הצרה ללא שינוי. סמרים נמצא בין שתי התגובות.

המאמר מכנה את התגובה הראשונה **קבוצה I** ואת השנייה **קבוצה II**. אלה תוויות לאופן שבו היונים גרמו לחומר המסוים הזה להגיב, לא מספרי קבוצות מן הטבלה המחזורית. הגבול עשוי להשתנות גם בתנאי ניסוי אחרים.

ההבדל המבני הזה עזר בזוגות שחוצים בין הקבוצות. בחילוף יונים ישיר, גורם ההעשרה המדווח היה 7.8 עבור לנתן לעומת דיספרוזיום, 5.7 עבור פרסאודימיום לעומת דיספרוזיום, 4.5 עבור נאודימיום לעומת דיספרוזיום ו-2.6 עבור נאודימיום לעומת אירופיום.

רוב הזוגות השכנים היו קשים הרבה יותר, עם גורמי העשרה סביב 1.1. גורם קרוב ל-1 פירושו מעט העדפה. החומר הצליח להבחין ביתר קלות כאשר שני היונים העדיפו מבני תעלה שונים מאשר כאשר היו קרובים זה לזה באותה קבוצת תגובה.

מגנזיום מקבע את התעלה

לאחר מכן השתמשו החוקרים באינטרקציה אלקטרוכימית: תגובה חשמלית המחדירה יונים בין שכבות של מוצק. יוני מגנזיום נשארו בתעלה כאשר יוני אדמה נדירה נכנסו. המגנזיום שנותר סייע למנוע מן המרווח בבוסריט להתרחב.

בתוך המרווח הרטוב והצר יותר, ליון ממוימם שנכנס יש פחות מקום. המנגנון המוצע משלב כליאה, דה-הידרציה חלקית, קואורדינציה וקישור. קואורדינציה מתארת את האטומים הסמוכים, לעיתים קרובות חמצן, שמקיפים את היון ישירות ומקיימים איתו אינטראקציה.

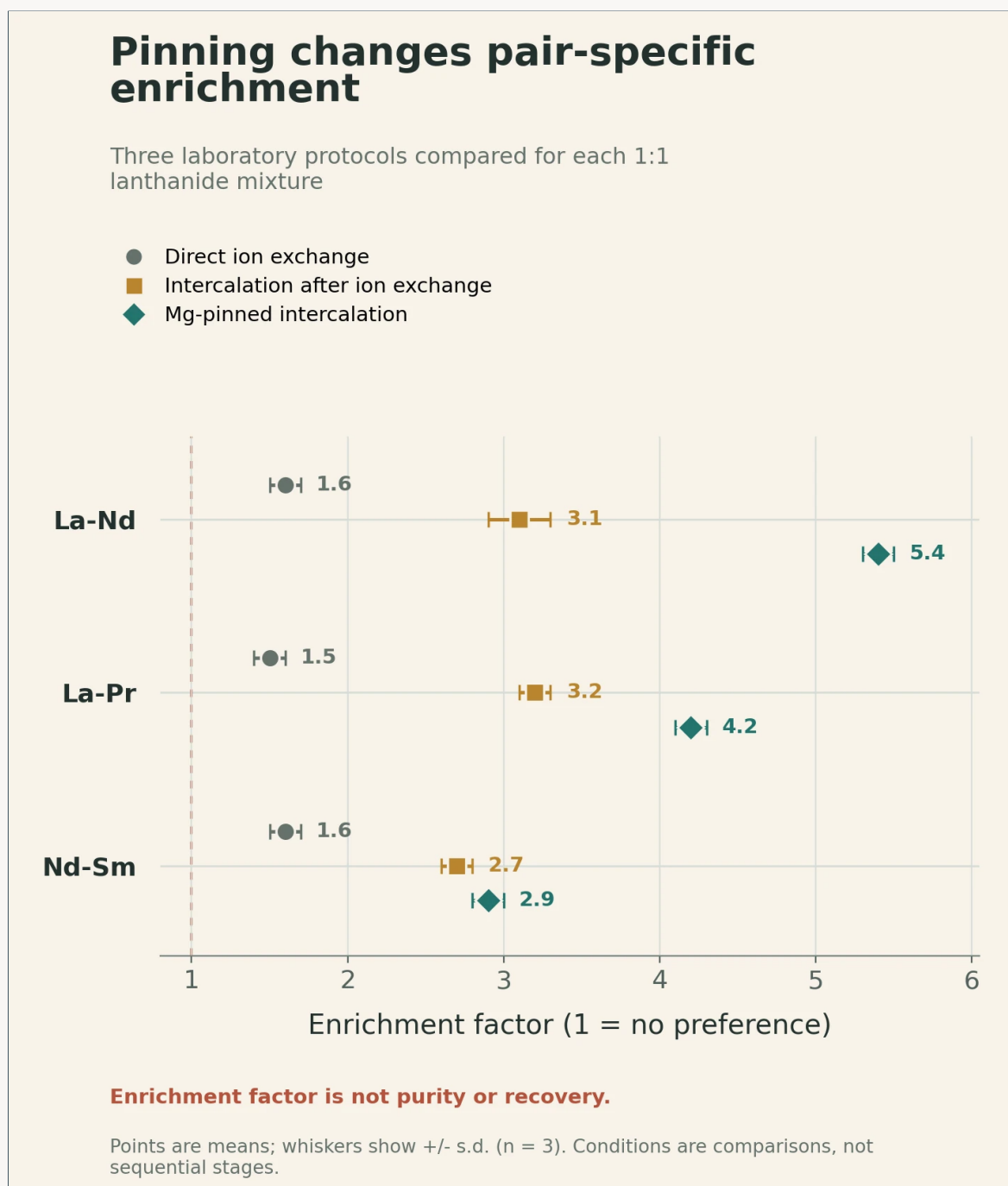
הראיות מגיעות מכמה סוגי עבודה. מדידות בקרני רנטגן עקבו אחר מבנה המוצק. ניסויים אלקטרוכימיים מדדו החדרה והפרדה. תורת פונקציונל הצפיפות, חישוב קוונטי-מכני, השוותה מבנים, הידרציה וקישור. החישובים מסייעים לפרש את המנגנון; הם אינם סרט ישיר של יון אחד הנע בתעלה.

המנגנון גם אינו פשוט "יונים קטנים עוברים, יונים גדולים נעצרים". מעטפת המים, תגובת השכבות, עלות הדה-הידרציה ואופן הקואורדינציה של היון עם המוצק — כולם תורמים.

הקיבוע שיפר זוגות שכנים מסוימים

השינוי הבולט ביותר היה עבור לנתן ונאודימיום: ההעשרה עלתה מ-1.6 +/- 0.1 ללא קיבוע ל-5.4 +/- 0.1 עם קיבוע במגנזיום. לנתן לעומת פרסאודימיום עלה מ-1.5 +/- 0.1 ל-4.2 +/- 0.1. נאודימיום לעומת סמרים עלה מ-1.6 +/- 0.1

ל-2.9 +/- 0.1.



כל שורה משווה שלושה פרוטוקולי מעבדה נפרדים, לא שלבים עוקבים של תהליך יחיד. גורם 1 פירושו שאין העדפה; ערכים גבוהים יותר מצביעים על העשרה חזקה יותר וספציפית לזוג. הנקודות מציגות ממוצעים והקווים מציגים +/- סטיית תקן (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

ב-pH 2, הערך עבור לנתן-נאודימיום היה 5.6 ± 0.2 . העלאת הקצב החשמלי פי חמישה, מ-0.1C ל-0.5C, הורידה אותו מ- 5.4 ± 0.1 ל- 4.3 ± 0.4 . קצב C משווה את הזרם החשמלי המופעל לקיבולת החומר. בקצב גבוה יותר יש ליונים ולמוצק פחות זמן להגיב.

אין ערך יחיד שמתאר את החומר בכל מצב. ההעשרה תלויה בזוג, במבנה המוצק, בחומציות ובקצב ההפעלה.

המאמר גם העמיד את החומר בפני יונים נפוצים שאינם אדמות נדירות. תערובות ההתחלה הכילו יון אדמה נדירה אחד על כל 1,000 יונים מתחרים. ערכי הסלקטיביות המדווחים היו כ-1,200 מול נתרן, 6,500 מול סידן ו-1,700 מול מגנזיום.

זו ראייה מועילה לכך שיונים נפוצים אינם מציפים אוטומטית את הפרדה בתנאי המעבדה האלה. אין זו בדיקה של נוזל מלא שמקורו בעפרה ובו כל המתכות, החומציות והמזהמים.

העשרה, גורם הפרדה, טוהר, דלדול והשבה הם תוצאות שונות

במאמר מופיעים כמה מדדי ביצוע, ואי אפשר להחליף אחד באחר.

גורם העשרה משווה את היחס בין שני יונים אחרי הפרדה ליחס ביניהם לפני הפרדה. ערך 5.4 פירושו שהחומר שנלכד העדיף אחד מבני הזוג פי 5.4 יותר מן התערובת ההתחלתית.

גורם הפרדה מביא בחשבון גם את מה שנשאר בנוזל: הוא משווה עבור כל יון את הכמות שנלכדה לכמות שלא נלכדה, ואז משווה בין שני המאזנים. לכן הוא יכול לעלות כאשר מוסר יותר חומר גם אם גורם ההעשרה מתנהג אחרת.

טוהר הוא החלק של יון נבחר בשבר שהושב. הדגמות דו-שלביות הגיעו לכ-97.0% **טוהר נאודימיום** ול-92.3% **טוהר דיספרוזיום** במסלולים הספציפיים שלהן.

דלדול הוא החלק שהוסר מן התמיסה ההתחלתית. שמונה הוספות עוקבות של 10 מיליגרם אבקה הסירו 72% מן הדיספרוזיום בבדיקת נאודימיום-דיספרוזיום ויצרו גורם הפרדה מצטבר של 10.8.

השבה שואלת כמה מיון שנלכד אפשר לשחרר מאוחר יותר. חילוף יונים הפוך השיב 80% בפעולת נאודימיום-דיספרוזיום אחת. הסרה אלקטרוכימית השיבה 89% בפעולת לנתן-נאודימיום.

השבה מראה הפיכות. היא אינה מבססת כמה פעמים אפשר להשתמש מחדש באלקטרודה בלי לאבד ביצועים.

Four strong numbers, four different denominators

These evidence cards come from different experiments; they are not process steps.

ENRICHMENT

La-Nd
5.4 +/- 0.1
captured ratio divided
by starting ratio

PURITY

neodymium
about 97.0%
target share in a
recovered fraction

DEPLETION

dysprosium
72%
share removed from
the starting solution

RECOVERY

La-Nd operation
89%
share of captured
rare-earth ions released

A LARGE VALUE IN ONE CARD CANNOT REPLACE THE OTHERS

- high depletion can coexist with low purity
- one recovery operation does not establish cycle life

Original diagram - The Clean Paper - CC BY 4.0

ארבעת המדדים המדווחים משתמשים במכנים שונים ומגיעים מניסויים שונים. אלה כרטיסי ראיות, לא שלבים עוקבים של תהליך אחד.

The Clean Paper CC BY 4.0

כיצד יכולים שני אחוזים מרשימים לומר דברים שונים?

יוצאים רבים רצויים לא יונים אם גבוה. דלדול זהו ההתחלתי. הנוזל מן מסוים מיון 90% מסיר שתהליך נניח השבה לייצג יכול מאוד וטהור קטן שבר מנגד, נמוך. טוהר בעל להיות עשוי עדיין שהושב החומר איתו, יחד למספר רק לא האלה, המאזנים לכל זקוקה תהליך הערכת מאחור. נשאר המבוקש החומר רוב אם גרועה ביותר. הגדול

המתקן שהודגם הוא ניסוי בכוס מעבדה

הבדיקות האלקטרוכימיות המכוונות לקנה מידה התחילו ב-5 מיליליטרים של תמיסה שהכילה 25 מילימול לליטר מכל יון. האלקטרודות נשאו בערך 25 עד 40 מיליגרם של חומר פעיל.

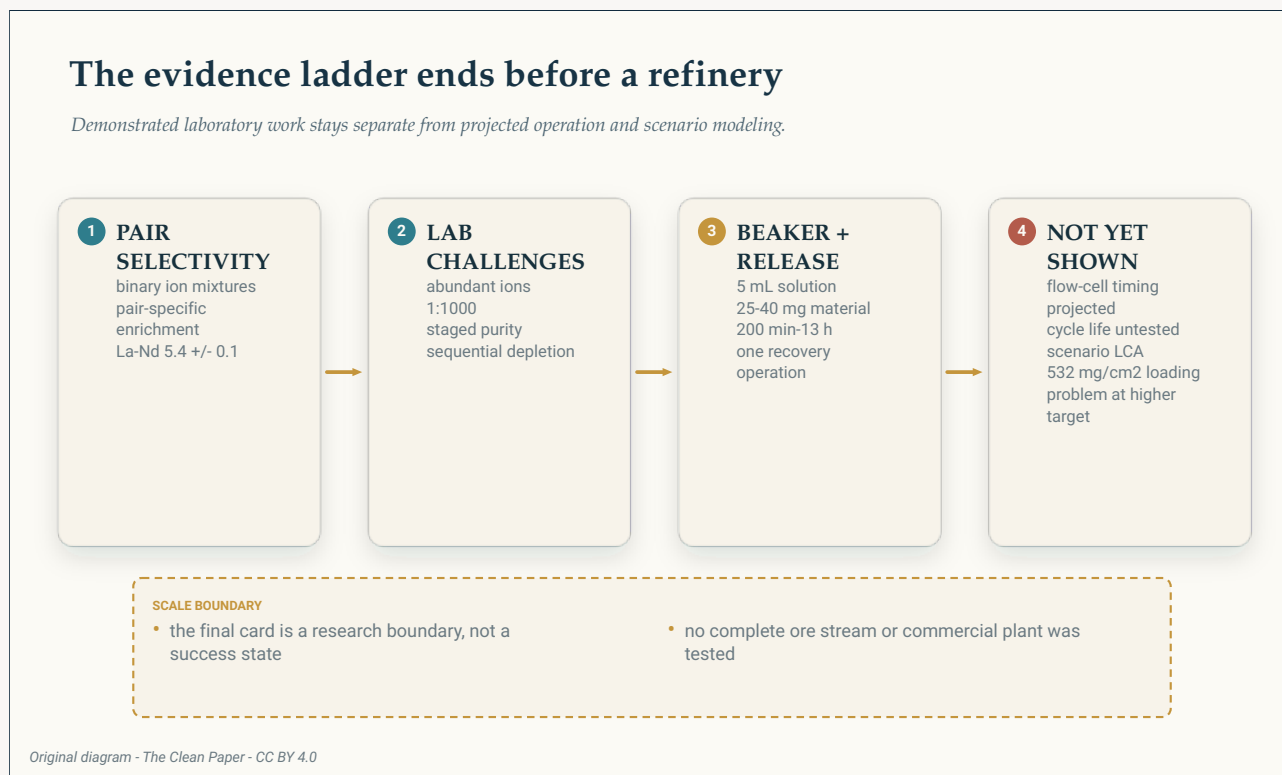
אלקטרודה אחת הסירה כ-40% מן הנאודימיום. שלוש אלקטרודות ששימשו בטור הגיעו לכ-90% דלדול ולגורם הפרדה מצטבר של 16.6 +/- 0.4. בהתאם לקצב ההפעלה, התגובות נמשכו בין 200 דקות ל-13 שעות.

הממדים והזמנים האלה שייכים לסיפור המרכזי מפני שהם מגדירים מה באמת הודגם.

הנספח מזהה גם מגבלת העברת מסה. עבור יעד בריכוז גבוה יותר בכוס, הוערך כי הגעה ל-50% דלדול כולל תדרוש אלקטרודה של 266 מיליגרם, כלומר 532 מיליגרם חומר פעיל לסנטימטר רבוע. דחיסת כמות כזאת של חומר על האלקטרודה הקטנה הייתה מקשה על היונים המומסים להגיע לכולה. לכן עברו המחקרים לתמיסה מדוללת יותר

לניסוי בכוס.

תא זרימה היפותטי מופיע רק כהשלכה. עבור תא מונח של 1.25 מיליליטר עם אלקטרודה של 5 על 5 סנטימטרים, הנספח מעריך כ-20 דקות ב-C1 או 40 דקות ב-C0.5 כדי להגיע לכ-90% דלדול. לא מדווח ניסוי כזה בתא זרימה.



הסולם מסתיים בגבול: קיימות ראיות בינאריות ומדורגות במעבדה, בעוד תזמון בתא זרימה וביצועים סביבתיים עדיין מוקרנים או מבוססי-תרחיש ולא הודגמו בקנה מידה תעשייתי.

The Clean Paper CC BY 4.0

ההשוואה הסביבתית היא תרחיש, לא תוצאה של מפעל

הערכת מחזור החיים שבנספח משווה שלבי הפרדה המסתיימים בתחמוצות אדמה נדירה ומדווחת תשומות לכל 1 קילוגרם תחמוצת נאודימיום.

היא אינה כוללת כרייה, קדם-טיפול בעפרה או שרשרת זיקוק מסחרית מלאה. תהליך המעבדה מיוצג באמצעות הנחות שהורכבו ממקורות שונים. אורך חיי אלקטרודה של 10, 20 ו-100 מחזורים הם ערכי תרחיש ורגישות, לא עמידות שנמדדה במחקר הזה. המודל מניח שאפשר להשתמש מחדש בתמיסת השבת המגנזיום עד שריכוזה משתנה ב-10%, מניח 95% מחזור מים, וכולל קלצינציה ב-450–600 מעלות צלזיוס במשך שעתיים אף שקלצינציה לא הודגמה כאן ניסויית.

הערכת מחזור חיים מחשבת עומסים סביבתיים בתוך גבול מערכת מוגדר. התשובה שלה רחבה רק כמו הגבול הזה ואמינה רק כמו מלאי הנתונים והנחות קנה המידה שלה.

הניתוח יכול לזהות היכן אנרגיה, חומרים ושימוש חוזר חשובים. הוא אינו יכול להוכיח שלגרסה מסחרית תהיה השפעה

סביבתית נמוכה יותר ממיצוי תעשייתי בממס.

מנגנון, פלטפורמה ודרך הנדסית ארוכה

המאמר מבסס שאפשר לשלוט במכוון במרווח ובסביבה הכימית של מוצק שכבות ממוימם כדי לשפר הפרדות נבחרות של לנתנידים. קיבוע במגנזיום עשה יותר מהוספת אתר קישור כימי נוסף: הוא הגביל את המבנה שדרכו נאלצו לנוע יונים עטופי מים.

התוצאה הזאת פותחת שאלות מעשיות. האם הביצועים ישרדו תערובות אמיתיות שמקורן בעפרה? האם אפשר לייצר אלקטרודות עם העמסת מסה מעשית? עד כמה תחמוצת המגן יציבה לאורך מחזורי החדרה ושחרור רבים? האם תא רציף יכול לשמור על סלקטיביות, תפוקה ומאזן מים? כיצד תיראה ההשוואה הסביבתית עם מלאי נתונים מדוד בקנה מידה של מתקן חלוץ?

הניסוי אינו עונה על השאלות האלה. הוא הופך אותן לקונקרטיות יותר.

ההישג אינו בית זיקוק מוגמר לאדמות נדירות. הוא ראיה לכך שכמה אנגסטרמים של חלל מבוקר ומלא מים יכולים לשנות הפרדה קשה.

בקצרה

חוקרים השתמשו בתחמוצת מגן שכבתית ממוימת כדי להפריד זוגות נבחרים של יוני לנתנידים במים. המרווח החופשי של החומר היה כ-6.8–6.9 אנגסטרם, קרוב לקוטר המדווח של 6.6–7.1 אנגסטרם למעטפת ההידרציה הראשונה של היונים. מגנזיום שנותר בתעלה סייע לקבע אותה ושיפר העשרה ספציפית לזוג, כולל לנתן-נאודימיום מ-1.6 ל-5.4 ולנתן-פרסאודימיום מ-1.5 ל-4.2. המחקר דיווח גם על אתגרים עם יונים נפוצים, טוהר בשלבים, דלדול עוקב ופעולות השבה. קנה המידה שהודגם נשאר ניסויי כוס של 5 מיליליטר עם 25–40 מיליגרם חומר פעיל וזמני תגובה של 200 דקות עד 13 שעות. תזמון תא זרימה הוקרן, שימוש חוזר לאורך מחזורים רבים לא נבדק, והשוואת מחזור החיים נשענה על הנחות בקנה מידה מעבדתי. המאמר תומך במנגנון כליאה ובפלטפורמת מעבדה, לא בתחליף תעשייתי למיצוי בממס.

בדיקה מפוכחת

מה המאמר מראה: שמירת מרווח בתחמוצת מגן ממוימת סביב 6.8–6.9 אנגסטרם באמצעות מגנזיום שנותר בתעלה שינתה את ההפרדה של זוגות לנתנידים נבחרים. מדידות מבניות, אלקטרוכימיה וחישובים תומכים במנגנון הכולל כליאה, דה-הידרציה, קואורדינציה וקישור.

מה פעל הכי טוב: בתנאים שצוינו, העשרת לנתן-נאודימיום הגיעה ל-5.4 +/- 0.1 ולנתן-פרסאודימיום ל-4.2 +/- 0.1. ערכי זוגות אחרים היו שונים. ניסויים נפרדים דיווחו על טוהר, דלדול והשבה, המשתמשים במכנים שונים.

מה הוא אינו מראה: מפריד אוניברסלי לכל האדמות הנדירות; פעולה על זרם מלא מעפרה; תא זרימה רציף שהודגם; אלקטרודות עמידות למחזורי שימוש רבים; החלפת מיצוי בממס; או עליונות סביבתית מסחרית מוכחת.

מגבלות קנה המידה העיקריות: הבדיקות שהודגמו השתמשו ב-5 מיליטר תמיסה, בערך 25–40 מיליגרם חומר פעיל וב-200 דקות עד 13 שעות. יעד בריכוז גבוה יותר הצביע על בעיית העמסה של 532 מיליגרם לסנטימטר רבוע. זמני הזרימה הוסקו בהשלכה. אורך חיי האלקטרודה ותשומות מחזור מרכזיות בהערכת מחזור החיים היו הנחות.

כמה ביטחון צריך להיות לקורא כללי? ביטחון גבוה במדידות המעבדה המדווחות עבור הזוגות והתנאים שנקבו. ביטחון בינוני בפרשנות המולקולרית המוצעת, משום שהיא משלבת מבנה ואלקטרוכימיה ישירים עם חישובים. ביטחון נמוך בכך שהנתונים הנוכחיים מנבאים תפוקה, אורך חיים או ביצועים סביבתיים תעשייתיים.

מקורות

Engineering Chemical Nature separation, element rare-earth for channels ionic solid angstrom-size Pinning al., et Zou
(2026) 402-413, 3
<https://doi.org/10.1038/s44286-026-00418-8>