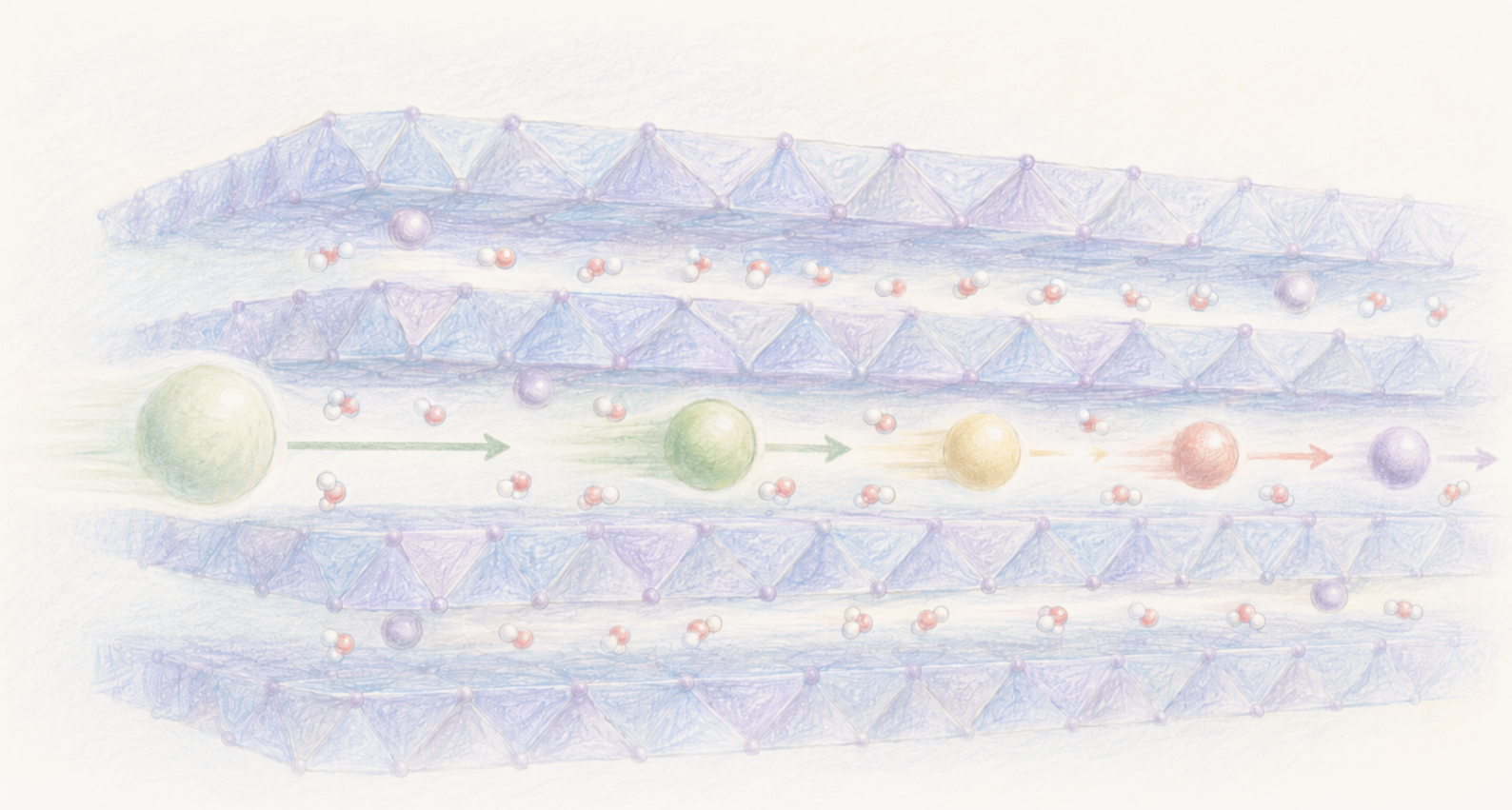


The Clean Paper

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

Að festa vatnsfyllta steindarás hjálpaði til við að skilja að svipaðar sjaldgæfar jarðmálmjónir

Magnesíum hélt vötnuðu manganoxíðbili nálægt breidd vatnshjúps lantaníðjónar og bætti valda parsértæka auðgun í rannsóknarstofuprófum. Sýnda vinnan notaði millilítra af lausn og milligrömm af efni; flæðirekstur, langur lotulíftími og viðskiptaleg umhverfisframmistaða eru enn ósönnuð.

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

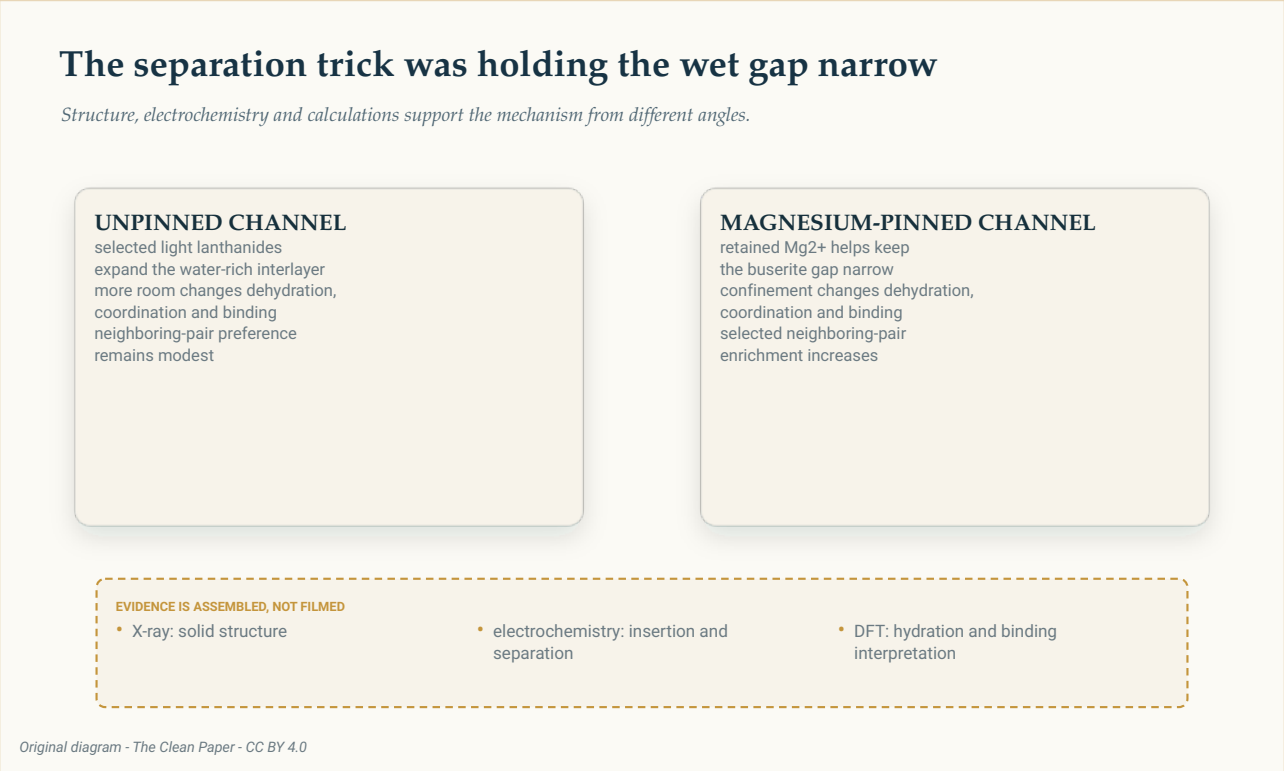
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Að festa vatnsfyllta steindarás hjálpaði til við að skilja að mjög svipaðar sjaldgæfar jarðmálmjónir

Erfitt er að skilja sjaldgæfar jarðmálmjónir að af sömu ástæðu og erfitt getur verið að greina systkini í sundur úr fjarlægð: munurinn er raunverulegur en lítill.

Lantaníðin liggja hlið við hlið í lotukerfinu og mynda yfirleitt jónir með sömu hleðslu. Stærð þeirra breytist smám saman eftir röðinni en efnafræðileg hegðun helst svipuð. Iðnaðarhreinsun þarf því mörg endurtekin aðskilnaðarskref.

Ný rannsóknarstofurannsókn nálgaðist vandann með innilokun. Rannsakendurnir notuðu staflaðar manganoxíðplötur með vatnsfylltu bili á milli. Sjaldgæf jarðmálmjón nálgast bilið vafin vatnssameindum. Án stoðar geta plöturnar færst í sundur til að rúma hana. Magnesíumjónir virkuðu eins og stoð: þegar þær héldust milli platnanna hjálpuðu þær til við að halda bilinu mjóu. Ólíkar sjaldgæfar jarðmálmjónir þurftu þá að greiða mismunandi orkuverð fyrir að losa hluta vatnshjúpsins, fara inn í rásina og bindast súrefnisatómum í fasta efninu.



Ófesta og magnesíumfesta rásin eru ferlalegar túlkanir studdar af byggingargögnum, rafefnafræði og útreikningum. Engin ein tilraun fylgdist með allri sameindaröðinni í beinni.

The Clean Paper CC BY 4.0

Fyrir eitt prófað par, lantan og neódým, jók þessi **festing** auðgunarstuðulinn úr 1,6 í **5,4**. Fyrir lantan og praseódým fór hann úr 1,5 í **4,2**. Auðgunarstuðull ber saman hlutfall jónanna tveggja eftir aðskilnað við hlutfallið áður. Gildið 1 þýddi enga valkvæðni; 5,4 þýðir að fangaða efnið studdi neódým umfram lantan 5,4 sinnum meira en upphafsblandan gerði.

Þetta eru merkingarbærar, parsértækar rannsóknarstofuniðurstöður. Þær sýna ekki að nú sé hægt að skilja öll sjaldgæf jarðmálmsefni hreint að, að samfelld flæðiaðferð hafi verið sýnd eða að leysiefnaútdráttur geti verið leystur af hólmi.

Sterkasta hugmynd greinarinnar er minni en hreinsiverksmiðja: komið í veg fyrir að blaut steindarrifa opnist.

Jón í vatni er stærri en ber atómið

Sjaldgæf jarðmálmsefni innihalda lantaníðin auk skandíns og yttríums. Rannsóknin prófaði tólf jákvætt hlaðnar lantaníðjónir frá lantani til ytterbíums. Ceríum var útilokað vegna þess að það skiptir auðveldlega um oxunarstig og geislavirka prometíum var útilokað.

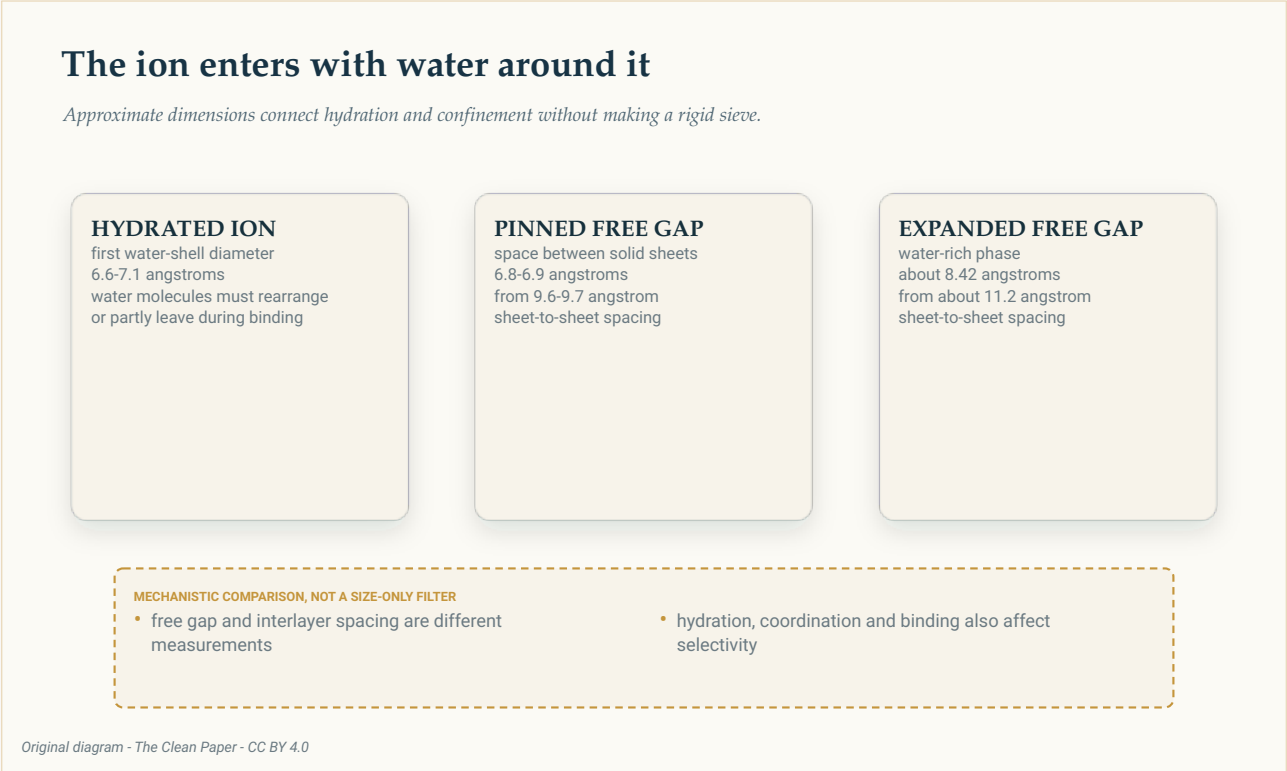
Í vatni ferðast jón ekki ein. Vatnssameindir raðast í kringum hleðsluna og mynda **vökvunarhjúp**. Til að fara inn í mjóa rás og bindast föstu efni getur jónin þurft að endurraða eða losa hluta vatnslagsins. Orkukostnaðurinn ræðst bæði af jóninni og umhverfinu.

Stærðirnar eru mældar í **ångströmum (Å)**. Eitt ångström er einn tíu-milljarðasti úr metra (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Fyrstu vökvunarhjúpar prófuðu lantaníðanna voru tilkynntir um **6,6 til 7,1 Å** í þvermál.

Rannsakendurnir notuðu vatnað, lagskipt manganoxíð sem kallast búserít. Staflaðar plötur þess voru um **9,6 til 9,7 ångström** í sundur, mælt frá einni endurtekinni plötustöðu til þeirrar næstu. En platan sjálf tekur pláss. Frjálsa vatnsfyllta bilið sem raunverulega stóð til boða milli platna var aðeins um **6,8 til 6,9 ångström**.

Sá munur skiptir máli. 9,7 ångström millilagsbil er ekki 9,7 ångström opin rás.

Sum léttari lantaníð létu bygginguna þenjast yfir í vatnsríkari fasa. Þar var bil milli platna um **11,2 ångström** og áætlað frjálst bil um **8,42 ångström**. Mjórri skyld bygging, birnessít, hafði frjálst bil um **4,42 ångström**.



Samanburðurinn er milli áætlaðs þvermáls vökvunarhjúps og frjáls vatnsfyllts bils, ekki milli berrar jónar og alls bilsins frá plötu til plötu. Stærð er hluti ferlisins, ekki öll skýringin.

The Clean Paper CC BY 4.0

Steindin getur lagað sig að jóninni

Án magnesíumfestingar er rásin ekki stíft sigti: staflaðar plöturnar geta hreyfst. Í tilraununum létu léttari jónirnar lantan, praseódým og neódým efnið taka upp meira vatn og opnast meira. Þyngri jónir frá evrópíum til ytterbíums héldu yfirleitt mjórri rásinni óbreyttri. Samaríum lá milli þessara tveggja viðbragða.

Greinin kallar fyrra viðbragðið **Hóp I** og það síðara **Hóp II**. Þetta eru heiti á því hvernig jónirnar létu þetta tiltekna efni bregðast við, ekki hópnúmer lotukerfisins. Mörkin gætu einnig breyst við aðrar tilraunaaðstæður.

Þessi byggingarmunur hjálpaði við pör milli hópa. Í beinu jónaskiptum var tilkynntur auðgunarstuðull **7,8** fyrir lantan á móti dysprósíum, **5,7** fyrir praseódým á móti dysprósíum, **4,5** fyrir neódým á móti dysprósíum og **2,6** fyrir neódým á móti evrópíum.

Flest nágrannapör voru mun erfiðari, með auðgunarstuðla nálægt 1,1. Stuðull nálægt 1 merkir litla valkvæðni. Efnið gat greint jónir auðveldar þegar þær studdu ólíkar rásarbyggingar en þegar þær sátu nálægt hvor annarri innan sama viðbragðshóps.

Magnesíum festir rásina

Rannsakendurnir notuðu síðan **rafefnafræðilega innskotun** (*intercalation*): rafefnafræðilegt hvarf sem setur jónir milli laga í föstu efni. Magnesíumjónir héldust í rásinni þegar sjaldgæfar jarðmálmjónir fóru inn. Magnesíumið sem sat eftir hjálpaði til við að koma í veg fyrir að búserítbilið þendist út.

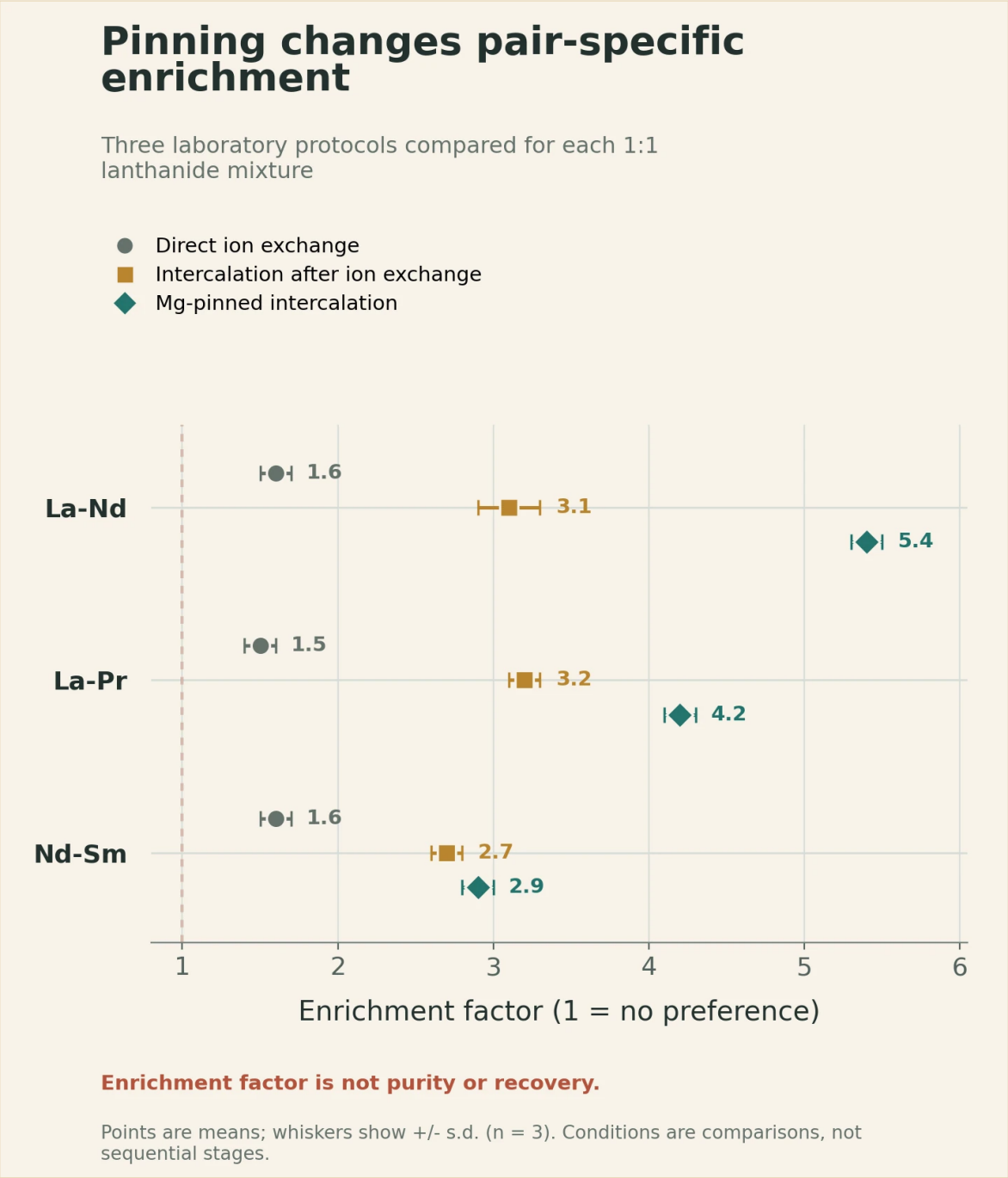
Inni í þessu mjórra, blauta bili hefur innkomandi vötnuð jón minna pláss. Fyrirhugaða ferlið sameinar innilokun, hlutafvatnun, samhæfingu og bindingu. **Samhæfing** merkir nálægu atómin, oft súrefni, sem umlykja jónina beint og hafa víxlverkanir við hana.

Gögnin koma frá nokkrum tegundum vinnu. Röntgenmælingar fylgdust með byggingu fasta efnisins. Rafefnafræðilegar tilraunir mældu innskotun og aðskilnað. **Þéttnifellakenning** (*density functional theory*), skammtafræðilegur útreikningur, bar saman byggingu, vökvun og bindingu. Útreikningarnir hjálpa til við að túlka ferlið; þeir eru ekki bein kvikmynd af einni jón á leið í gegnum rásina.

Ferlið er heldur ekki einfaldlega „minni jónir fara í gegn, stærri stöðvast“. Vatnshjúpurinn, viðbrögð laganna, orkukostnaður afvatnunar og hvernig jónin samhæfist fasta efninu leggja allt sitt af mörkum.

Festing bætti ákveðin nágrannapör

Stærsta undirstrikaða breytingin var fyrir lantan og neódým: auðgun jókst úr **1,6 +/- 0,1** án festingar í **5,4 +/- 0,1** með magnesíumfestingu. Lantan á móti praseódými fór úr **1,5 +/- 0,1** í **4,2 +/- 0,1**. Neódým á móti samaríumi fór úr **1,6 +/- 0,1** í **2,9 +/- 0,1**.



Hver röð ber saman þrjár aðskildar rannsóknarstofuaðferðir, ekki röð skrefa í einu ferli. Stuðull 1 merkir enga valkvæðni; hærri gildi sýna sterkari parsértæka auðgun. Punktar sýna meðaltöl og skekkjusúlur sýna +/- staðalfrávik (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Við pH 2 var lantan–neódým gildið **5,6 +/- 0,2**. Þegar rafhraðinn var fimmfaldaður, úr 0,1C í 0,5C, féll hann úr **5,4 +/- 0,1** í **4,3 +/- 0,4**. C-hraðinn ber saman álagðan rafstraum við getu efnisins. Hærri hraði gefur jónum og fasta efninu minni tíma til að bregðast við.

Ekkert eitt gildi lýsir efninu almennt. Auðgun fer eftir pari, byggingu fasta efnisins, sýrustigi og vinnsluhraða.

Greinin prófaði einnig efnið gegn algengum jónum sem eru ekki sjaldgæf jarðmálmsefni. Upphafsblöndur innihéldu eina sjaldgæfa jarðmálmjón fyrir hverjar 1.000 samkeppnisjónir. Tilkynnt valkvæðni var um **1.200** gagnvart natríum, **6.500** gagnvart kalsíum og **1.700** gagnvart magnesíum.

Þetta eru gagnleg gögn um að algengar jónir yfirgnæfi ekki sjálfkrafa aðskilnaðinn við þessar rannsóknarstofuaðstæður. Þetta er ekki próf á fullum vökva úr málmgrýti með öllum málmum, sýrustigi og mengunarefnum.

Auðgun, aðskilnaður, hreinleiki, tæming og endurheimt eru ólíkar niðurstöður

Nokkrir árangursmælikvarðar koma fyrir í greininni og þeir eru ekki skiptanlegir.

Auðgunarstuðull ber saman hlutfall tveggja jóna eftir aðskilnað við hlutfallið áður. Gildi 5,4 þýðir að fangaða efnið studdi annan meðlim parsins 5,4 sinnum meira en upphafsblandan gerði.

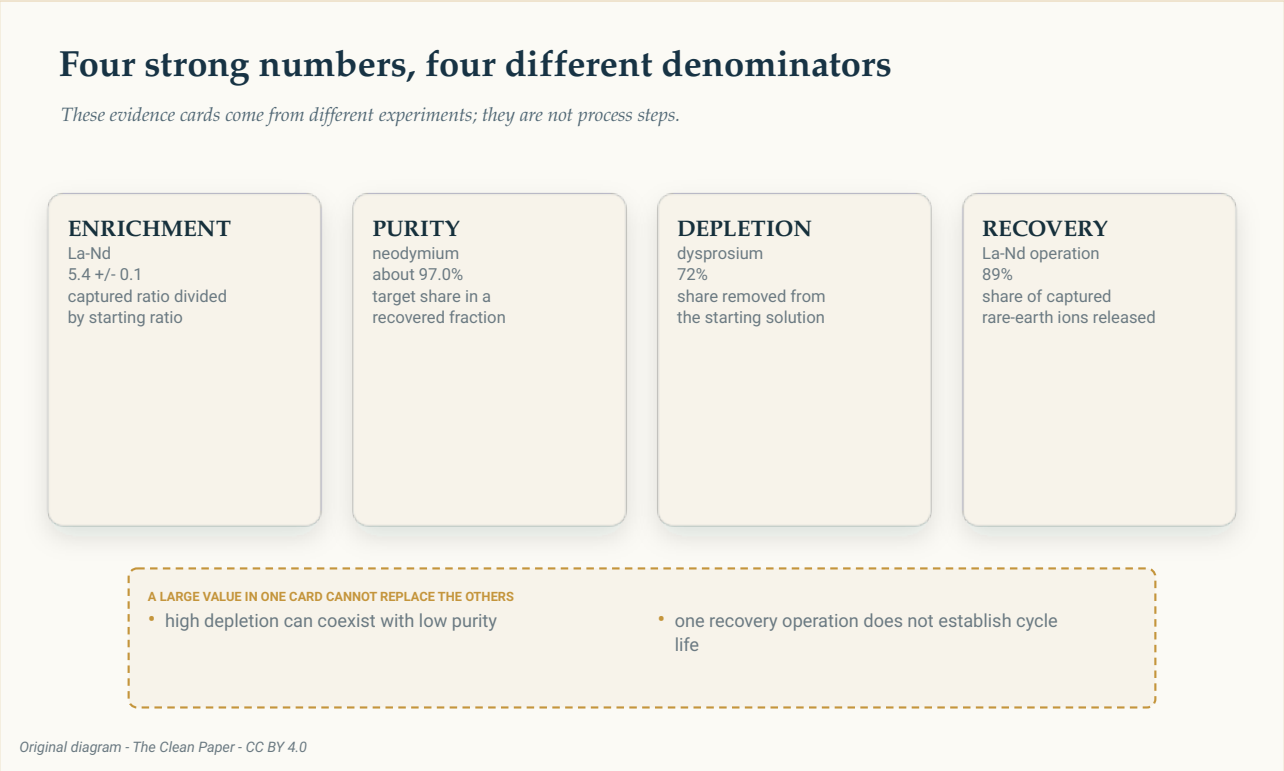
Aðskilnaðarstuðull tekur einnig tillit til þess sem situr eftir í vökvanum: hann ber fyrir hverja jón fangað magn saman við ófangað magn og ber síðan jafnvægin tvö saman. Hann getur því hækkað eftir því sem meira efni er fjarlægt, jafnvel þegar auðgunarstuðullinn fylgir öðru mynstri.

Hreinleiki er hlutfall valinnar jónar í endurheimtum hluta. Tveggja þrepa sýnidæmi náðu um **97,0% neódýmhreinleika** og **92,3% dysprósíumhreinleika** á tilgreindum leiðum.

Tæming er hlutfallið sem fjarlægt er úr upphafslausninni. Átta raðbundnar viðbætur af 10 milligrömmum af dufti fjarlægðu **72% af dysprósíuminu** í neódým–dysprósíum prófi og gáfu uppsafnaðan aðskilnaðarstuðul 10,8.

Endurheimt spyr hversu mikið af fangaðri jón má síðar losa. Öfug jónaskipti endurheimtu **80%** í einni neódým–dysprósíum aðgerð. Rafefnafræðileg fjarlæging endurheimti **89%** í einni lantan–neódým aðgerð.

Endurheimt sýnir afturkræfni. Hún sýnir ekki hversu oft má endurnýta rafskaut án þess að árangur tapist.



Fjórir tilkynntir mælikvarðar nota ólíka nefnara og koma úr ólíkum tilraunum. Þetta eru sönnunarspjöld, ekki röð skrefa í einu ferli.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Hvers vegna geta tvö glæsileg prósent þýtt ólíka hluti?**
>
> Segjum að ferli fjarlægi 90% af einni jón úr upphafsvökvanum. Það er mikil tæming. Ef margar óæskilegar jónir fylgja með getur endurheimta efnið samt haft lítinn hreinleika. Á hinn bóginn getur mjög hreinn lítill hluti þýtt lélega endurheimt ef mest af markjóninni varð eftir. Ferlamat þarf öll þessi jafnvægi, ekki bara stærstu töluna.

Sýndi búnaðurinn er enn bikarglastilraun

Skalamiðuðu rafefnafræðilegu prófin byrjuðu með **5 millilítra** af lausn með 25 millimól á lítra af hvorri jón. Rafskautin báru um **25 til 40 milligrömm** af virku efni.

Eitt rafskaut fjarlægði um 40% af neódýminu. Þrjú rafskaut í röð náðu um **90% tæmingu** og uppsöfnuðum aðskilnaðarstuðli **16,6 +/- 0,4**. Eftir vinnsluhraða stóðu hvarfin frá **200 mínútum upp í 13 klukkustundir**.

Þessar stærðir og tímar eiga heima í meginfrásögninni því þær skilgreina hvað var í raun sýnt.

Viðaukinn auðkennir einnig massaflutningstakmörkun. Fyrir markmið um meiri styrk í bikarglasi var áætlað að 50% heildartæming þyrfti **266 milligramma rafskaut**, eða **532 milligrömm af virku**

efni á fersentimetra. Að pakka svo miklu efni á litla rafskautið myndi gera uppleystum jónum erfitt að ná til alls þess. Höfundarnir færðu sig því yfir í þynnri lausn fyrir bikarglastilraunina.

Tilgátuflæðisfruma birtist aðeins sem spá. Fyrir áætlaða 1,25-millilítra frumu með 5 x 5 sentimetra rafskauti áætlar viðaukinn um **20 mínútur við 1C** eða **40 mínútur við 0,5C** fyrir um 90% tæmingu. Engin slík flæðisfrumutilraun er tilkynnt.

Stiginn endar við mörk: tvíefna- og stigskipt rannsóknarstofugögn liggja fyrir, en flæðistímar og umhverfisframmistaða eru spáð eða sviðsmyndabundin fremur en sýnd á verksmiðjuskala.

The Clean Paper CC BY 4.0

Umhverfissamanburðurinn er sviðsmynd, ekki verksmiðju-niðurstaða

Viðbótarlífsferilsgreiningin ber saman aðskilnaðarskref sem enda í sjaldgæfum jarðmálmoxíðum og tilkynnir inntök á hvert **1 kílógramm neódýmoxíðs**.

Hún inniheldur ekki námuvinnslu, formeðhöndlun málmgrýtis eða fulla viðskiptalega hreinsikeðju. Rannsóknarstofuferlið er sett fram með forsendum úr mörgum heimildum. Rafskautslíftímar **10, 20 og 100 lotur** eru sviðsmynda- og næmnigildi, ekki ending mæld í þessari rannsókn. Líkanið gerir ráð fyrir að magnesíumendurheimtulausn megi endurnýta þar til styrkur hennar breytist um 10%, gerir ráð fyrir **95% vatnsendurvinnslu** og inniheldur brennslu við 450–600 gráður á Celsíus í tvær klukkustundir þótt brennslan hafi ekki verið sýnd tilraunalega hér.

Lífsferilsgreining telur umhverfisálag innan tilgreindra kerfismarka. Svarið er aðeins jafn vítt og mörkin og jafn áreiðanlegt og birgða- og skálaforsendur hennar.

Greiningin getur sýnt hvar orka, efni og endurnotkun skipta máli. Hún getur ekki sannað að viðskiptaleg útgáfa hafi minni umhverfisáhrif en iðnaðarleysiefnaútdráttur.

Ferli, vettvangur og löng verkfræðileg leið

Greinin sýnir að hægt er að stjórna bili og efnaumhverfi í vötnuðu lagskiptu föstu efni til að bæta valinn lantaníðaðskilnað. Magnesíumfesting bætti ekki aðeins við öðrum efnafræðilegum bindistað: hún skorðaði bygginguna sem vatnsvafðar jónir þurftu að fara um.

Sú niðurstaða opnar hagnýtar spurningar. Helst árangurinn í raunverulegum vökvum úr málmgrýti? Er hægt að framleiða rafskaut með nothæfri massahleðslu? Hversu stöðugt er manganoxíðið yfir margar innskots- og losunarlotur? Getur samfelld fruma haldið valkvæðni, afköstum og vatnsjafnvægi? Hvernig lítur umhverfissamanburðurinn út þegar raunmælingar úr tilraunaverksmiðju liggja fyrir?

Tilraunin svarar ekki þessum spurningum. Hún gerir þær áþreifanlegri.

Afrekið er ekki fullbúin hreinsistöð fyrir sjaldgæf jarðmálmsefni. Það er sönnun þess að fáein ångström af stýrðu, vatnsfylltu rými geta breytt erfiðum aðskilnaði.

Í stuttu máli

Rannsakendur notuðu vötnuð lagskipt manganoxíð til að skilja valin pör lantaníðjóna að í vatni. Frjálsa bilið í efninu var um 6,8–6,9 ångström, nálægt tilkynntu 6,6–7,1 ångström þvermáli fyrsta vökvunarhjúps jónanna. Magnesíum sem sat eftir hjálpaði til við að festa rásina og bætti parsértæka auðgun, meðal annars lantan–neódým úr 1,6 í 5,4 og lantan–praseódým úr 1,5 í 4,2. Rannsóknin greindi einnig frá prófum gegn algengum jónum, stigskiptum hreinleika, raðbundinni tæmingu og endurheimt. Sýndi skalinn var áfram 5 millilítra bikarglaspróf með 25–40 milligrömm af virku efni og 200 mínútna til 13 klukkustunda hvarftíma. Flæðisfrumutímar voru spá, endurnotkun yfir margar lotur var ekki prófuð og lífsferilssamanburðurinn byggði á rannsóknarstofuforsendum. Greinin styður innilokunarferli og rannsóknarstofuvettvang, ekki iðnaðarstaðgengil fyrir leysiefnaútdrátt.

Raunsætt mat

Það sem greinin sýnir: Að halda vötnuðu manganoxíðbili nálægt 6,8–6,9 ångström með magnesíumi sem situr eftir breytti aðskilnaði valinna lantaníðpara. Byggingarmælingar, rafefnafræði og útreikningar styðja ferli sem felur í sér innilokun, afvötnun, samhæfingu og bindingu.

Það sem stóð sig best: Við tilgreindar aðstæður náði lantan–neódým auðgun 5,4 +/- 0,1 og lantan–praseódým 4,2 +/- 0,1. Gildi annarra para voru önnur. Aðskildar tilraunir greindu frá hreinleika, tæmingu og endurheimt sem nota ólíka nefnara.

Það sem hún sýnir ekki: Algildan aðskiljara fyrir öll sjaldgæf jarðmálmsefni; vinnslu á fullum málmgrýtisstraumi; sýnda samfellda flæðisfrumu; endingargóð rafskaut yfir margar lotur; staðgengil fyrir leysiefnaútdrátt; eða sannaðan viðskiptalegan umhverfisávinning.

Helstu skálatakmarkanir: Sýnd próf notuðu 5 millilítra lausn, um 25–40 milligrömm af virku efni og 200 mínútur til 13 klukkustundir. Markmið með meiri styrk gaf 532 milligrömm-á-fersentimetra massahleðsluvanda. Flæðistímar voru framreiknaðir. Rafskautslíftími og helstu endurvinnsluinntök lífsferilsgreiningarinnar voru forsendur.

Hversu mikið traust ætti almennur lesandi að hafa? Mikið traust á tilkynntum rannsóknarstofumælingum fyrir nefnd pör og aðstæður. Hóflegt traust á fyrirhuguðu sameindaferli, því það sameinar beinar byggingar- og rafefnamælingar við útreikninga. Lítið traust á því að núverandi gögn spái iðnaðarafköstum, líftíma eða umhverfisframmistöðu.

Heimildir

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