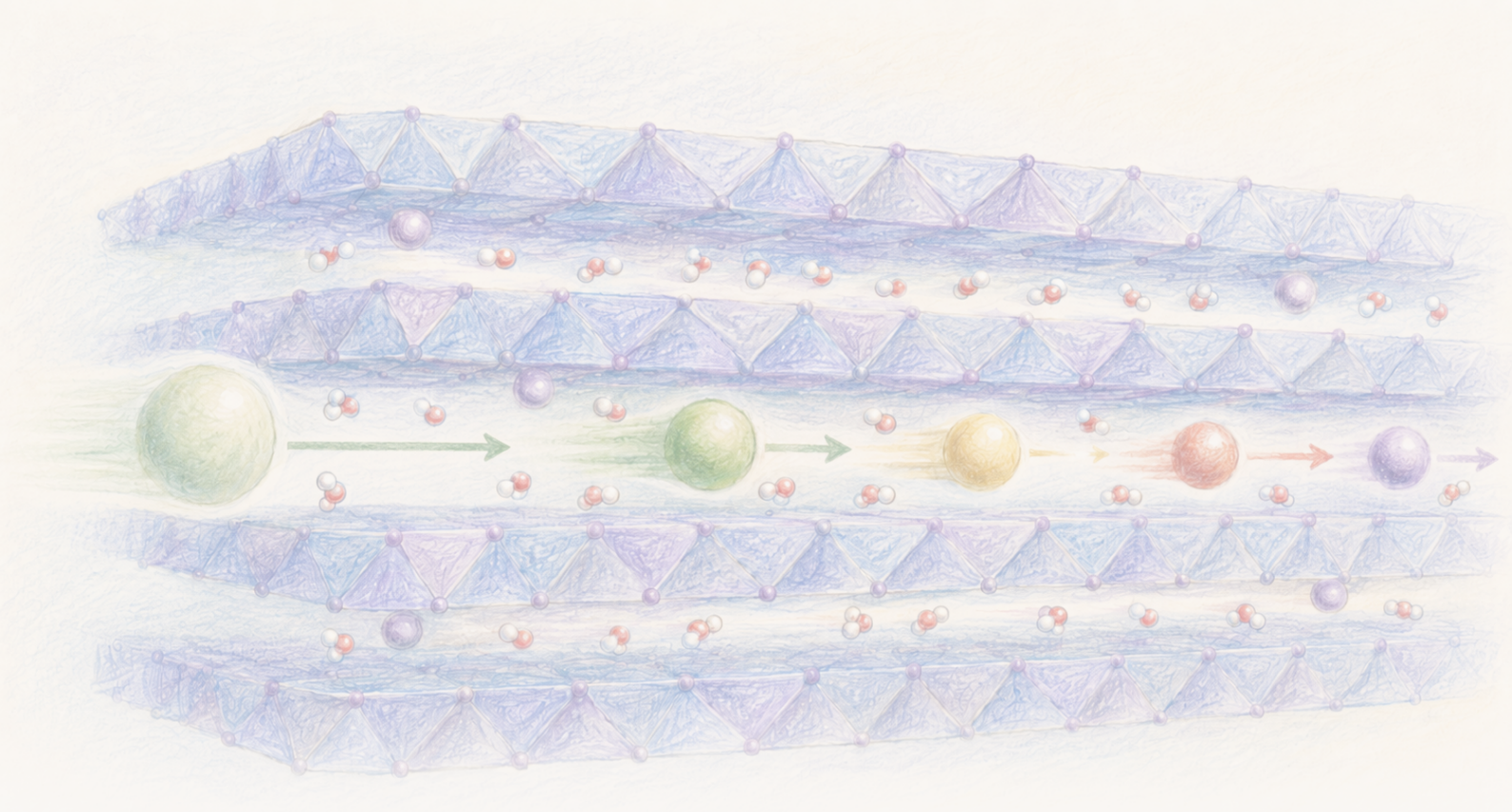


The Clean Paper

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

Vandens pripildyto mineralinio kanalo „sutvirtinimas“ padėjo atskirti panašius retųjų žemių jonus

Magnis išlaikė hidratuoto mangano oksido tarpą arti lantanido jono vandens apvalkalo pločio ir laboratoriniuose bandymuose pagerino kai kurių porų praturtinimą. Pademonstruotame darbe naudoti mililitrai tirpalo ir miligramai medžiagos; srautinis veikimas, ilgas ciklinis patvarumas ir komercinis aplinkosauginis veiksmingumas tebėra neįrodyti.

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

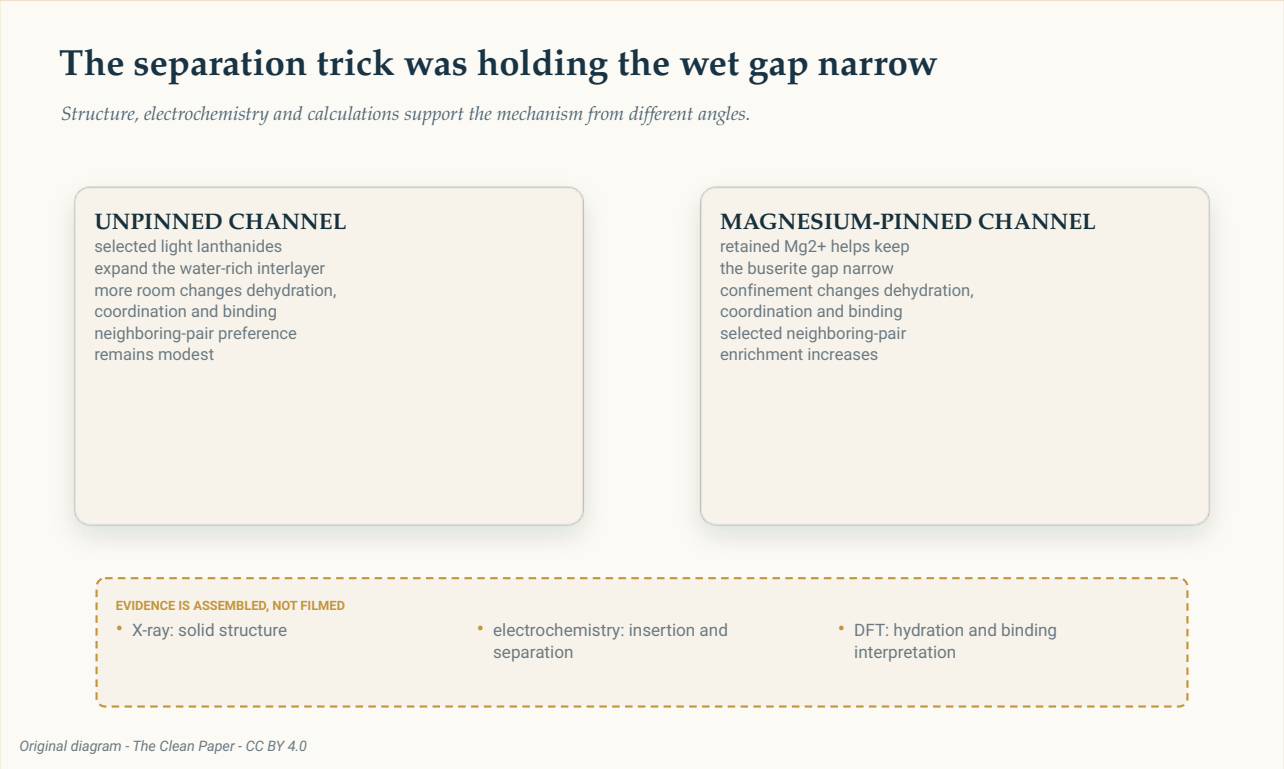
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Vandens pripildyto mineralinio kanalo „sutvirtinimas“ padėjo atskirti panašius retųjų žemių jonus

Retųjų žemių jonus sunku atskirti dėl tos pačios priežasties, dėl kurios iš tolo sunku atskirti panašius brolius ar seseris: skirtumai tikri, bet nedideli.

Lantanidai periodinėje lentelėje išsidėstę greta ir paprastai sudaro tokio paties krūvio jonus. Judant per eilę jų dydis kinta palaipsniui, o cheminės savybės lieka panašios. Todėl pramoninis gryninimas remiasi daugybe pakartotinių atskyrimo etapų.

Naujame laboratoriniame tyrime ši problema spręsta naudojant erdvinį suvaržymą. Tyrėjai naudojo sukrautus mangano oksido lakštus, tarp kurių buvo vandens pripildytas tarpas. Retųjų žemių jonas prie tokio tarpo artėja apsuptas vandens molekulių. Jei lakštai nesutvirtinti, jie gali prasiskirti ir joną sutalpinti. Magnio jonai veikė tarsi atramos: likdami tarp lakštų jie padėjo išlaikyti siaurą tarpą. Todėl skirtingi retųjų žemių jonai turėjo sumokėti skirtingą energijos „kainą“, kad nusimestų dalį vandens, patektų į kanalą ir prisijungtų prie kietojoje medžiagoje esančių deguonies atomų.



Nesutvirtintas ir magniu sutvirtintas kanalai yra mechanistinės interpretacijos, paremtos struktūros tyrimais, elektrochemija ir skaičiavimais. Nė vienas atskiras eksperimentas tiesiogiai nestebėjo visos molekulinės sekos.

The Clean Paper CC BY 4.0

Vienai tirtai porai — lantanui ir neodimiui — toks **sutvirtinimas** padidino praturtinimo koeficientą nuo 1,6 iki **5,4**. Lantano ir prazeodimio porai jis pakilo nuo 1,5 iki **4,2**. Praturtinimo koeficientas palygina dviejų jonų santykį po atskyrimo su jų santykiu prieš atskyrimą. Reikšmė 1 reikštų, kad pirmenybė neteikiama nė vienam; 5,4 reiškia, kad sugautoje medžiagoje neodimiui, palyginti su

lantanu, buvo teikiama 5,4 karto stipresnė pirmenybė nei pradiniame mišinyje.

Tai reikšmingi, konkrečioms poroms gauti laboratoriniai rezultatai. Jie nerodo, kad dabar galima švariai atskirti visus retųjų žemių elementus, kad jau pademonstruotas srautinis procesas ar kad galima pakeisti tirpiklių ekstrakciją.

Stipriausia straipsnio idėja yra mažesnė už rafinavimo gamyklą: neleisti prasiverti siauram, drėgnam mineraliniam tarpui.

Vandenyje jonas yra didesnis už pliką atomą

Retųjų žemių elementams priskiriami lantanidai, taip pat skandis ir itris. Tyrime buvo išbandyta dvylika teigiamai įkrautų lantanidų jonų — nuo lantano iki iterbio. Ceris nebuvo įtrauktas, nes lengvai keičia oksidacijos būseną, o radioaktyvus prometis taip pat buvo atmestas.

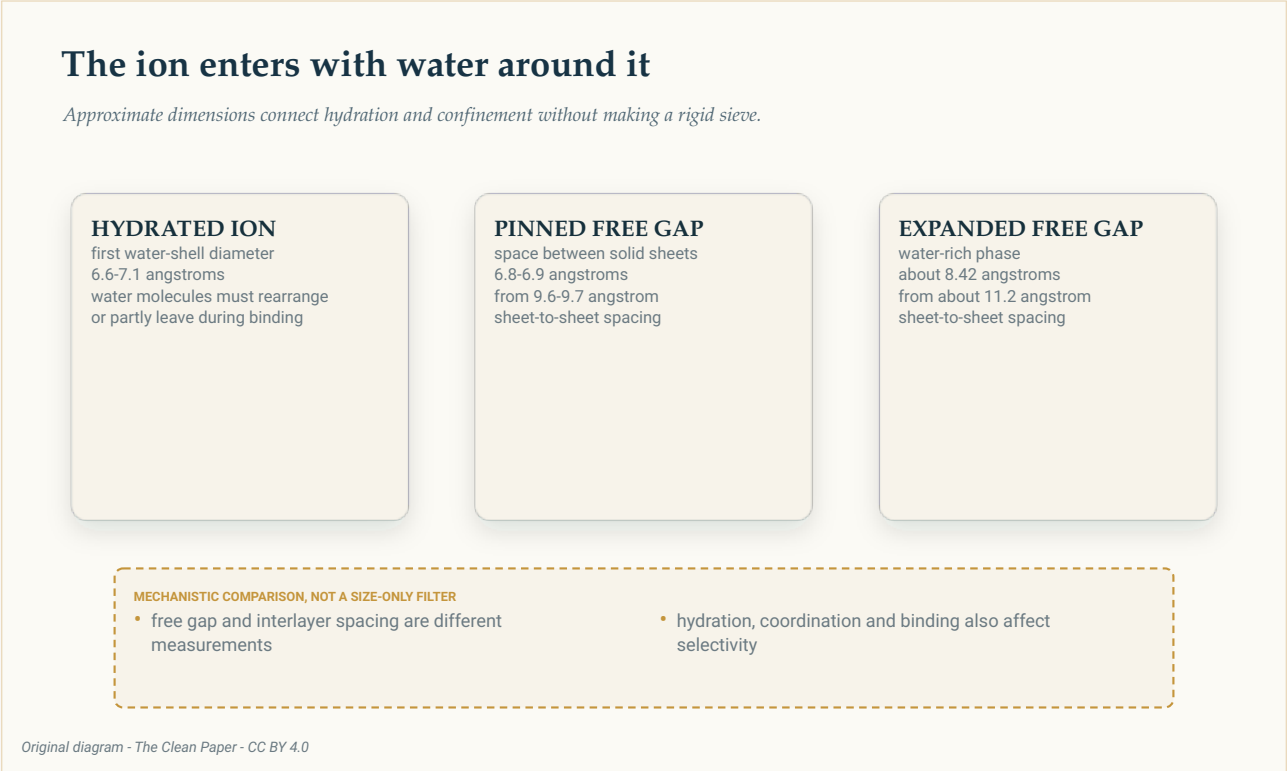
Vandenyje jonas nekeliauja vienas. Vandens molekulės išsidėsto aplink jo krūvį ir sudaro **hidratacijos apvalkalą**. Kad patektų į siaurą kanalą ir prisijungtų prie kietosios medžiagos, jonui gali tekti pertvarkyti ar prarasti dalį šio vandens sluoksnio. Energijos sąnaudos priklauso ir nuo paties jono, ir nuo jo aplinkos.

Matmenys čia matuojami **angstremais (Å)**. Vienas angstremas yra viena dešimtmilijardinė metro dalis (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Nurodyta, kad tirtų lantanidų pirmųjų hidratacijos apvalkalų skersmuo yra maždaug **6,6–7,1 Å**.

Tyrėjai naudojo hidratuotą sluoksniuotą mangano oksidą, vadinamą buzeritu. Jo sukrauti lakštai buvo nutolę vienas nuo kito maždaug **9,6–9,7 angstremo**, matuojant nuo vienos pasikartojančios lakšto padėties iki kitos. Tačiau ir pats lakštas užima vietos. Laisvas vandens pripildytas tarpas tarp lakštų buvo tik maždaug **6,8–6,9 angstremo**.

Šis skirtumas svarbus. 9,7 angstremo tarpsluoksninis atstumas nėra 9,7 angstremo pločio atviras kanalas.

Kai kurie lengvesni lantanidai privertė struktūrą išsiplėsti į daugiau vandens turinčią fazę. Joje atstumas tarp lakštų buvo apie **11,2 angstremo**, o apskaičiuotas laisvas tarpas — apie **8,42 angstremo**. Siauresnės gimininingos struktūros, birnesito, laisvas tarpas buvo apie **4,42 angstremo**.



Lyginamas apytikris hidratacijos apvalkalo skersmuo su laisvu vandens pripildytu tarpu, o ne plikas jonas su visu atstumu tarp lakštų. Dydis yra mechanizmo dalis, bet ne visas paaiškinimas.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineralas gali prisitaikyti prie jono

Be magnio sutvirtinimo kanalas nėra standus sietas: sukrauti jo lakštai gali judėti. Eksperimentuose lengvesni jonai — lantanas, prazeodimis ir neodimis — paskatino medžiagą sugerti daugiau vandens ir prasiverti plačiau. Sunkesni jonai nuo europio iki iterbio buvo linkę palikti siauresnį kanalą nepakitusį. Samaris pateko tarp šių dviejų atsakų.

Straipsnyje pirmasis atsakas vadinamas **I grupe**, o antrasis — **II grupe**. Tai žymos, apibūdinančios, kaip jonai privertė reaguoti būtent šią medžiagą, o ne periodinės lentelės grupių numeriai. Kitomis eksperimentinėmis sąlygomis riba taip pat gali pasislinkti.

Šis struktūrinis skirtumas padėjo atskirti skirtingoms grupėms priklausančias poras. Tiesioginės jonų apykaitos metu nurodytas praturtinimo koeficientas buvo **7,8** lantanui ir disproziui, **5,7** prazeodimiui ir disproziui, **4,5** neodimiui ir disproziui bei **2,6** neodimiui ir europiui.

Daugumą kaimyninių porų atskirti buvo gerokai sunkiau — jų praturtinimo koeficientai buvo maždaug 1,1. Koeficientas arti 1 reiškia menką pirmenybę. Medžiaga lengviau atskirdavo jonus, kurie skatino skirtingas kanalo struktūras, nei artimus jonus iš tos pačios atsako grupės.

Magnis sutvirtina kanalą

Tyrėjai tada pasitelkė **elektrocheminę interkaliaciją** — elektrinės reakcijos sukeltą jonų įterpimą tarp kietosios medžiagos sluoksnių. Retųjų žemių jonams patenkant į kanalą, magnio jonai jame išliko. Likęs magnis padėjo neleisti buzerito tarpsluoksniui išsiplėsti.

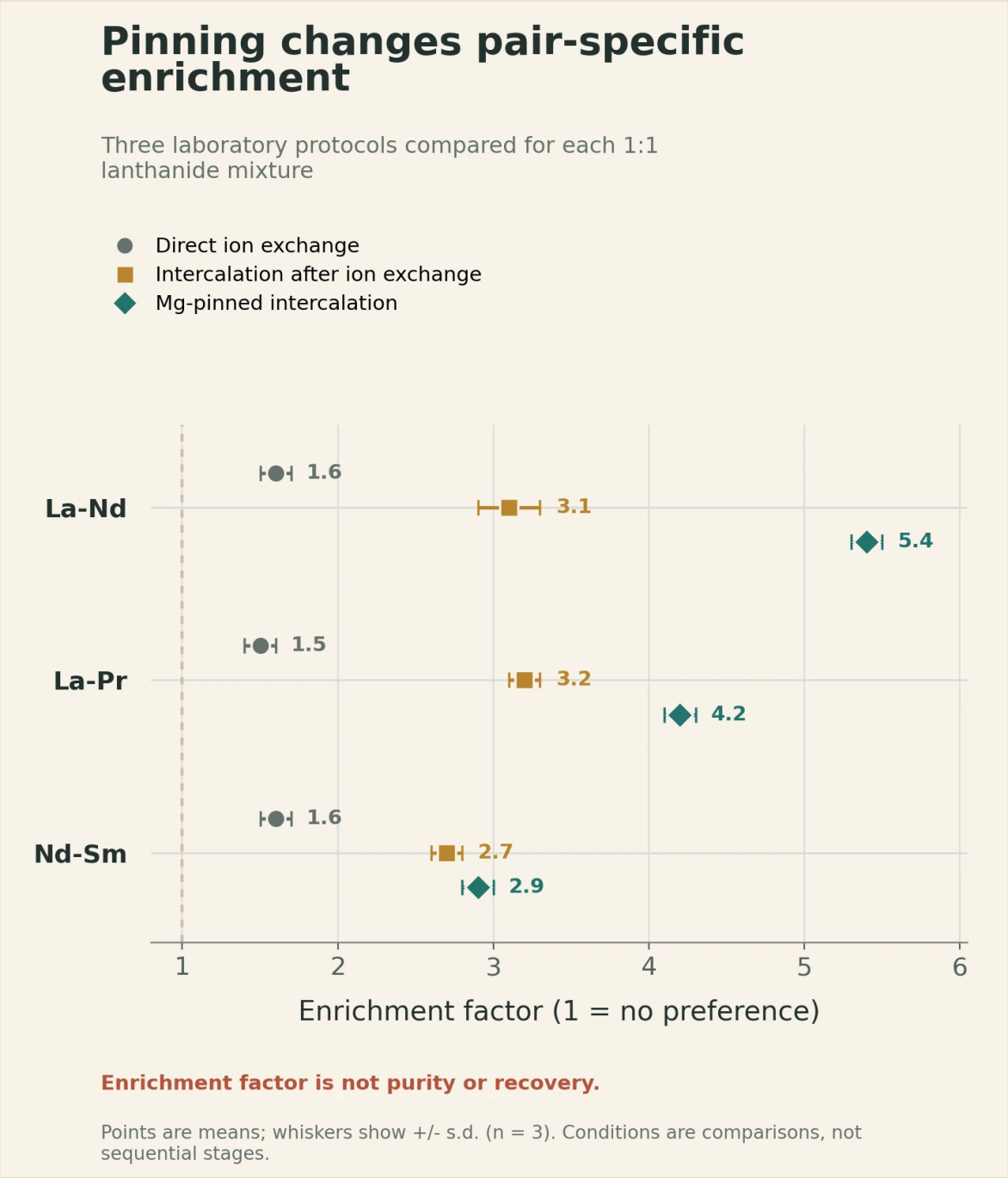
Tokiame siauresniame drėgname tarpe įeinančiam hidratuotam jonui lieka mažiau vietos. Siūlomas mechanizmas apima erdvinį suvaržymą, dalinę dehidrataciją, koordinaciją ir prisijungimą. **Koordinacija** reiškia netoliese esančius atomus — dažnai deguonies — kurie tiesiogiai supa joną ir su juo sąveikauja.

Įrodymai gauti keliais būdais. Rentgeno spindulių matavimai sekė kietosios medžiagos struktūrą. Elektrocheminiai eksperimentai matavo įterpimą ir atskyrimą. **Tankio funkcionalo teorija**, kvantmechaninis skaičiavimo metodas, buvo naudojama struktūroms, hidratacijai ir prisijungimui palyginti. Šie skaičiavimai padeda interpretuoti mechanizmą, tačiau nėra tiesioginis vieno jono judėjimo kanalu „filmas“.

Mechanizmas taip pat nėra paprastas principas „mažesni jonai praeina, didesni sustoja“. Prisideda vandens apvalkalas, sluoksnių atsakas, dehidratacijos energijos sąnaudos ir jono koordinacija su kietąja medžiaga.

Sutvirtinimas pagerino kai kurių kaimyninių porų atskyrimą

Didžiausias pabrėžtas pokytis gautas lantanui ir neodimiui: praturtinimas padidėjo nuo **1,6 +/- 0,1** be sutvirtinimo iki **5,4 +/- 0,1** su magnio sutvirtinimu. Lantano ir prazeodimio porai jis pakilo nuo **1,5 +/- 0,1** iki **4,2 +/- 0,1**. Neodimio ir samario porai — nuo **1,6 +/- 0,1** iki **2,9 +/- 0,1**.



Kiekviena eilutė lygina tris atskirus laboratorinius protokolus, o ne nuoseklius vieno proceso etapus. Koeficientas 1 reiškia, kad pirmenybės nėra; didesnės reikšmės rodo stipresnį konkrečios poros praturtinimą. Taškai žymi vidurkius, o „ūsai“ — +/- standartinį nuokrypį (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Esant pH 2, lantano ir neodimio reikšmė buvo **5,6 +/- 0,2**. Penkis kartus padidinus elektrinį greitį — nuo 0,1C iki 0,5C — ji sumažėjo nuo **5,4 +/- 0,1** iki **4,3 +/- 0,4**. C greitis palygina taikomą elektros srovę su medžiagos talpa. Didesnis greitis suteikia jonams ir kietajai medžiagai mažiau laiko prisitaikyti.

Nė viena reikšmė universaliai neapibūdina medžiagos. Praturtinimas priklauso nuo jonų poros, kietosios medžiagos struktūros, rūgštingumo ir darbo greičio.

Straipsnyje medžiaga taip pat buvo išbandyta esant gausiam ne retųjų žemių jonų fonui. Pradiniuose mišiniuose vienam retųjų žemių jonui teko 1 000 konkuruojančių jonų. Nurodytos selektyvumo reikšmės buvo maždaug **1 200** natrio atžvilgiu, **6 500** kalcio atžvilgiu ir **1 700** magnio atžvilgiu.

Tai naudingas įrodymas, kad šiomis laboratorinėmis sąlygomis dažni jonai savaime neužgožia atskyrimo. Tačiau tai nėra visas iš rūdos gauto skysčio bandymas su visais jame esančiais metalais, rūgštingumu ir teršalais.

Praturtinimas, atskyrimas, grynumas, pašalinimas ir atgavimas yra skirtingi rezultatai

Straipsnyje pateikiami keli veiksmingumo rodikliai, ir jų negalima vartoti kaip sinonimų.

Praturtinimo koeficientas palygina dviejų jonų santykį po atskyrimo su jų santykiu prieš atskyrimą. Reikšmė 5,4 reiškia, kad sugautoje medžiagoje vienam tos poros nariui teikta 5,4 karto stipresnė pirmenybė nei pradiniame mišinyje.

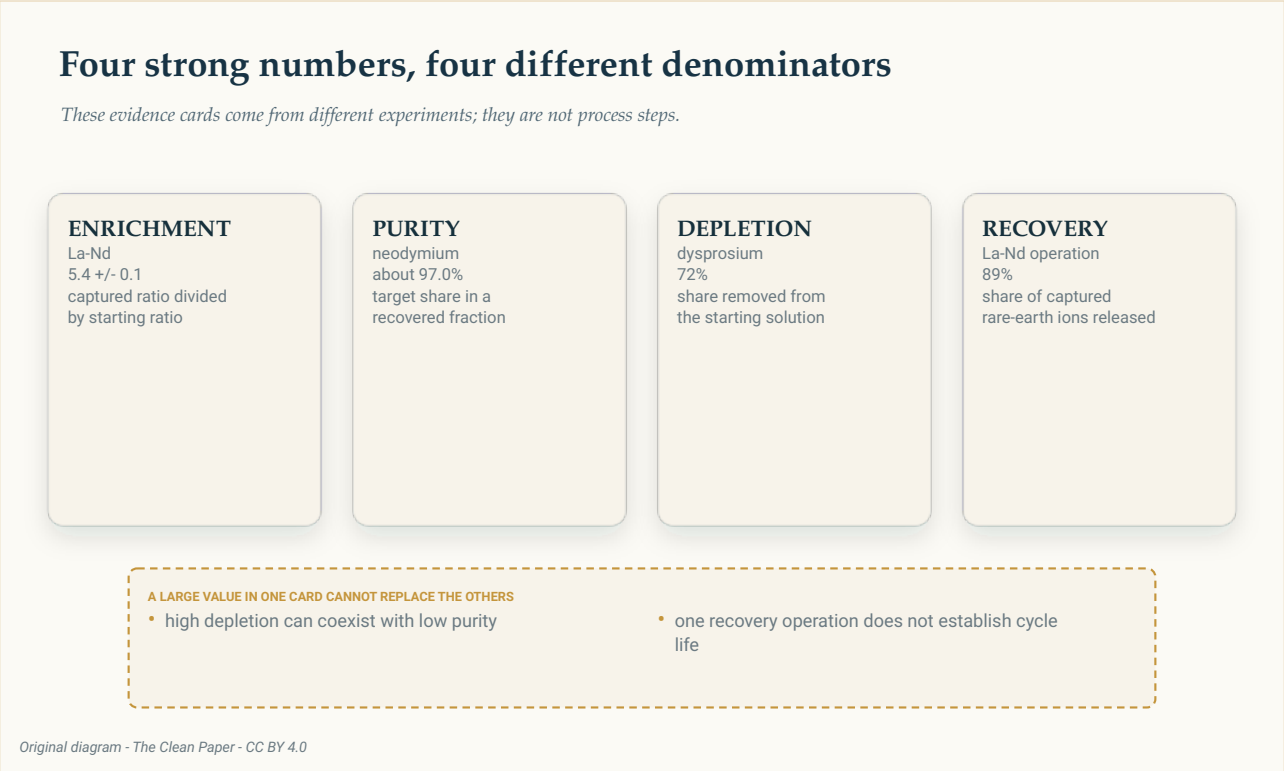
Atskyrimo koeficientas taip pat atsižvelgia į tai, kas lieka skystyje: jis kiekvienam jonui palygina sugautą kiekį su nesugautu kiekiu, o tada palygina šiuos du balansus. Todėl jis gali didėti pašalinant daugiau medžiagos net tada, kai praturtinimo koeficientas kinta kitaip.

Grynumas yra pasirinkto jono dalis atgautoje frakcijoje. Dviejų etapų bandymuose nurodyta apie **97,0% neodimio grynumo** ir **92,3% disprozio grynumo** atitinkamuose procesuose.

Pašalinimas yra iš pradinio tirpalo pašalinta dalis. Aštuonis kartus paeiliui pridėjus po 10 miligramų miltelių neodimio ir disprozio bandyme buvo pašalinta **72% disprozio**, o sukauptas atskyrimo koeficientas pasiekė 10,8.

Atgavimas klausia, kiek sugauto jono vėliau galima išlaisvinti. Atvirkštinė jonų apykaita vienoje neodimio ir disprozio operacijoje atgavo **80%**. Elektrocheminis pašalinimas lantano ir neodimio operacijoje atgavo **89%**.

Atgavimas rodo grįžtamumą. Jis neparodo, kiek kartų elektrodą galima pakartotinai naudoti išlaikant veiksmingumą.



Keturi nurodyti rodikliai turi skirtingus vardiklius ir gauti skirtinguose eksperimentuose. Tai atskiri įrodymų blokai, o ne nuoseklūs vieno proceso etapai.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Kodėl du įspūdingi procentai gali reikšti skirtingus dalykus?**
>
> Tarkime, procesas iš pradinio skysčio pašalina 90% vieno jono. Tai didelis pašalinimas. Tačiau jei kartu pašalinama daug nepageidaujamų jonų, atgauta medžiaga vis tiek gali būti mažo grynumo. Ir atvirkščiai: labai gryna maža frakcija gali reikšti prastą atgavimą, jei didžioji dalis tikslinio jono liko nepaimta. Procesui įvertinti reikia visų šių balansų, o ne vien didžiausio skaičiaus.

Pademonstruota įranga tebėra laboratorinis bandymas stiklinėje

Į mastelio didinimą orientuoti elektrocheminiai bandymai pradėti su **5 mililitrais** tirpalo, kuriame kiekvieno jono koncentracija buvo 25 milimoliai litre. Elektroduose buvo maždaug **25–40 miligramų** aktyviosios medžiagos.

Vienas elektrodas pašalino apie 40% neodimio. Trys nuosekliai naudoti elektrodai pasiekė apie **90% pašalinimą** ir sukauptą **16,6 +/- 0,4** atskyrimo koeficientą. Priklausomai nuo darbo greičio, reakcijos truko nuo **200 minučių iki 13 valandų**.

Šie dydžiai ir trukmės yra esminė istorijos dalis, nes apibrėžia, kas iš tikrųjų buvo pademonstruota.

Papildomoje medžiagoje taip pat nurodomas masės pernašos apribojimas. Didesnės koncentracijos bandymui stiklinėje apskaičiuota, kad 50% bendram pašalinimui reikėtų **266 miligramų elektrodo**, arba **532 miligramų aktyviosios medžiagos viename kvadratiniame centimetre**. Tiek medžiagos sutalpinus ant mažo elektrodo, ištirpusiems jonams būtų sunku pasiekti visą jo tūrį. Todėl bandymui stiklinėje autoriai pasirinko labiau praskiestą tirpalą.

Hipotetinė srautinė celė pateikiama tik kaip projekcija. Darant prielaidą apie 1,25 mililitro celę su 5 x 5 centimetrų elektrodu, papildomoje medžiagoje apskaičiuota, kad maždaug 90% pašalinimui reikėtų apie **20 minučių esant 1C** arba **40 minučių esant 0,5C**. Toks srautinės celės eksperimentas nepateiktas.

Laiptinė seka baigiasi aiškia riba: turime dvejetainių mišinių ir etapinių laboratorinių bandymų įrodymų, o srautinės celės trukmė ir aplinkosauginis veiksmingumas tebėra prognozuojami ar modeliuojami scenarijais, o ne pademonstruoti gamyklos mastu.

The Clean Paper CC BY 4.0

Aplinkosauginis palyginimas yra scenarijus, o ne gamyklos rezultatas

Papildomoje gyvavimo ciklo analizėje lyginami atskyrimo procesai, kurių galutinis produktas yra retųjų žemių oksidai, ir pateikiamos sąnaudos vienam **1 kilogramui neodimio oksido**.

Ji neapima kasybos, rūdos paruošimo ar visos komercinės gryninimo grandinės. Laboratorinis procesas modeliuojamas naudojant prielaidas, surinktas iš kelių šaltinių. **10, 20 ir 100 ciklų** elektrodų tarnavimo trukmė yra scenarijų ir jautrumo analizės reikšmės, o ne šiame tyrime išmatuotas patvarumas. Modelyje daroma prielaida, kad magnio atgavimo tirpalą galima naudoti pakartotinai tol, kol jo koncentracija pakinta 10%; taip pat numatomas **95% vandens perdirbimas** ir dviejų valandų kalcinavimas 450–600 laipsnių Celsijaus temperatūroje, nors kalcinavimas čia eksperimentiškai nebuvo pademonstruotas.

Gyvavimo ciklo analizė apskaičiuoja poveikį aplinkai nurodytose sistemos ribose. Jos išvada yra tik tokia plati, kokios yra tos ribos, ir tik tokia patikima, kokios yra duomenų inventorizacijos bei mastelio didinimo prielaidos.

Analizė gali parodyti, kur svarbi energija, medžiagos ir pakartotinis naudojimas. Ji negali įrodyti, kad komercinė versija turėtų mažesnį poveikį aplinkai nei pramoninė tirpiklių ekstrakcija.

Mechanizmas, platforma ir ilgas inžinerinis kelias

Straipsnyje parodyta, kad hidratuoto sluoksniuoto kietojo kūno tarpo plotį ir cheminę aplinką galima sąmoningai kontroliuoti, taip pagerinant kai kurių lantanidų atskyrimą. Magnio sutvirtinimas ne tik pridėjo dar vieną cheminio prisijungimo vietą: jis suvaržė struktūrą, per kurią turėjo judėti vandens apsupti jonai.

Šis rezultatas iškelia praktinių klausimų. Ar veiksmingumas išliks tikruose iš rūdos gautuose mišiniuose? Ar galima pagaminti elektrodus su praktiška aktyviosios medžiagos apkrova? Kiek stabilus mangano oksidas po daugelio įterpimo ir išlaisvinimo ciklų? Ar nuolatinio srauto celė gali išlaikyti selektyvumą, našumą ir vandens balansą? Kaip atrodytų aplinkosauginis palyginimas naudojant išmatuotus bandomojo masto duomenis?

Eksperimentas į šiuos klausimus neatsako. Jis tik padaro juos konkretesnius.

Pasiekimas nėra baigta retųjų žemių rafinavimo technologija. Tai įrodymas, kad keli kontroliuojami, vandeniu pripildyti angstremų tarpai gali pakeisti sudėtingą atskyrimą.

Trumpa santrauka

Tyrėjai naudojo hidratuotą sluoksniuotą mangano oksidą pasirinktoms lantanidų jonų poroms vandenyje atskirti. Laisvas medžiagos tarpas buvo maždaug 6,8–6,9 angstremo — arti nurodyto 6,6–7,1 angstremo pirmųjų jonų hidratacijos apvalkalų skersmens. Likęs magnis padėjo sutvirtinti kanalą ir pagerino konkrečių porų praturtinimą, įskaitant lantano–neodimio porą nuo 1,6 iki 5,4 ir lantano–prazeodimio porą nuo 1,5 iki 4,2. Tyrime taip pat pateikti bandymai su gausiais konkuruojančiais jonais, etapinis grynumo didinimas, nuoseklus pašalinimas ir atgavimo operacijos. Pademonstruotas mastas liko 5 mililitrų bandymai stiklinėje su 25–40 miligramų aktyviosios medžiagos ir reakcijos trukme nuo 200 minučių iki 13 valandų. Srautinės celės trukmė buvo tik prognozuota, daugkartinis

naudojimas per daugelį ciklų netirtas, o gyvavimo ciklo palyginimas priklausė nuo laboratorinio masto prielaidų. Straipsnis pagrindžia erdvinio suvaržymo mechanizmą ir laboratorinę platformą, o ne pramoninį tirpiklių ekstrakcijos pakaitalą.

Be pagražinimų

Ką straipsnis parodo: Išlaikant hidratuoto mangano oksido tarpą ties maždaug 6,8–6,9 angstremo naudojant likusį magnį, pasikeitė kai kurių lantanidų porų atskyrimas. Struktūriniai matavimai, elektrochemija ir skaičiavimai palaiko mechanizmą, apimantį erdvinį suvaržymą, dehidrataciją, koordinaciją ir prisijungimą.

Kas veikė geriausiai: Nurodytomis sąlygomis lantano–neodimio praturtinimas pasiekė 5,4 +/- 0,1, o lantano–prazeodimio — 4,2 +/- 0,1. Kitų porų reikšmės skyrėsi. Atskiruose eksperimentuose pateikti grynumo, pašalinimo ir atgavimo rezultatai turi skirtingus vardiklius.

Ko straipsnis neparodo: Universalaus separatoriaus visiems retųjų žemių elementams; veikimo su visu iš rūdos gautu srautu; pademonstruotos nuolatinio srauto celės; patvarių daugkartinio ciklo elektrodų; tirpiklių ekstrakcijos pakeitimo; ar įrodytos komercinės aplinkosauginės persvaros.

Pagrindiniai mastelio apribojimai: Pademonstruotuose bandymuose naudota 5 mililitrai tirpalo, maždaug 25–40 miligramų aktyviosios medžiagos, o reakcijos truko nuo 200 minučių iki 13 valandų. Didesnės koncentracijos tikslas parodė 532 miligramų vienam kvadratiniam centimetrui apkrovos problemą. Srautinės celės laikai buvo ekstrapoliuoti. Elektrodų tarnavimo trukmė ir svarbios perdirbimo prielaidos gyvavimo ciklo analizėje buvo scenarijai, o ne matavimai.

Kiek pasitikėjimo turėtų turėti bendras skaitytojas? Didelis pasitikėjimas nurodytais laboratoriniais matavimais konkrečioms poroms ir sąlygoms. Vidutinis pasitikėjimas siūloma molekuline interpretacija, nes ji remiasi tiesioginiais struktūros ir elektrochemijos duomenimis kartu su skaičiavimais. Mažas pasitikėjimas tuo, kad dabartiniai duomenys gali numatyti pramoninį našumą, ilgaamžiškumą ar poveikį aplinkai.

Šaltiniai

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