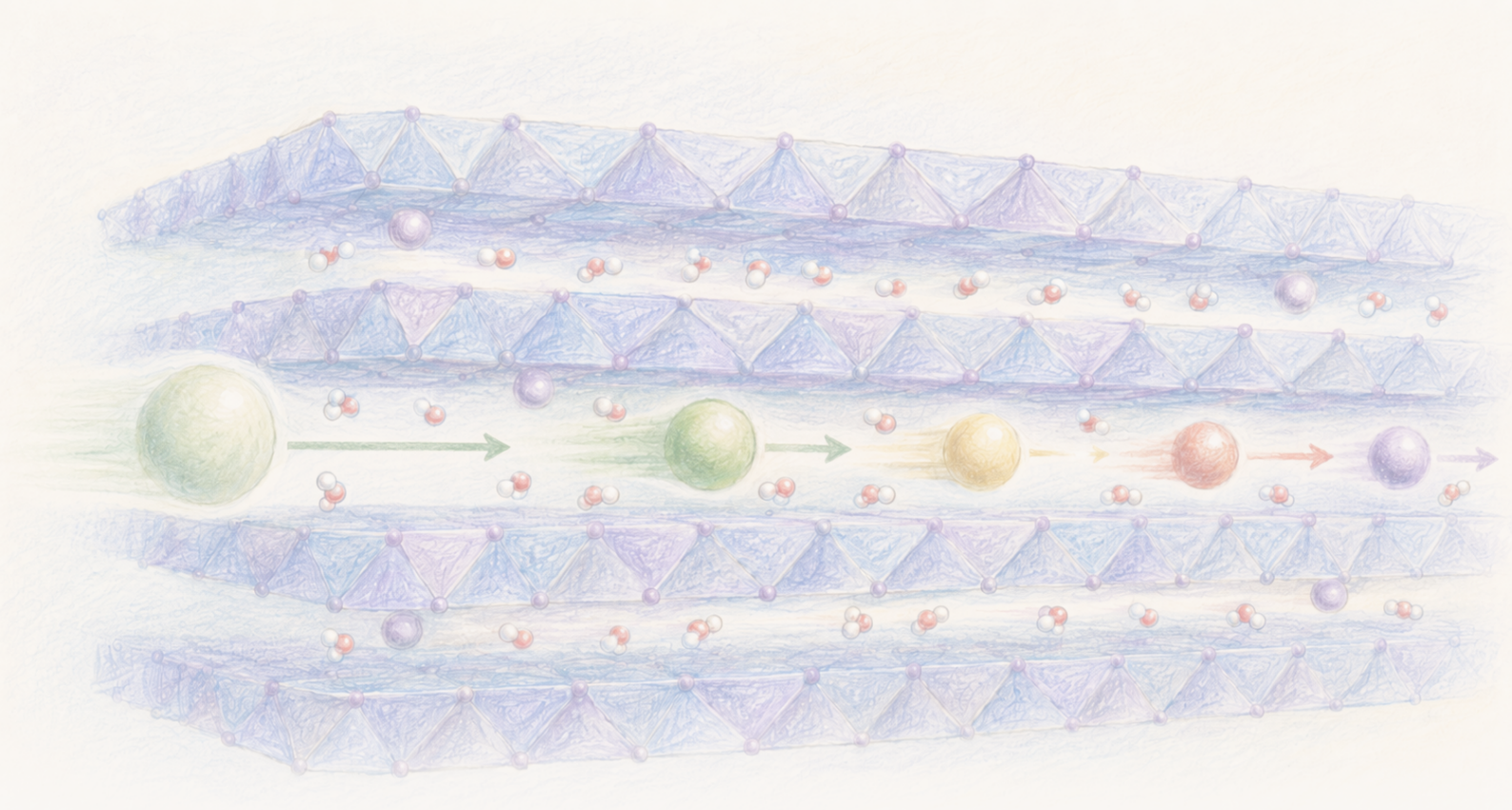


The Clean Paper

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

Ar magniju fiksēts, ar ūdeni pildīts minerāla kanāls palīdzēja atdalīt līdzīgus retzemju jonus

Magnijs noturēja hidratēta mangāna oksīda spraugu aptuveni lantanīda jona ūdens apvalka platumā un laboratorijas testos uzlaboja noteiktu jonu pāru bagātināšanu. Demonstrētajā darbā izmantoja šķīduma mililitrus un materiāla miligramus; plūsmas režīms, ilgs ciklu mūžs un komerciāla mēroga vides veiktspēja joprojām nav pierādīta.

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

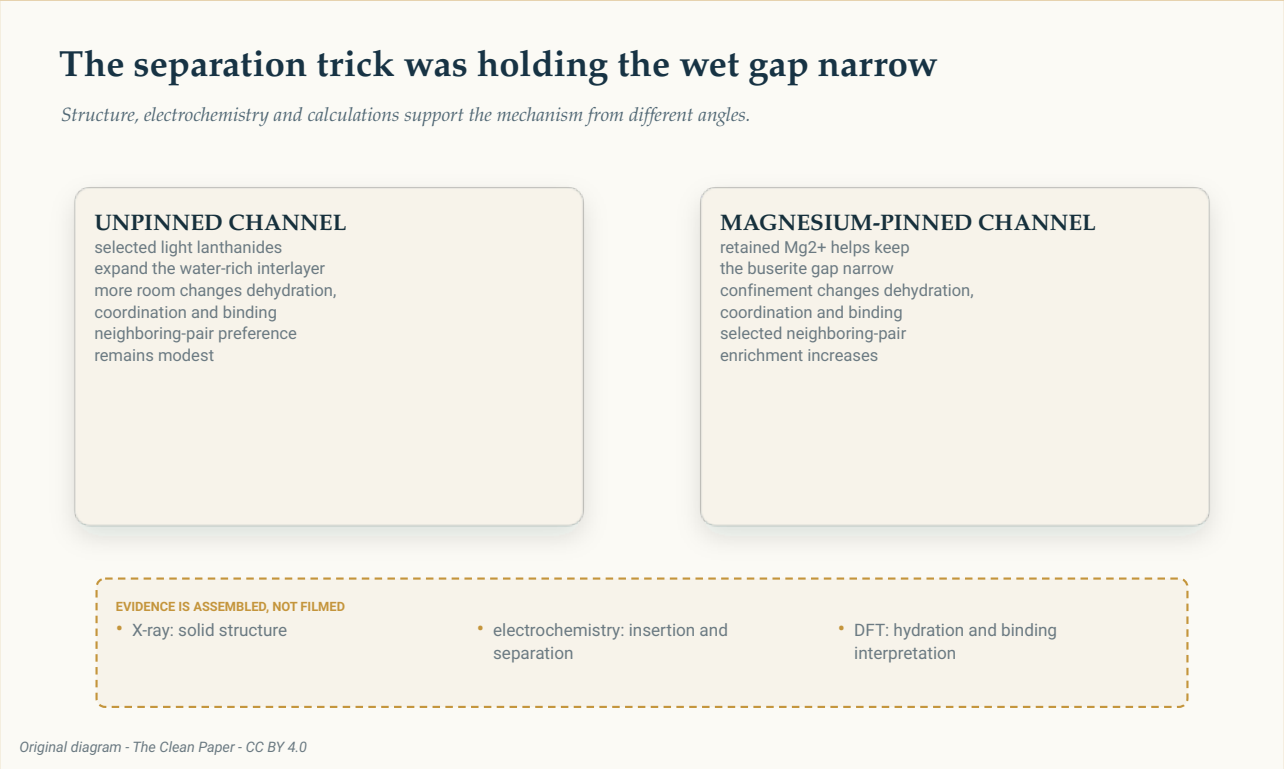
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Ar ūdeni pildīta minerāla kanāla fiksēšana palīdzēja atdalīt līdzīgus retzemju jonus

Retzemju jonus ir grūti atdalīt tā paša iemesla dēļ, kāpēc no attāluma var būt grūti atšķirt brāļus un māsas: atšķirības ir reālas, bet mazas.

Lantanīdi periodiskajā tabulā atrodas cits citam blakus un parasti veido jonus ar vienādu lādiņu. To izmērs virknē mainās pakāpeniski, bet ķīmiskā uzvedība saglabājas līdzīga. Tāpēc rūpnieciskā attīrīšana paļaujas uz daudziem atkārtotiem atdalīšanas soļiem.

Jauns laboratorijas pētījums šai problēmai piegāja caur telpisku ierobežošanu. Pētnieki izmantoja sakrautas mangāna oksīda loksnes ar ūdeni pildītu spraugu starp tām. Retzemju jons šai spraugai tuvojas, aptīts ar ūdens molekulām. Bez balsta loksnes var attālināties, lai to uzņemtu. Magnija joni darbojās kā balsts: paliekot starp loksnēm, tie palīdzēja spraugu noturēt šauru. Tad dažādiem retzemju joniem bija jāmaksā atšķirīga enerģijas cena, lai nomestu daļu ūdens, ieietu kanālā un saistītos ar skābekļa atomiem cietajā vielā.



Nefiksētais un ar magniju fiksētais kanāls ir mehāniska interpretācija, ko atbalsta struktūras dati, elektroķīmija un aprēķini. Neviens atsevišķs eksperiments pilno molekulāro secību tieši nenovēroja.

The Clean Paper CC BY 4.0

Vienam pārbaudītam pārim — lantānam un neodīmam — šī **fiksēšana** palielināja bagātināšanas faktoru no 1,6 līdz **5,4**. Lantānam un prazeodīmam tas pieauga no 1,5 līdz **4,2**. Bagātināšanas faktors salīdzina abu jonu attiecību pēc atdalīšanas ar to attiecību pirms atdalīšanas. Vērtība 1 nozīmētu, ka priekšroka netiek dota nevienam; 5,4 nozīmē, ka notvertais materiāls deva priekšroku neodīmam

pret lantānu 5,4 reizes vairāk nekā sākotnējais maisījums.

Tie ir nozīmīgi konkrētu pāru laboratorijas rezultāti. Tie nav pierādījums, ka tagad var tīri atdalīt visus retzemju elementus, ka ir demonstrēts plūsmas process vai ka šķīdinātāju ekstrakciju var aizstāt.

Spēcīgākā ideja darbā ir mazāka par rafinēšanas rūpnīcu: neļaut atvērties slapjai minerāla spraugai.

Jons ūdenī ir lielāks par kailo atomu

Retzemju elementi ietver lantanīdus, kā arī skandiju un itriju. Pētījumā tika pārbaudīti divpadsmit pozitīvi lādēti lantanīdu joni no lantāna līdz iterbijam. Cērijs tika izslēgts, jo tas viegli maina oksidācijas pakāpi, bet radioaktīvais prometijs — acīmredzamu iemeslu dēļ.

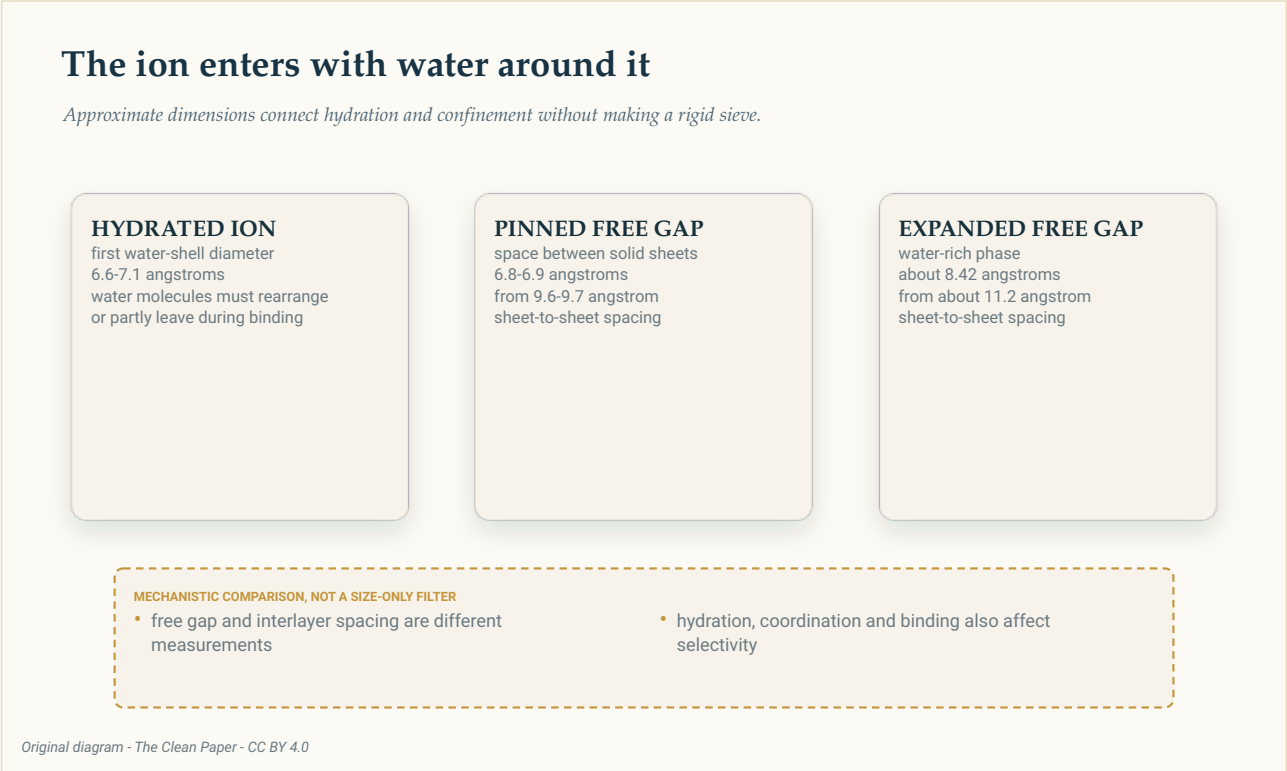
Ūdenī jons nepārvietojas viens. Ūdens molekulas izkārtojas ap tā lādiņu, veidojot **hidratācijas apvalku**. Lai ieietu šaurā kanālā un saistītos ar cietvielu, jonam var nākties pārkārtot vai zaudēt daļu šī ūdens slāņa. Enerģijas cena ir atkarīga gan no jona, gan apkārtējās vides.

Izmērus šeit mēra **angstromos (Å)**. Viens angstroms ir viena desmitmiljardā daļa metra (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Pārbaudīto lantanīdu pirmo hidratācijas apvalku diametri bija aptuveni **6,6 līdz 7,1 Å**.

Pētnieki izmantoja hidratētu slāņainu mangāna oksīdu, ko sauc par buzerītu. Tā sakrautās loksnes atradās aptuveni **9,6 līdz 9,7 angstromus** cita no citas, mērot no vienas periodiskas loksnes pozīcijas līdz nākamajai. Taču pati loksne aizņem vietu. Brīvā, ar ūdeni pildītā sprauga starp loksnēm bija tikai aptuveni **6,8 līdz 6,9 angstromi**.

Šī atšķirība ir būtiska. 9,7 angstromu starpslāņu attālums nav 9,7 angstromus plats brīvs kanāls.

Daži vieglākie lantanīdi lika struktūrai paplašināties ūdeni bagātākā fāzē. Tajā attālums no loksnes līdz loksnei bija aptuveni **11,2 angstromi**, bet aplēstā brīvā sprauga — aptuveni **8,42 angstromi**. Šaurākai radniecīgai struktūrai, birnesītam, brīvā sprauga bija ap **4,42 angstromiem**.



Salīdzinājums ir starp aptuveno hidratācijas apvalka diametru un brīvo, ar ūdeni pildīto spraugu, nevis starp kailu jonu un pilno attālumu no loksnes līdz loksnei. Izmērs ir daļa no mehānisma, nevis viss skaidrojums.

The Clean Paper CC BY 4.0

Minerāls var pielāgoties jonam

Bez magnija fiksēšanas kanāls nav stingrs siets: sakrautās loksnes var kustēties. Eksperimentos vieglākie joni lantāns, prazeodīms un neodīms lika materiālam uzņemt vairāk ūdens un atvērties plašāk. Smagākie joni no eiropija līdz iterbijam mēdza atstāt šaurāko kanālu neskartu. Samārijs atradās starp šīm divām reakcijām.

Darbs pirmo reakciju sauc par **I grupu**, otro — par **II grupu**. Tie ir apzīmējumi tam, kā joni lika reaģēt šim konkrētajam materiālam, nevis periodiskās tabulas grupu numuri. Robeža var mainīties arī citos eksperimenta apstākļos.

Šī strukturālā atšķirība palīdzēja ar pāriem no dažādām grupām. Tiešā jonu apmaiņā ziņotais bagātināšanas faktors bija **7,8** lantānam pret disproziju, **5,7** prazeodīmam pret disproziju, **4,5** neodīmam pret disproziju un **2,6** neodīmam pret eiropiju.

Lielākā daļa kaimiņu pāru bija daudz grūtāki, ar bagātināšanas faktoriem ap 1,1. Vērtība tuvu 1 nozīmē mazu priekšroku. Materiāls vieglāk atšķīra jonus, kas deva priekšroku dažādām kanāla struktūrām, nekā jonus, kas atradās tuvu cits citam vienā reakcijas grupā.

Magnijs fiksē kanālu

Pēc tam pētnieki izmantoja **elektroķīmisku interkalāciju**: elektrisku reakciju, kas ievieto jonus starp cietvielas slāņiem. Magnija joni palika kanālā, kad tajā ienāca retzemju joni. Saglabātais magnijs palīdzēja neļaut buzerīta spraugai paplašināties.

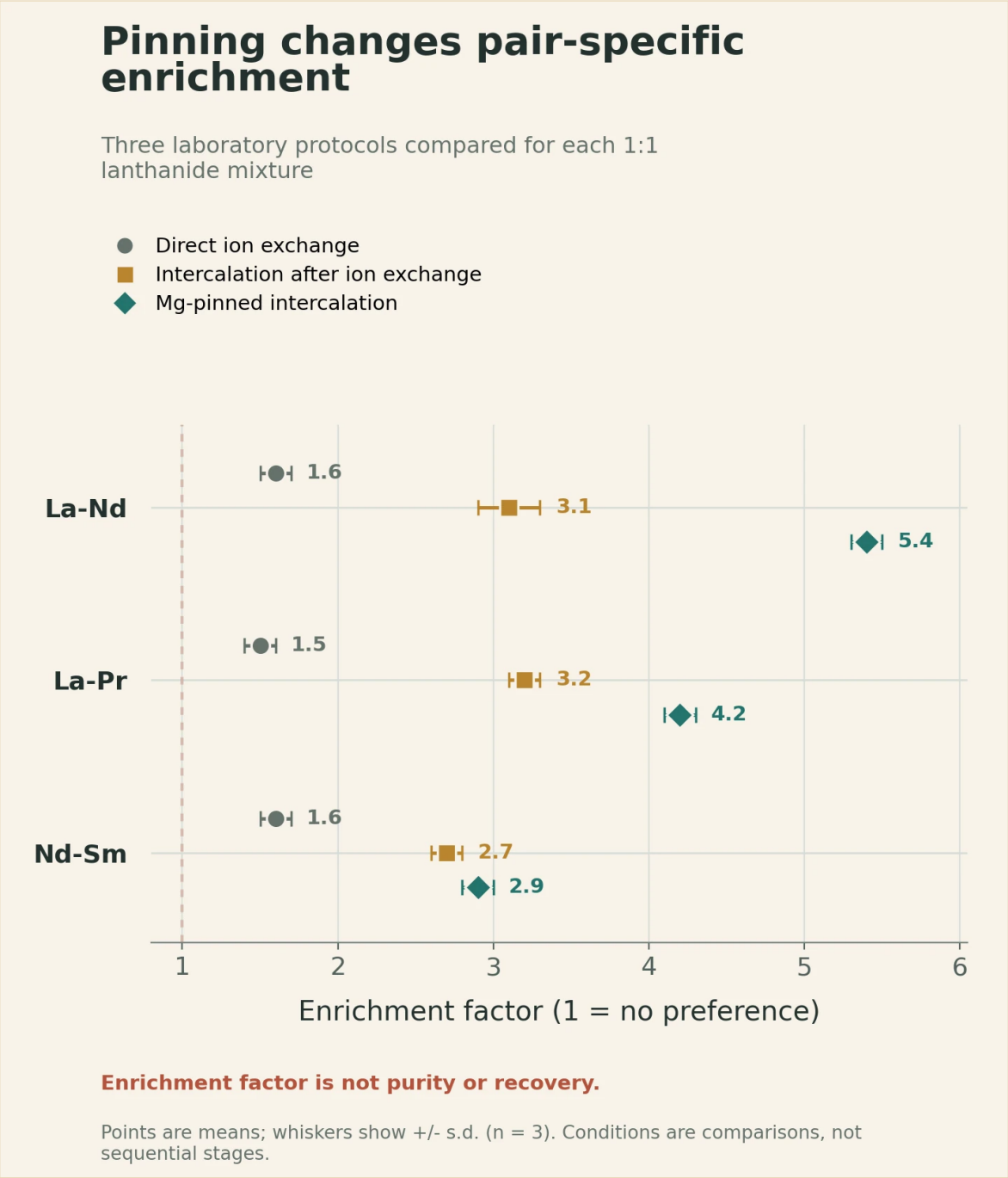
Šaurākajā mitrajā spraugā ienākošam hidratētam jonam ir mazāk vietas. Piedāvātais mehānisms apvieno telpisku ierobežošanu, daļēju dehidratāciju, koordināciju un saistīšanos. **Koordinācija** nozīmē tuvumā esošos atomus — bieži skābekli —, kas tieši ieskauj jonu un ar to mijiedarbojas.

Pierādījumi nāk no vairākiem darba veidiem. Rentgenmērījumi sekoja cietvielas struktūrai. Elektroķīmiskie eksperimenti mērīja ievietošanu un atdalīšanu. **Blīvuma funkcionāļa teorija**, kvantu mehānikas aprēķinu metode, salīdzināja struktūras, hidratāciju un saistīšanos. Aprēķini palīdz interpretēt mehānismu; tie nav tieša filma ar vienu jonu, kas pārvietojas pa kanālu.

Mehānisms arī nav vienkārši „mazāki joni iziet, lielāki apstājas". Savu lomu spēlē ūdens apvalks, slāņu reakcija, dehidratācijas enerģijas cena un jona koordinācija ar cietvielu.

Fiksēšana uzlaboja noteiktus kaimiņu pārus

Lielākā izceltā izmaiņa bija lantānam un neodīmam: bagātināšana pieauga no **1,6 +/- 0,1** bez fiksēšanas līdz **5,4 +/- 0,1** ar magnija fiksēšanu. Lantāns pret prazeodīmu pieauga no **1,5 +/- 0,1** līdz **4,2 +/- 0,1**. Neodīms pret samāriju pieauga no **1,6 +/- 0,1** līdz **2,9 +/- 0,1**.



Katra rinda salīdzina trīs atsevišķus laboratorijas protokolus, nevis viena procesa secīgus posmus. Faktors 1 nozīmē, ka nav priekšrokas; lielākas vērtības nozīmē spēcīgāku konkrētā pāra bagātināšanu. Punkti rāda vidējās vērtības, ūsas — +/- standartnovirzi (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Pie pH 2 lantāna–neodīma vērtība bija **5,6 +/- 0,2**. Palielinot elektrisko ātrumu pieckārtīgi no 0,1C līdz 0,5C, tā samazinājās no **5,4 +/- 0,1** līdz **4,3 +/- 0,4**. C-rate salīdzina pielikto elektrisko strāvu ar materiāla kapacitāti. Lielāks ātrums dod joniem un cietvielai mazāk laika reaģēt.

Neviena viena vērtība materiālu neapraksta universāli. Bagātināšana ir atkarīga no jonu pāra, cietvielas struktūras, skābuma un darbības ātruma.

Darbs materiālu pārbaudīja arī pret lielā daudzumā esošiem joniem, kas nav retzemju joni. Sākuma maisījumos uz vienu retzemju jonu bija 1 000 konkurējošu jonu. Ziņotās selektivitātes vērtības bija ap **1 200** pret nātriju, **6 500** pret kalciju un **1 700** pret magniju.

Tas ir noderīgs pierādījums, ka šajos laboratorijas apstākļos bieži sastopamie joni automātiski nenomāc atdalīšanu. Tas nav pilna no rūdas iegūta šķidruma tests ar visiem tā metāliem, skābumu un piesārņotājiem.

Bagātināšana, atdalīšana, tīrība, izņemšana un atgūšana nav viens un tas pats

Darbā parādās vairāki veiktspējas rādītāji, un tos nevar savstarpēji aizvietot.

Bagātināšanas faktors salīdzina divu jonu attiecību pēc atdalīšanas ar to attiecību pirms atdalīšanas. Vērtība 5,4 nozīmē, ka notvertais materiāls vienam pāra loceklim deva 5,4 reizes lielāku priekšroku nekā sākotnējais maisījums.

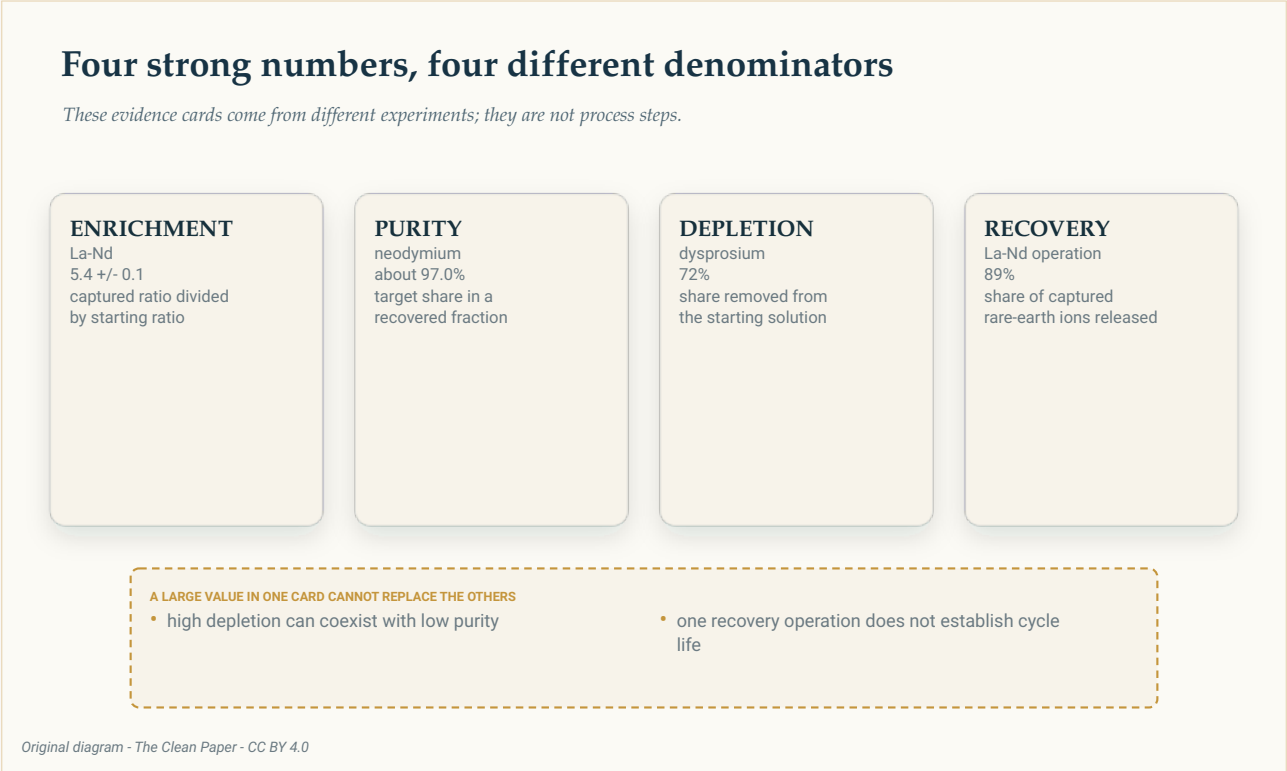
Atdalīšanas faktors ņem vērā arī to, kas paliek šķidrumā: tas salīdzina katra jona notverto daudzumu ar nenotverto, un pēc tam salīdzina abus šos līdzsvarus. Tāpēc tas var pieaugt, kad tiek izņemts vairāk materiāla, pat ja bagātināšanas faktors uzvedas citādi.

Tīrība ir izvēlētā jona daļa atgūtajā frakcijā. Divpakāpju demonstrējumi sasniedza aptuveni **97,0% neodīma tīrību** un **92,3% disprozija tīrību** norādītajos ceļos.

Izņemšanas pakāpe ir daļa, kas izņemta no sākuma šķīduma. Astoņas secīgas 10 miligramu pulvera porcijas neodīma–disprozija testā izņēma **72% disprozija** un deva uzkrātu atdalīšanas faktoru 10,8.

Atgūšana jautā, cik lielu daļu no notvertā jona pēc tam var atbrīvot. Apgrieztā jonu apmaiņa vienā neodīma–disprozija operācijā atguva **80%**. Elektroķīmiska izņemšana lantāna–neodīma operācijā atguva **89%**.

Atgūšana parāda atgriezeniskumu. Tā neparāda, cik reižu elektrodu var atkārtoti izmantot, saglabājot veiktspēju.



Četri ziņotie rādītāji izmanto atšķirīgus saucējus un nāk no dažādiem eksperimentiem. Tās ir pierādījumu kartītes, nevis viena procesa secīgi posmi.

The Clean Paper CC BY 4.0

Kāpēc divi iespaidīgi procenti var nozīmēt dažādas lietas?

Pieņemsim, ka process no sākuma šķidruma izņem 90% viena jona. Tā ir augsta izņemšanas pakāpe. Ja kopā ar to tiek paņemti daudzi nevēlami joni, atgūtā materiāla tīrība joprojām var būt zema. Pretēji — ļoti tīra maza frakcija var nozīmēt sliktu atgūšanu, ja lielākā daļa mērķa palikusi šķīdumā. Procesa novērtējumam vajag visus šos bilances rādītājus, nevis lielāko skaitli.

Demonstrētā iekārta joprojām ir vārglāzes eksperiments

Uz mērogu orientētie elektroķīmiskie testi sākās ar **5 mililitriem** šķīduma, kurā katra jona koncentrācija bija 25 milimoli litrā. Elektrodos bija aptuveni **25 līdz 40 miligrami** aktīvā materiāla.

Viens elektrods izņēma aptuveni 40% neodīma. Trīs secīgi izmantoti elektrodi sasniedza ap **90% izņemšanu** un uzkrātu atdalīšanas faktoru **16,6 +/- 0,4**. Atkarībā no darbības ātruma reakcijas ilga no **200 minūtēm līdz 13 stundām**.

Šie izmēri un laiki pieder galvenajam stāstam, jo tie definē to, kas faktiski tika demonstrēts.

Papildmateriāls norāda arī masas pārneses ierobežojumu. Augstākas koncentrācijas vārglāzes

mērķim 50% kopējai izņemšanai tika aplēsts **266 miligramu elektrods** jeb **532 miligrami aktīvā materiāla uz kvadrātcentimetru**. Tik daudz materiāla uz maza elektroda apgrūtinātu izšķīdušo jonu piekļuvi visam materiālam. Tāpēc vārglāzes eksperimentā autori pārgāja uz atšķaidītāku šķīdumu.

Hipotētiska plūsmas šūna parādās tikai kā projekcija. Pieņemot 1,25 mililitru šūnu ar 5 x 5 centimetru elektrodu, papildmateriāls lēš aptuveni **20 minūtes pie 1C** vai **40 minūtes pie 0,5C**, lai sasniegtu ap 90% izņemšanu. Šāds plūsmas šūnas eksperiments nav ziņots.

Kāpnes beidzas pie robežas: bināri un pakāpeniski laboratorijas pierādījumi pastāv, bet plūsmas laiki un vides veiktspēja joprojām ir prognozēti vai scenārijos balstīti, nevis demonstrēti rūpnīcas mērogā.

The Clean Paper CC BY 4.0

Vides salīdzinājums ir scenārijs, nevis rūpnīcas rezultāts

Papildmateriāla dzīves cikla novērtējums salīdzina atdalīšanas posmus, kas beidzas ar retzemju oksīdiem, un norāda ievades uz **1 kilogramu neodīma oksīda**.

Tas neietver ieguvi, rūdas priekšapstrādi vai pilnu komerciālu rafinēšanas ķēdi. Laboratorijas process ir attēlots ar pieņēmumiem, kas savākti no vairākiem avotiem. Elektrodu mūžs **10, 20 un 100 cikli** ir scenāriju un jutīguma vērtības, nevis šajā darbā izmērīta izturība. Modelis pieņem, ka magnija atgūšanas šķīdumu var atkārtoti izmantot, līdz tā koncentrācija mainās par 10%, pieņem **95% ūdens pārstrādi** un ietver kalcinēšanu 450–600 grādu pēc Celsija temperatūrā divas stundas, lai gan kalcinēšana šeit eksperimentāli netika demonstrēta.

Dzīves cikla novērtējums uzskaita vides slodzes noteiktā sistēmas robežā. Tā atbilde ir tik plaša, cik plaša ir šī robeža, un tik uzticama, cik uzticams ir inventārs un mēroga pieņēmumi.

Analīze var norādīt, kur svarīga ir enerģija, materiāli un atkārtota izmantošana. Tā nevar pierādīt, ka komerciālai versijai būtu mazāka ietekme uz vidi nekā rūpnieciskai šķīdinātāju ekstrakcijai.

Mehānisms, platforma un garš inženierijas ceļš

Darbs parāda, ka hidratētas slāņainas cietvielas spraugu un ķīmisko vidi var apzināti kontrolēt, lai uzlabotu noteiktu lantanīdu atdalīšanu. Magnija fiksēšana darīja vairāk nekā pievienoja vēl vienu ķīmisku saistīšanās vietu: tā ierobežoja struktūru, caur kuru bija jāpārvietojas ar ūdeni apvītiem joniem.

Šis rezultāts atver praktiskus jautājumus. Vai veiktspēja saglabāsies īstos no rūdas iegūtos maisījumos? Vai elektrodus var ražot ar praktisku masas slodzi? Cik stabils ir mangāna oksīds daudzu ievietošanas un atbrīvošanas ciklu laikā? Vai nepārtraukta šūna var saglabāt selektivitāti, caurlaidspēju un ūdens bilanci? Kā izskatīsies vides salīdzinājums ar izmērītiem pilotmēroga inventāriem?

Eksperiments uz šiem jautājumiem neatbild. Tas tos padara konkrētākus.

Sasniegums nav pabeigta retzemju elementu rafinēšanas rūpnīca. Tas ir pierādījums, ka daži angstromi kontrolētas, ar ūdeni pildītas telpas var mainīt sarežģītu atdalīšanu.

Īss kopsavilkums

Pētnieki izmantoja hidratētu slāņainu mangāna oksīdu, lai ūdenī atdalītu noteiktus lantanīdu jonu pārus. Materiāla brīvā sprauga bija aptuveni 6,8–6,9 angstromi, tuvu ziņotajam jonu pirmo hidratācijas apvalku diametram 6,6–7,1 angstromi. Saglabāts magnijs palīdzēja fiksēt kanālu un uzlaboja konkrētu pāru bagātināšanu, tostarp lantāna–neodīma no 1,6 līdz 5,4 un lantāna–prazeodīma no 1,5 līdz 4,2. Pētījums ziņoja arī par testiem pret lielā daudzumā esošiem joniem, pakāpenisku tīrības sasniegšanu, secīgu izņemšanu un atgūšanu. Demonstrētais mērogs palika 5 mililitru vārglāzes testi ar 25–40 miligramiem aktīvā materiāla un reakcijas laikiem no 200 minūtēm līdz 13 stundām. Plūsmas šūnas laiks tika tikai prognozēts, atkārtota izmantošana daudzos ciklos netika pārbaudīta, bet dzīves cikla salīdzinājums balstījās laboratorijas mēroga pieņēmumos. Darbs atbalsta ierobežošanas mehānismu un laboratorijas platformu, nevis rūpniecisku šķīdinātāju ekstrakcijas aizstājēju.

Bez pārspīlējumiem

Ko darbs parāda: Ar saglabātu magniju noturot hidratēta mangāna oksīda spraugu ap 6,8–6,9 angstromiem, mainījās noteiktu lantanīdu pāru atdalīšana. Struktūras mērījumi, elektroķīmija un aprēķini

atbalsta mehānismu, kas ietver ierobežošanu, dehidratāciju, koordināciju un saistīšanos.

Kas darbojās vislabāk: Norādītajos apstākļos lantāna–neodīma bagātināšana sasniedza 5,4 +/- 0,1 un lantāna–prazeodīma — 4,2 +/- 0,1. Citi pāri deva citas vērtības. Atsevišķi eksperimenti ziņoja par tīrību, izņemšanu un atgūšanu, un šie rādītāji izmanto atšķirīgus saucējus.

Ko tas neparāda: Universālu atdalītāju visiem retzemju elementiem; darbību ar pilnu rūdas plūsmu; demonstrētu nepārtrauktu plūsmas šūnu; izturīgus daudzciklu elektrodus; šķīdinātāju ekstrakcijas aizstāšanu; vai pierādītu komerciālu vides pārākumu.

Galvenie mēroga ierobežojumi: Demonstrētajos testos izmantoja 5 mililitrus šķīduma, aptuveni 25–40 miligramus aktīvā materiāla un 200 minūtes līdz 13 stundas. Augstākas koncentrācijas mērķis radīja 532 miligramu uz kvadrātcentimetru slodzes problēmu. Plūsmas laiki tika ekstrapolēti. Elektrodu mūžs un galvenās pārstrādes ievades dzīves cikla novērtējumā bija pieņēmumi.

Cik lielai pārliecībai vajadzētu būt parastam lasītājam? Augstai par ziņotajiem laboratorijas mērījumiem nosauktajiem pāriem un apstākļiem. Mērenai par piedāvāto molekulāro interpretāciju, jo tā apvieno tiešus struktūras un elektroķīmijas datus ar aprēķiniem. Zemai par to, ka pašreizējie dati prognozē rūpniecisko caurlaidspēju, kalpošanas laiku vai vides veiktspēju.

Avoti

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