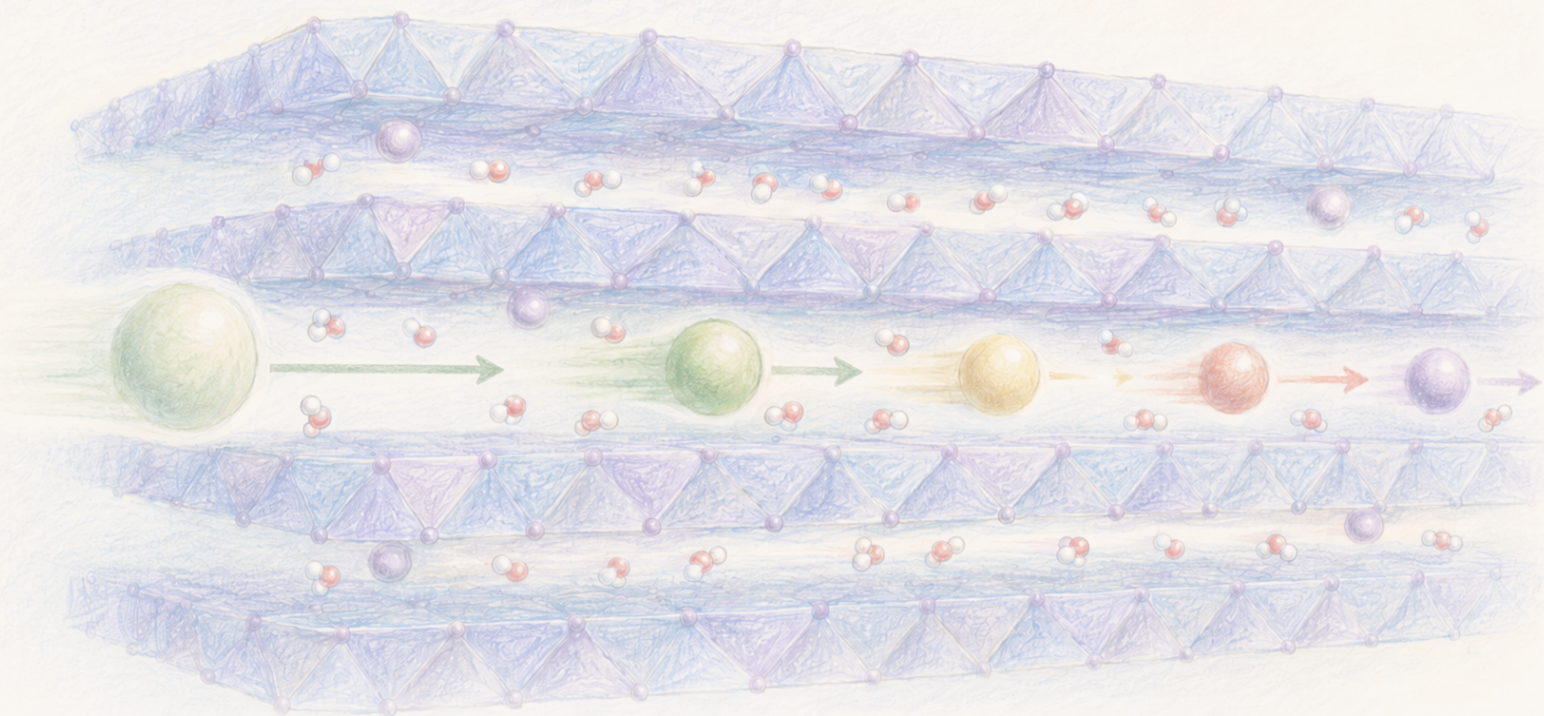




The CLEAN PAPER

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

Прицврстувањето на минерален канал исполнет со вода помогна да се раздвојат слични реткоземни јони

Магнезиумот одржуваше хидратирана празнина во манганов оксид близу ширината на водената обвивка на лантаноиден јон и го подобри збогатувањето на избрани парови во лабораториски тестови. Демонстрираната работа користеше милилитри раствор и милиграми материјал; проточната работа, долгиот век низ многу циклуси и комерцијалните еколошки перформанси остануваат недокажани.

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

Прицврстувањето на минерален канал исполнет со вода помогна да се раздвојат слични реткоземни јони

Реткоземните јони тешко се раздвојуваат од истата причина поради која браќа и сестри понекогаш тешко се разликуваат од далечина: разликите се реални, но мали.

Лантаноидите стојат еден до друг во периодниот систем и обично формираат јони со ист полнеж. Нивната големина постепено се менува низ серијата, додека нивното хемиско однесување останува слично. Затоа индустриското рафинирање се потпира на многу повторени чекори на раздвојување.

Нова лабораториска студија му пристапи на овој проблем преку просторно ограничување. Истражувачите користеа наредени слоеви од манганов оксид со празнина исполнета со вода меѓу нив. Реткоземен јон ѝ се приближува на оваа празнина обвиткан со молекули вода. Без потпора, слоевите можат да се раздвојат за да го примат. Јоните на магнезиум дејствуваа како потпора: кога остануваа меѓу слоевите, помагаа празнината да остане тесна. Различните реткоземни јони потоа плаќаа различна енергетска цена за да отфрлат дел од водата, да влезат во каналот и да се врзат за атоми на кислород во цврстиот материјал.

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

Неприцврстениот и со магнезиум прицврстениот канал се механистички толкувања поддржани од структурни мерења, електрохемија и пресметки. Ниту еден поединечен експеримент не ја набљудуваше целата молекуларна секвенца.

За еден тестиран пар, лантан и неодим, ова **прицврстување** го зголеми факторот на збогатување од 1,6 на **5,4**. За лантан и празеодим, тој порасна од 1,5 на **4,2**. Факторот на збогатување го споредува односот на двата јона по раздвојувањето со нивниот однос пред раздвојувањето. Вредност 1 би значела дека нема предност; 5,4 значи дека заработениот материјал го фаворизирал неодимот во однос на лантанот 5,4 пати посилно отколку почетната смеса.

Тоа се значајни лабораториски резултати специфични за одделни парови. Тие не се доказ дека сега секој реткоземен елемент може чисто да се раздвои, дека е демонстриран проточен процес или дека може да се замени екстракцијата со растворувач.

Најсилната идеја во трудот е помала од рафинерија: да не ѝ се дозволи на влажна минерална празнина да се отвори.

Јон во вода е поголем од голиот атом

Реткоземните елементи ги вклучуваат лантаноидите плус скандиум и итриум. Студијата тестираше дванаесет позитивно наелектризирани лантаноидни јони од лантан до итербиум. Цериумот беше исклучен затоа што лесно ја менува оксидациската состојба, а радиоактивниот прометиум исто така беше исклучен.

Во вода, јонот не патува сам. Молекулите вода се распоредуваат околу неговиот полнеж и формираат **хидратациска обвивка**. За да влезе во тесен канал и да се врзе за цврст материјал, јонот можеби мора да преуреди или да отфрли дел од тој воден слој. Енергетската цена зависи и од јонот и од неговата околина.

Димензиите се мерат во **ангстреми (Å)**. Еден ангстрем е една десетмилијардитина од метар ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). За првите хидратациски обвивки на тестираните лантаноиди беше пријавен дијаметар од приближно **6,6 до 7,1 Å**.

Истражувачите користеа хидратиран слоевит манганов оксид наречен бузерит. Неговите наредени слоеви беа оддалечени околу **9,6 до 9,7 ангстреми**, мерено од една повторлива положба на слојот до следната. Но и самиот слој зафаќа простор. Слободната празнина исполнета со вода, достапна меѓу слоевите, беше само околу **6,8 до 6,9 ангстреми**.

Таа разлика е важна. Меѓуслојно растојание од 9,7 ангстреми не значи отворен канал широк 9,7 ангстреми.

Некои полесни лантаноиди предизвикаа структурата да се прошири во фаза побогата со вода. Таму растојанието од слој до слој беше околу **11,2 ангстреми**, а проценетата слободна празнина околу **8,42 ангстреми**. Потесна сродна структура, бирнесит, имаше слободна празнина од околу **4,42 ангстреми**.

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

Споредбата е меѓу приближниот дијаметар на хидратациската обвивка и слободната празнина исполнета со вода, а не меѓу гол јон и целото растојание од слој до слој. Големината е дел од механизмот, но не е целото објаснување.

The Clean Paper CC BY 4.0

Минералот може да се приспособи на јонот

Без прицврстување со магнезиум, каналот не е круто сито: неговите наредени слоеви можат да се движат. Во експериментите, полесните јони лантан, празеодим и неодим предизвикаа материјалот да впије повеќе вода и да се отвори пошироко. Потешките јони од европиум до итербиум имаа тенденција да го остават потесниот канал непроменет. Самариумот беше меѓу овие два одговора.

Трудот го нарекува првиот одговор **Група I**, а вториот **Група II**. Тоа се ознаки за начинот на кој јоните го натерале конкретниот материјал да реагира, а не броеви на групи од периодниот систем. Границата може да се промени и при други експериментални услови.

Таа структурна разлика помогна кај парови од различни групи. При директна јонска размена, пријавениот фактор на збогатување беше **7,8** за лантан наспроти диспрозиум, **5,7** за празеодим наспроти диспрозиум, **4,5** за неодим наспроти диспрозиум и **2,6** за неодим наспроти европиум.

Повеќето соседни парови беа многу потешки, со фактори на збогатување близу 1,1.

Фактор близу 1 значи мала предност. Материјалот полесно ги разликуваше јоните кога двата фаворизираа различни структури на каналот отколку кога беа блиску еден до друг во истата група на одговор.

Магнезиумот го прицврстува каналот

Истражувачите потоа употребија **електрохемиска интеркалација**: електрична реакција што внесува јони меѓу цврсти слоеви. Јоните на магнезиум остануваа во каналот додека реткоземните јони влегуваа. Задржаниот магнезиум помогна меѓуслојното растојание на бузеритот да не се прошири.

Во таа потесна влажна празнина, влезниот хидратиран јон има помалку простор. Предложениот механизам комбинира просторно ограничување, делумна дехидратација, координација и врзување. **Координација** се блиските атоми, често кислород, што директно го опкружуваат јонот и заемодејствуваат со него.

Доказите доаѓаат од неколку видови работа. Рендгенските мерења ја следеа структурата на цврстиот материјал. Електрохемиските експерименти ги мереа внесувањето и раздвојувањето. **Теоријата на функционалот на густината**, квантномеханичка пресметка, споредуваше структури, хидратација и врзување. Пресметките помагаат да се протолкува механизмот; тие не се директен филм на еден јон што се движи низ каналот.

Ниту механизмот е едноставно „помалите јони минуваат, поголемите запираат“. Водената обвивка, начинот на кој реагираат слоевите, енергетската цена на дехидратацијата и начинот на кој јонот се координира со цврстиот материјал — сите придонесуваат.

Прицврстувањето подобри избрани соседни парови

Најголемата истакната промена беше за лантан и неодим: збогатувањето порасна од **1,6 +/- 0,1** без прицврстување на **5,4 +/- 0,1** со прицврстување со магнезиум. Лантан наспроти празеодим порасна од **1,5 +/- 0,1** на **4,2 +/- 0,1**. Неодим наспроти самариум порасна од **1,6 +/- 0,1** на **2,9 +/- 0,1**.

Pinning changes pair-specific enrichment

Three laboratory protocols compared for each 1:1 lanthanide mixture



Enrichment factor is not purity or recovery.

Points are means; whiskers show $\pm$ s.d. ($n = 3$). Conditions are comparisons, not sequential stages.

Секој ред споредува три одделни лабораториски протоколи, а не последователни фази на еден процес. Фактор 1 значи дека нема предност; повисоките вредности означуваат посилно збогатување специфично за парот. Точките ги покажуваат средните вредности, а „мустаќите“ $\pm$ стандардната девијација ($n = 3$).

The Clean Paper CC BY 4.0

При pH 2, вредноста за лантан–неодим беше $5,6 \pm 0,2$. Петкратното зголемување на електричната стапка, од 0,1C на 0,5C, ја намали од $5,4 \pm 0,1$ на $4,3 \pm 0,4$. С-стапката ја споредува применетата електрична струја со капацитетот на материјалот. Повисока стапка им остава помалку време на јоните и цврстиот материјал да реагираат.

Ниту една вредност не го опишува материјалот универзално. Збогатувањето зависи од парот, структурата на цврстиот материјал, киселоста и работната стапка.

Трудот исто така го изложи материјалот на големо изобилство јони што не се реткоземни. Почетните смеси содржеа еден реткоземен јон на секои 1.000 конкурентни јони. Пријавените вредности на селективност беа околу **1.200** спрема натриум, **6.500** спрема калциум и **1.700** спрема магнезиум.

Тоа е корисен доказ дека во овие лабораториски услови вообичаените јони не го надвладуваат автоматски раздвојувањето. Не е тест на целосна течност добиена од руда со сите нејзини метали, киселост и загадувачи.

Збогатувањето, раздвојувањето, чистотата, исцрпувањето и повратот се различни резултати

Во трудот се појавуваат неколку мерки за перформансите и тие не можат да се заменуваат една со друга.

Факторот на збогатување го споредува односот на два јона по раздвојувањето со нивниот однос пред раздвојувањето. Вредност 5,4 значи дека заробениот материјал го фаворизирал едниот член на тој пар 5,4 пати посилено отколку почетната смеса.

Факторот на раздвојување го зема предвид и она што останува во течноста: ја споредува заробената количина на секој јон со неговата незаробена количина, а потоа ги споредува тие два биланса. Затоа може да расте како што се отстранува повеќе материјал дури и кога факторот на збогатување следи поинаква шема.

Чистота е уделот на избраниот јон во повратената фракција. Демонстрациите во две фази достигнаа околу **97,0% чистота на неодим** и **92,3% чистота на диспрозиум** во нивните наведени патеки.

Исцрпување е уделот отстранет од почетниот раствор. Осум последователни додавања од 10 милиграми прав отстранија **72% од диспрозиумот** во тест со неодим–диспрозиум и создадоа акумулиран фактор на раздвојување од 10,8.

Поврат прашува колкав дел од заробениот јон подоцна може да се ослободи. Обратната јонска размена поврати **80%** во една операција неодим–диспрозиум. Електрохемиското отстранување поврати **89%** во една операција лантан–неодим.

Повратот покажува реверзибилност. Тој не утврдува колку пати електродата може повторно да се користи додека ги задржува перформансите.

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

Четири пријавени метрики користат различни именители и доаѓаат од различни експерименти. Тие се картички со докази, а не последователни фази на еден процес.

The Clean Paper CC BY 4.0

Зошто два впечатливи проценти можат да значат различни нешта?

Да претпоставиме дека процес отстранува 90% од еден јон од почетната течност. Тоа е високо исцрпување. Ако со него дојдат и многу несакани јони, повратениот материјал сепак може да има ниска чистота. Обратно, многу чиста мала фракција може да претставува слаб поврат ако најголем дел од целниот јон останал зад неа. Процената на процесот ги бара сите овие биланси, а не најголемиот број.

Демонстрираниот апарат сè уште е експеримент во лабораториска чаша

Електрохемиските тестови насочени кон зголемување на размерот започнуваа со **5 милилитри** раствор што содржеше 25 милимоли на литар од секој јон. Електродите носеа приближно **25 до 40 милиграми** активен материјал.

Една електрода отстрани околу 40% од неодимот. Три електроди употребени последователно достигнаа околу **90% исцрпување** и акумулиран фактор на раздвојување од **16,6 +/- 0,4**. Во зависност од работната стапка, реакциите траеја од **200 минути до 13 часа**.

Тие димензии и времиња се дел од главната приказна затоа што го дефинираат она што навистина било демонстрирано.

Дополнителниот материјал идентификува и ограничување на преносот на маса. За цел со повисока концентрација во лабораториска чаша, беше проценето дека за 50% вкупно исцрпување би била потребна **електрода од 266 милиграми**, односно **532 милиграми активен материјал на квадратен сантиметар**. Пакувањето толку многу материјал на малата електрода би им го отежнало пристапот на растворените јони до целиот материјал. Затоа авторите преминаа на поразреден раствор за експериментот во чаша.

Хипотетичка проточна ќелија се појавува само како проекција. За претпоставена ќелија од 1,25 милилитри со електрода 5 на 5 сантиметри, дополнителниот материјал проценува приближно **20 минути при 1C** или **40 минути при 0,5C** за околу 90% исцрпување. Таков експеримент со проточна ќелија не е пријавен.



Скалата завршува на граница: постојат бинарни и етапни лабораториски докази, додека времето во проток и еколошките перформанси остануваат проекции или резултати засновани на сценарија, а не демонстрации на размер на постројка.

Еколошката споредба е сценарио, а не резултат од постројка

Дополнителната процена на животниот циклус споредува чекори на раздвојување што завршуваат со оксиди на реткоземни елементи и ги пријавува влезовите на **1 килограм неодимов оксид**.

Таа не ги вклучува рударењето, претходната обработка на рудата или целосниот комерцијален синџир на рафинирање. Лабораторискиот процес е претставен со претпоставки составени од повеќе извори. Животните векови на електродите од **10, 20 и 100 циклуси** се вредности за сценарија и анализа на чувствителност, а не издржливост измерена во оваа студија. Моделот претпоставува дека растворот за поврат на магнезиум може повторно да се користи сè додека неговата концентрација не се промени за 10%, претпоставува **95% рециклирање на водата** и вклучува калцинација на 450–600 степени Целзиусови во траење од два часа, иако калцинацијата овде не беше експериментално демонстрирана.

Процената на животниот циклус ги пресметува еколошките оптоварувања во рамките на наведена системска граница. Нејзиниот одговор е широк само колку таа граница и сигурен само колку нејзиниот инвентар и претпоставките за размерот.

Анализата може да покаже каде се важни енергијата, материјалите и повторната употреба. Не може да докаже дека комерцијална верзија би имала помало влијание врз животната средина од индустриската екстракција со растворувач.

Механизам, платформа и долг инженерски пат

Трудот утврдува дека растојанието и хемиската околина на хидратиран слоевит цврст материјал можат намерно да се контролираат за да се подобрат избрани раздвојувања на лантаноиди. Прицврстувањето со магнезиум направи повеќе од додавање уште едно хемиско место за врзување: ја ограничи структурата низ која мораа да се движат јоните обвиткани со вода.

Тој резултат отвора практични прашања. Можат ли перформансите да опстојат во вистински смеси добиени од руда? Можат ли електродите да се произведуваат со употребливо масено оптоварување? Колку е стабилен мангановиот оксид низ многу циклуси на внесување и ослободување? Може ли континуирана ќелија да ја одржи селективноста, протокот и билансот на вода? Како изгледа еколошката споредба со измерени инвентари на пилот-размер?

Експериментот не одговара на тие прашања. Тој ги прави поконкретни.

Постигнувањето не е завршена рафинерија за реткоземни елементи. Тоа е доказ дека неколку ангстреми контролиран простор исполнет со вода можат да променат тешко раздвојување.

Кратко резиме

Истражувачите користеа хидратиран слоевит манганов оксид за да раздвојат избрани парови лантаноидни јони во вода. Слободната празнина на материјалот беше околу 6,8–6,9 ангстреми, близу до пријавениот дијаметар од 6,6–7,1 ангстреми на првите хидратациски обвивки на јоните. Задржаниот магнезиум помогна да се прицврсти каналот и го подобри збогатувањето специфично за парот, вклучително и лантан–неодим од 1,6 на 5,4 и лантан–празеодим од 1,5 на 4,2. Студијата исто така пријави тестови со големо изобилство конкурентни јони, чистота во повеќе фази, последователно исцрпување и операции на поврат. Демонстрираниот размер остана на тестови во лабораториска чаша со 5 милилитри и 25–40 милиграми активен материјал, со времиња на реакција од 200 минути до 13 часа. Времето за проточна ќелија беше проектирано, повторната употреба низ многу циклуси не беше тестирана, а споредбата на животниот циклус зависеше од претпоставки на лабораториски размер. Трудот поддржува механизам на просторно ограничување и лабораториска платформа, а не индустриска замена за екстракција со растворувач.

Проверка без претерување

Што покажува трудот: Одржувањето хидратирана празнина во манганов оксид близу 6,8–6,9 ангстреми со задржан магнезиум го промени раздвојувањето на избрани парови лантаноиди. Структурните мерења, електрохемијата и пресметките поддржуваат механизам што вклучува просторно ограничување, дехидратација, координација и врзување.

Што даде најдобри резултати: Под наведените услови, збогатувањето лантан–неодим достигна 5,4 +/- 0,1, а лантан–празеодим 4,2 +/- 0,1. Вредностите за други парови се разликуваа. Одделни експерименти пријавија чистота, исцрпување и поврат, метрики што користат различни именители.

Што не покажува: Универзален сепаратор за сите реткоземни елементи; работа со целосен тек добиен од руда; демонстрирана континуирана проточна ќелија; издржливи електроди низ многу циклуси; замена за екстракцијата со растворувач; или докажана комерцијална еколошка надмоќ.

Главни ограничувања на размерот: Демонстрираните тестови користеа 5 милилитри раствор, приближно 25–40 милиграми активен материјал и траеја од 200 минути до 13 часа. Целта со повисока концентрација наметна проблем со оптоварување од 532 милиграми на квадратен сантиметар. Времињата на проток беа екстраполирани. Животниот век на електродите и главните влезови за рециклирање во процената на животниот циклус беа претпоставки.

Колкава доверба треба да има општ читател? Висока доверба во пријавените лабораториски мерења за именуваните парови и услови. Умерена доверба во предложеното

молекуларно толкување, затоа што комбинира директни структурни и електрохемиски податоци со пресметки. Ниска доверба дека сегашните податоци го предвидуваат индустрискиот проток, работниот век или еколошките перформанси.

Извори

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>