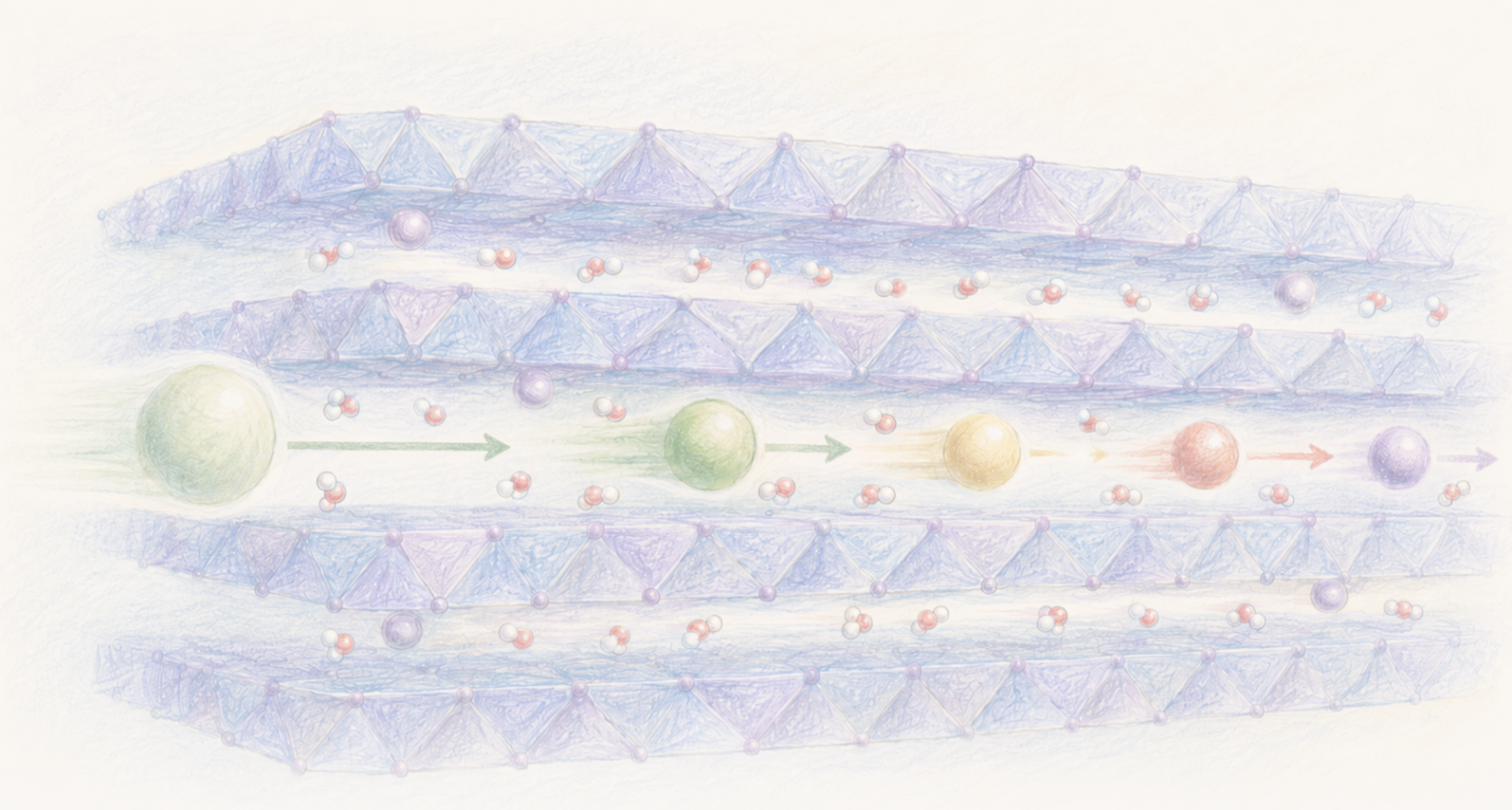


The Clean Paper

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

Učvršćivanje mineralnog kanala ispunjenog vodom pomoglo je razdvojiti slične ione rijetkih zemalja

Magnezij je održavao hidratizirani razmak u manganovu oksidu blizu širine vodene ovojnice lantanidnog iona i poboljšao odabrano obogaćivanje pojedinih parova u laboratorijskim pokusima. Prikazani rad koristio je mililitre otopine i miligrame materijala; rad u protoku, dug životni vijek kroz mnogo ciklusa i komercijalna okolišna učinkovitost ostaju nedokazani.

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

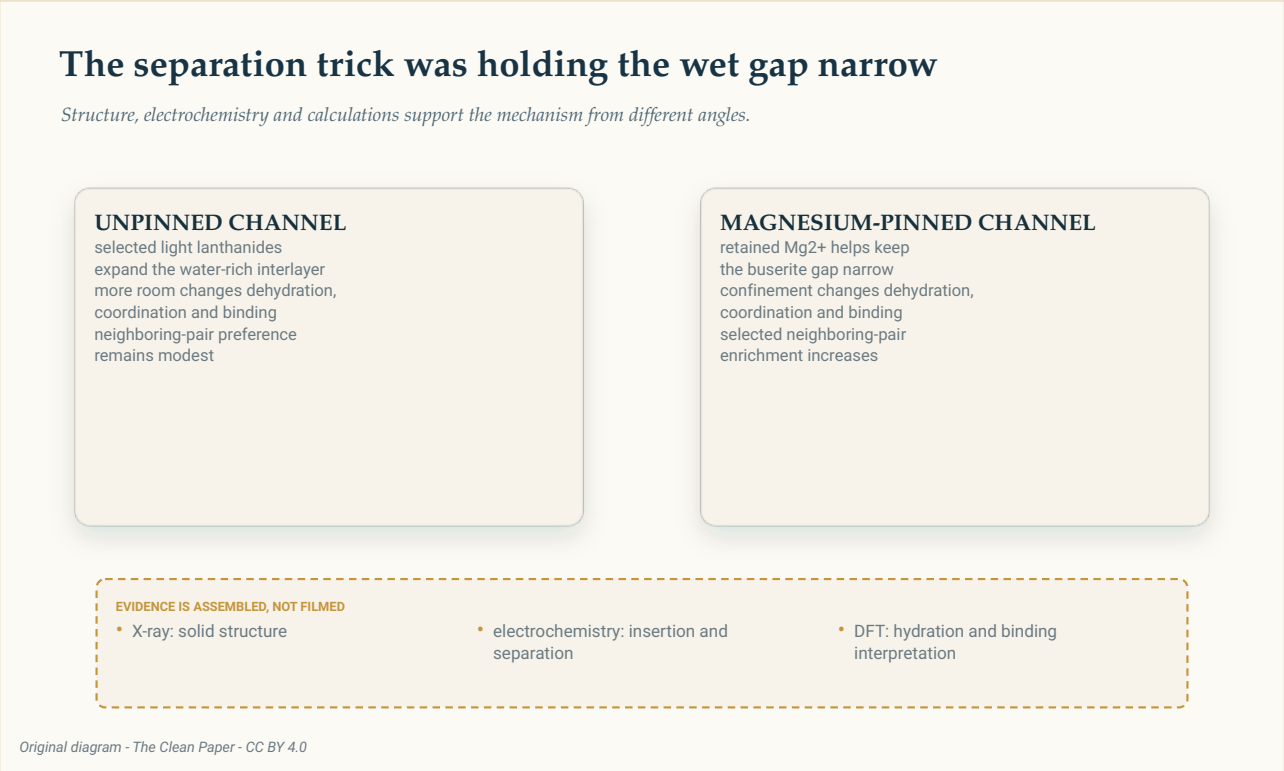
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Učvršćivanje mineralnog kanala ispunjenog vodom pomoglo je razdvojiti slične ione rijetkih zemalja

Ione rijetkih zemalja teško je razdvajati iz istog razloga zbog kojeg je braću i sestre teško razlikovati izdaleka: razlike postoje, ali su male.

Lantanidi stoje jedan do drugoga u periodnom sustavu i obično tvore ione istoga naboja. Njihove se veličine kroz niz postupno mijenjaju, dok kemijsko ponašanje ostaje slično. Industrijsko pročišćavanje zato se oslanja na mnoge ponovljene korake razdvajanja.

Nova laboratorijska studija pristupila je problemu preko prostornog ograničenja. Istraživači su koristili naslagane plohe manganova oksida s vodom ispunjenim razmakom između njih. Ion rijetke zemlje tom se razmaku približava obavijen molekulama vode. Bez potpore, plohe se mogu razmaknuti kako bi ga primile. Ioni magnezija djelovali su poput potpornja: dok su ostajali između ploha, pomagali su održavati uzak razmak. Različiti ioni rijetkih zemalja tada su morali platiti različitu energetsku cijenu da odbace dio vode, uđu u kanal i vežu se za atome kisika u krutini.



Neučvršćeni i magnezijem učvršćeni kanali mehanistička su tumačenja potkrijepljena strukturom, elektrokemijom i izračunima. Nijedan pojedinačni pokus nije promatrao cijeli molekularni slijed.

The Clean Paper CC BY 4.0

Za jedan ispitani par, lantan i neodim, ovo je **učvršćivanje** povisilo faktor obogaćenja s 1,6 na **5,4**. Za lantan i prazeodim porastao je s 1,5 na **4,2**. Faktor obogaćenja uspoređuje omjer dvaju iona nakon razdvajanja s njihovim omjerom prije razdvajanja. Vrijednost 1 značila bi da nema preferencije; 5,4 znači da je uhvaćeni materijal favorizirao neodim u odnosu na lantan 5,4 puta snažnije nego početna

smjesa.

To su značajni laboratorijski rezultati za konkretne parove. Nisu dokaz da se sada svaka rijetka zemlja može čisto razdvojiti, da je demonstriran protočni proces ili da se ekstrakcija otapalima može zamijeniti.

Najjača ideja rada manja je od rafinerije: spriječiti otvaranje mokrog mineralnog razmaka.

Ion u vodi veći je od golog atoma

Elementi rijetkih zemalja uključuju lantanide te skandij i itrij. Studija je ispitala dvanaest pozitivno nabijenih lantanidnih iona od lantana do iterbija. Cerij je izostavljen jer lako mijenja oksidacijsko stanje, a radioaktivni prometij također je izostavljen.

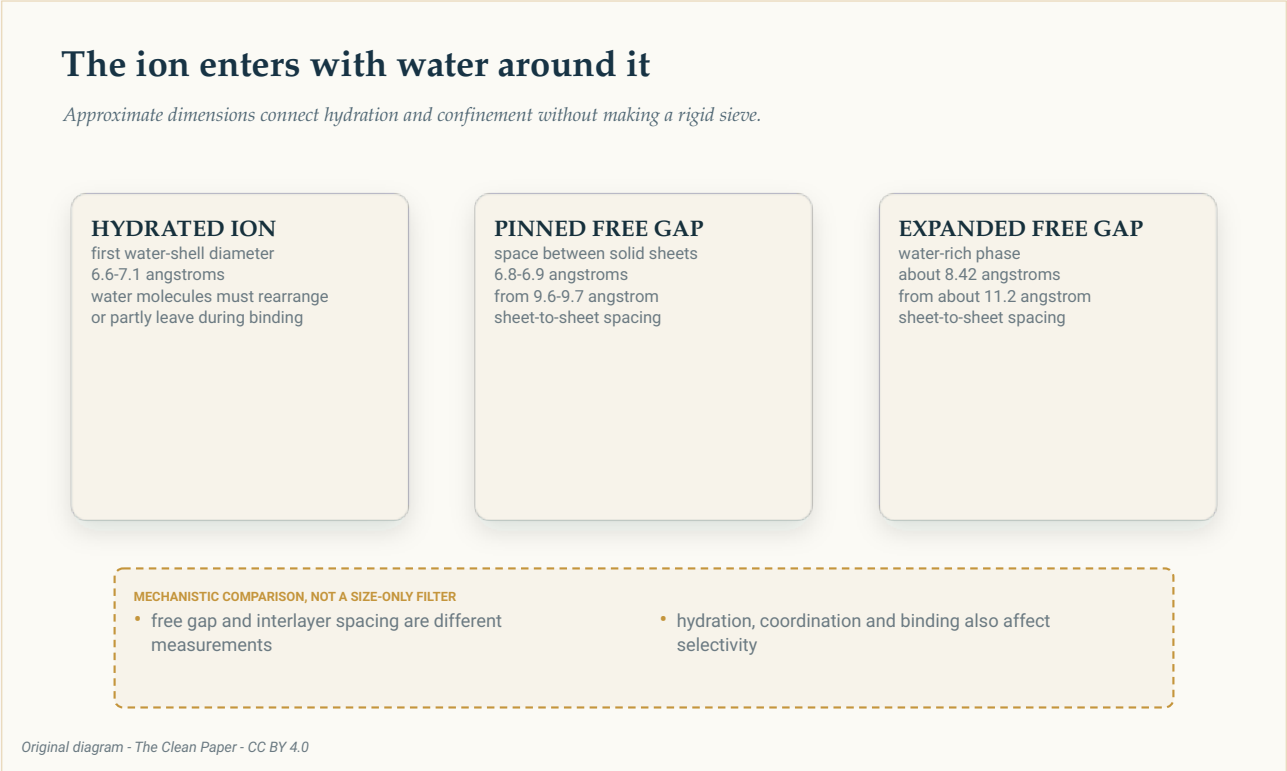
U vodi ion ne putuje sam. Molekule vode raspoređuju se oko njegova naboja i tvore **hidratacijsku ovojnicu**. Da bi ušao u uzak kanal i vezao se za krutinu, ion možda mora prerasporediti ili odbaciti dio tog sloja vode. Energetska cijena ovisi i o ionu i o njegovu okolišu.

Dimenzije se mjere u **angstromima (Å)**. Jedan angstrom iznosi jednu desetmilijardinku metra (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Prve hidratacijske ovojnice ispitanih lantanida navedene su kao otprilike **6,6 do 7,1 Å** u promjeru.

Istraživači su koristili hidratizirani slojeviti manganov oksid zvan buserit. Njegove naslagane plohe bile su međusobno udaljene oko **9,6 do 9,7 angstroma**, mjereno od jednog ponavljajućeg položaja plohe do sljedećeg. No sama ploha zauzima prostor. Slobodan vodom ispunjeni razmak dostupan između ploha iznosio je samo oko **6,8 do 6,9 angstroma**.

Ta razlika je važna. Međuslojni razmak od 9,7 angstroma nije otvoreni kanal širok 9,7 angstroma.

Neki lakši lantanidi uzrokovali su širenje strukture u fazu bogatiju vodom. Tada je razmak ploha bio oko **11,2 angstroma**, a procijenjeni slobodni razmak oko **8,42 angstroma**. Uža srodna struktura, birnesit, imala je slobodni razmak oko **4,42 angstroma**.



Uspoređuju se približni promjer hidratacijske ovojnice i slobodni vodom ispunjeni razmak, a ne goli ion i puni razmak od plohe do plohe. Veličina je dio mehanizma, a ne cijelo objašnjenje.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineral se može prilagoditi ionu

Bez učvršćivanja magnezijem kanal nije kruto sito: njegove se naslagane plohe mogu pomicati. U pokusima su lakši ioni lantana, prazeodima i neodima uzrokovali da materijal primi više vode i šire se otvori. Teži ioni, od europija do iterbija, uglavnom su ostavljali uži kanal netaknutim. Samarij se nalazio između ta dva odziva.

Rad prvi odziv naziva **Skupina I**, a drugi **Skupina II**. To su oznake načina na koji su ioni naveli baš ovaj materijal da reagira, a ne brojevi skupina u periodnom sustavu. Granica se može promijeniti i pod drugim eksperimentalnim uvjetima.

Ta strukturna razlika pomogla je kod parova iz različitih skupina. U izravnoj ionskoj izmjeni prijavljeni faktor obogaćenja bio je **7,8** za lantan prema disproziju, **5,7** za prazeodim prema disproziju, **4,5** za neodim prema disproziju i **2,6** za neodim prema europiju.

Većina susjednih parova bila je mnogo teža, s faktorima obogaćenja blizu 1,1. Faktor blizu 1 znači malu preferenciju. Materijal je lakše razlikovao dva iona kada su favorizirala različite strukture kanala nego kada su se nalazila blizu jedan drugome unutar iste skupine odziva.

Magnezij učvršćuje kanal

Istraživači su zatim primijenili **elektrokemijsku interkalaciju**: električnu reakciju koja umeće ione između slojeva krutine. Ioni magnezija ostajali su u kanalu dok su ulazili ioni rijetkih zemalja. Zadržani magnezij pomagao je spriječiti širenje razmaka buserita.

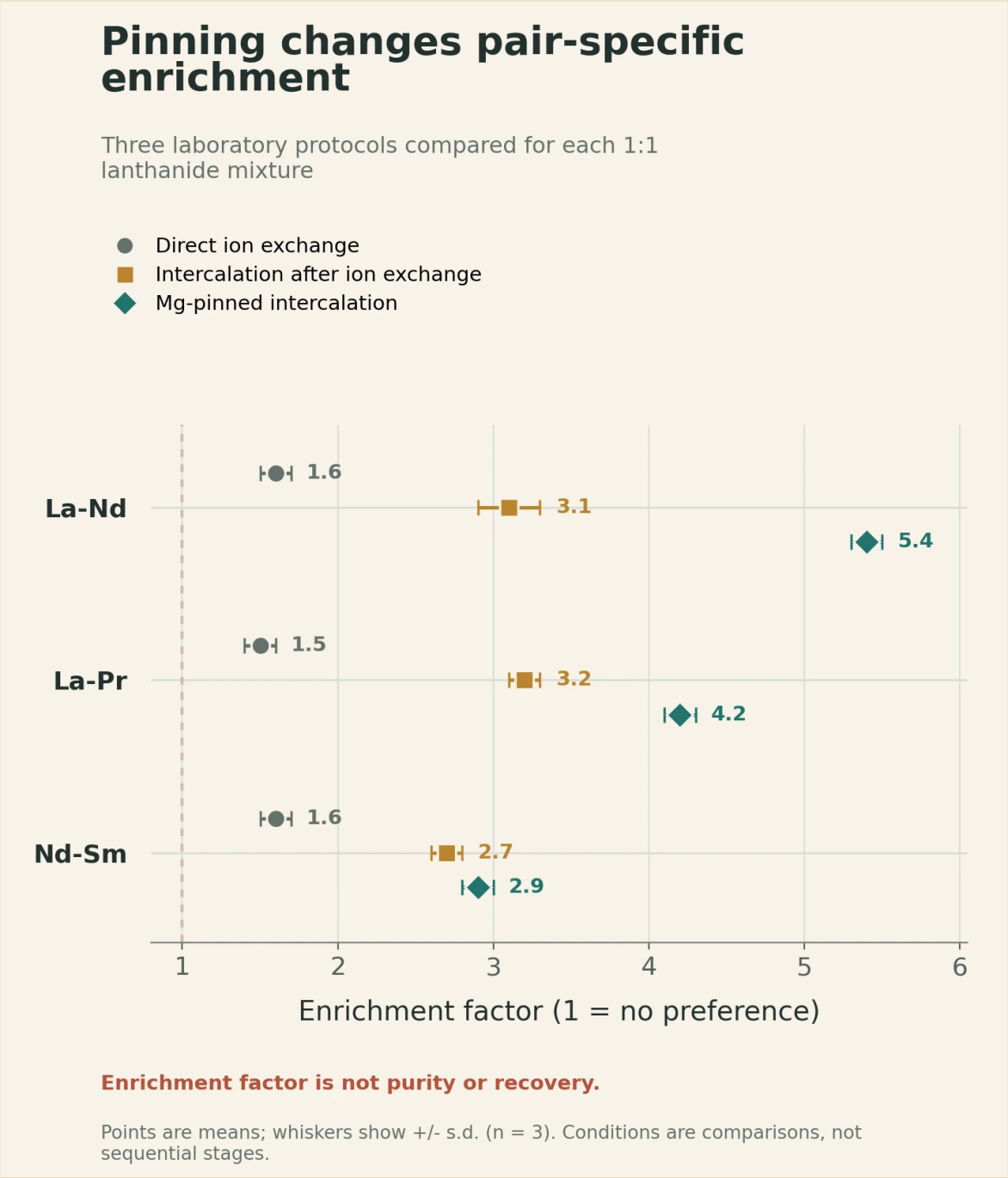
Unutar tog užeg mokrog razmaka dolazni hidratizirani ion ima manje mjesta. Predloženi mehanizam kombinira ograničenje prostora, djelomičnu dehidraciju, koordinaciju i vezanje. **Koordinacija** označava obližnje atome, često kisik, koji neposredno okružuju ion i stupaju s njim u interakciju.

Dokazi dolaze iz nekoliko vrsta rada. Rendgenska mjerenja pratila su strukturu krutine. Elektrokemijski pokusi mjerili su umetanje i razdvajanje. **Teorija funkcionala gustoće**, kvantnomehanički izračun, uspoređivala je strukture, hidrataciju i vezanje. Izračuni pomažu protumačiti mehanizam; nisu izravna snimka jednog iona koji prolazi kanalom.

Mehanizam također nije jednostavno „manji ioni prolaze, veći se zaustavljaju". Vodena ovojnica, odziv slojeva, cijena dehidracije i način na koji se ion koordinira s krutinom svi pridonose rezultatu.

Učvršćivanje je poboljšalo odabrane susjedne parove

Najveća istaknuta promjena bila je za lantan i neodim: obogaćenje je poraslo s **1,6 +/- 0,1** bez učvršćivanja na **5,4 +/- 0,1** uz učvršćivanje magnezijem. Lantan prema prazeodimu porastao je s **1,5 +/- 0,1** na **4,2 +/- 0,1**. Neodim prema samariju porastao je s **1,6 +/- 0,1** na **2,9 +/- 0,1**.



Svaki redak uspoređuje tri zasebna laboratorijska protokola, a ne uzastopne faze jednog procesa. Faktor 1 znači da nema preferencije; veće vrijednosti označavaju snažnije obogaćenje specifično za par. Točke prikazuju srednje vrijednosti, a brkovi +/- standardnu devijaciju (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Pri pH 2 vrijednost za lantan-neodim bila je **5,6 +/- 0,2**. Povećanje električne brzine pet puta, s 0,1C na 0,5C, snizilo ju je s **5,4 +/- 0,1** na **4,3 +/- 0,4**. C-stopa uspoređuje primijenjenu električnu struju s kapacitetom materijala. Veća stopa ionima i krutini ostavlja manje vremena za odgovor.

Nijedna pojedinačna vrijednost ne opisuje materijal univerzalno. Obogaćenje ovisi o paru, strukturi krutine, kiselosti i brzini rada.

Rad je materijal također izložio velikom suvišku iona koji nisu rijetke zemlje. Početne smjese sadržavale su jedan ion rijetke zemlje na svakih 1.000 konkurentskih iona. Prijavljene vrijednosti selektivnosti bile su oko **1.200** prema natriju, **6.500** prema kalciju i **1.700** prema magneziju.

To je koristan dokaz da u tim laboratorijskim uvjetima uobičajeni ioni ne nadvladaju automatski razdvajanje. Nije riječ o testu potpune tekućine dobivene iz rude sa svim njezinim metalima, kiselošću i onečišćenjima.

Obogaćenje, faktor razdvajanja, čistoća, osiromašenje i povrat različiti su rezultati

U radu se pojavljuje nekoliko mjera učinka i ne mogu se međusobno zamjenjivati.

Faktor obogaćenja uspoređuje omjer dvaju iona nakon razdvajanja s njihovim omjerom prije razdvajanja. Vrijednost 5,4 znači da je uhvaćeni materijal favorizirao jednog člana tog para 5,4 puta snažnije nego početna smjesa.

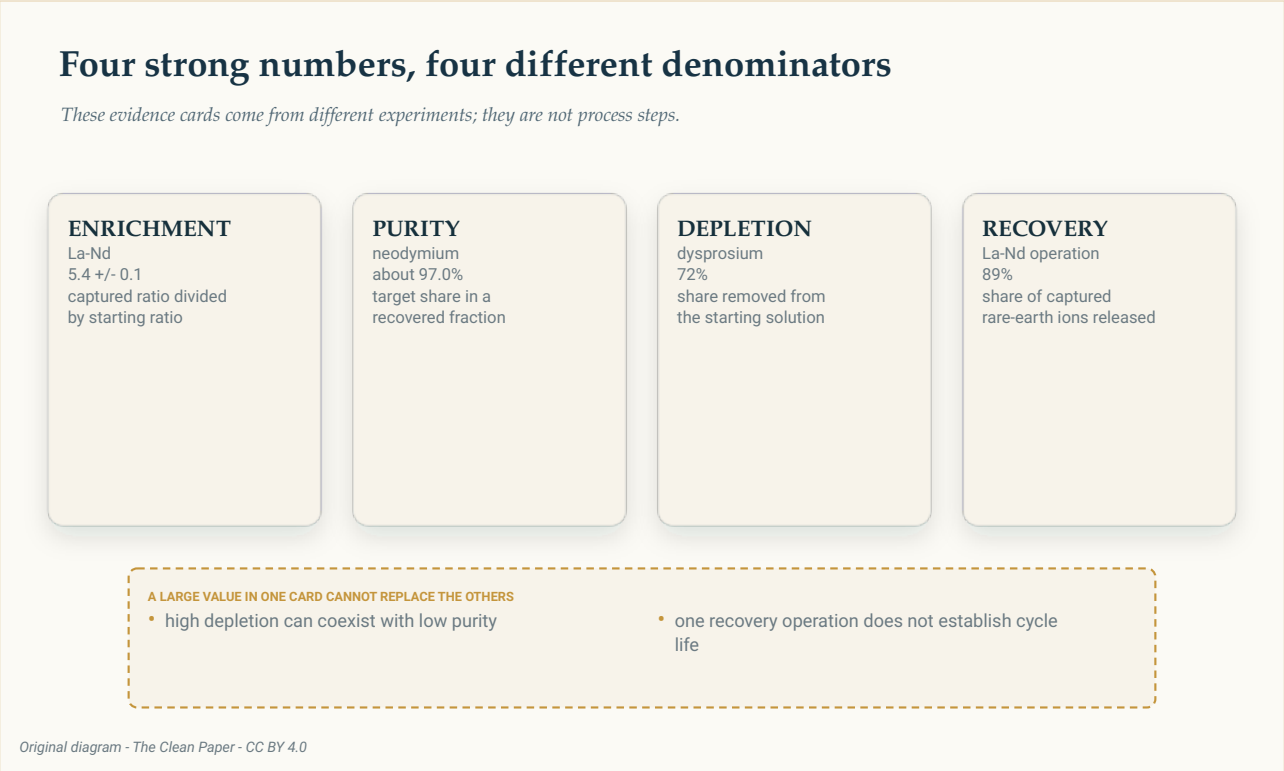
Faktor razdvajanja uzima u obzir i ono što ostaje u tekućini: uspoređuje uhvaćenu količinu svakog iona s njegovom neuhvaćenom količinom, a zatim uspoređuje te dvije bilance. Zato može rasti kako se uklanja više materijala čak i kada faktor obogaćenja slijedi drukčiji obrazac.

Čistoća je udio odabranog iona u izdvojenoj frakciji. Demonstracije u dvije faze dosegle su oko **97,0% čistoće neodima** i **92,3% čistoće disprozija** na njihovim navedenim putovima.

Osiromašenje je udio uklonjen iz početne otopine. Osam uzastopnih dodataka po 10 miligrama praha uklonilo je **72% disprozija** u testu neodim-disprozij i dalo akumulirani faktor razdvajanja 10,8.

Povrat pita koliko se uhvaćenog iona kasnije može osloboditi. Obrnuta ionska izmjena vratila je **80%** u jednom postupku neodim-disprozij. Elektrokemijsko uklanjanje vratilo je **89%** u postupku lantan-neodim.

Povrat pokazuje reverzibilnost. Ne utvrđuje koliko se puta elektroda može ponovno upotrijebiti uz očuvanu učinkovitost.



Četiri prijavljene metrike koriste različite nazivnike i potječu iz različitih pokusa. To su kartice dokaza, a ne uzastopne faze jednog procesa.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Kako dvije impresivne postotne vrijednosti mogu značiti različite stvari?**
>
> Pretpostavimo da postupak ukloni 90% jednog iona iz početne tekućine. To je veliko osiromašenje. Ako s njime prijeđe i mnogo neželjenih iona, izdvojeni materijal i dalje može imati nisku čistoću. Obrnuto, vrlo čista mala frakcija može značiti slab povrat ako je većina ciljnog iona ostala u otopini. Procjena procesa treba sve te bilance, a ne najveći broj.

Demonstrirani uređaj još je uvijek pokus u laboratorijskoj čaši

Elektrokemijski pokusi usmjereni na mjerilo započinjali su s **5 mililitara** otopine koja je sadržavala 25 milimola po litri svakog iona. Elektrode su nosile približno **25 do 40 miligrama** aktivnog materijala.

Jedna elektroda uklonila je oko 40% neodima. Tri elektrode korištene u nizu dosegle su oko **90% osiromašenja** i akumulirani faktor razdvajanja **16,6 +/- 0,4**. Ovisno o radnoj stopi, reakcije su trajale od **200 minuta do 13 sati**.

Te dimenzije i vremena pripadaju glavnoj priči jer određuju što je stvarno demonstrirano.

Dodatni materijal rada također prepoznaje ograničenje prijenosa mase. Za cilj u čaši s višom koncentracijom procijenjeno je da bi za 50% ukupnog osiromašenja bila potrebna **elektroda od 266 miligrama**, odnosno **532 miligrama aktivnog materijala po kvadratnom centimetru**. Pakiranje tolikog materijala na malu elektrodu otežalo bi otopljenim ionima pristup cijeloj količini. Autori su zato za pokus u čaši prešli na razrijeđeniju otopinu.

Hipotetska protočna ćelija pojavljuje se samo kao projekcija. Za pretpostavljenu ćeliju od 1,25 mililitara s elektrodom 5 puta 5 centimetara dodatak procjenjuje oko **20 minuta pri 1C** ili **40 minuta pri 0,5C** za približno 90% osiromašenja. Takav pokus s protočnom ćelijom nije prijavljen.

Ljestvica završava granicom: postoje dokazi iz binarnih i višefaznih laboratorijskih pokusa, dok vrijeme u protoku i okolišna učinkovitost ostaju projekcije ili rezultati scenarija, a ne demonstracija na razini postrojenja.

The Clean Paper CC BY 4.0

Okolišna usporedba scenarij je, a ne rezultat iz postrojenja

Dopunska procjena životnog ciklusa uspoređuje korake razdvajanja koji završavaju oksidima rijetkih zemalja i navodi ulaze po **1 kilogramu neodimova oksida**.

Ne uključuje rudarenje, prethodnu obradu rude ni potpun komercijalni lanac rafiniranja. Laboratorijski proces predstavljen je pretpostavkama sastavljenima iz više izvora. Životni vijek elektroda od **10, 20 i 100 ciklusa** scenarijske su i osjetljivostne vrijednosti, a ne trajnost izmjerena u ovoj studiji. Model pretpostavlja da se otopina za povrat magnezija može ponovno koristiti dok joj se koncentracija ne promijeni za 10%, pretpostavlja **95% recikliranja vode** i uključuje kalcinaciju na 450-600 stupnjeva

Celzija tijekom dva sata iako kalcinacija ovdje nije eksperimentalno demonstrirana.

Procjena životnog ciklusa obračunava okolišna opterećenja unutar određene granice sustava. Odgovor je širok samo koliko i ta granica i pouzdan koliko i inventar te pretpostavke o mjerilu.

Analiza može pokazati gdje su važni energija, materijali i ponovna uporaba. Ne može dokazati da bi komercijalna verzija imala manji utjecaj na okoliš od industrijske ekstrakcije otapalima.

Mehanizam, platforma i dug inženjerski put

Rad pokazuje da se razmak i kemijsko okruženje hidratizirane slojevite krutine mogu namjerno kontrolirati kako bi se poboljšala odabrana razdvajanja lantanida. Učvršćivanje magnezijem učinilo je više od dodavanja još jednog kemijskog veznog mjesta: ograničilo je strukturu kroz koju su se morali kretati ioni obavijeni vodom.

Taj rezultat otvara praktična pitanja. Može li učinkovitost opstati u stvarnim smjesama dobivenima iz rude? Mogu li se elektrode proizvesti s uporabljivim masenim opterećenjem? Koliko je manganov oksid stabilan kroz mnogo ciklusa umetanja i oslobađanja? Može li kontinuirana ćelija održavati selektivnost, protok i ravnotežu vode? Kako izgleda okolišna usporedba s izmjerenim inventarima na pilot-mjerilu?

Pokus na ta pitanja ne odgovara. Čini ih konkretnijima.

Postignuće nije dovršena rafinerija rijetkih zemalja. To je dokaz da nekoliko angstroma kontroliranog prostora ispunjenog vodom može promijeniti teško razdvajanje.

Sažetak bez uljepšavanja

Istraživači su koristili hidratizirani slojeviti manganov oksid za razdvajanje odabranih parova lantanidnih iona u vodi. Slobodni razmak materijala bio je oko 6,8-6,9 angstroma, blizu prijavljenom promjeru prvih hidratacijskih ovojnica iona od 6,6-7,1 angstroma. Zadržani magnezij pomagao je učvrstiti kanal i poboljšao obogaćenje specifično za par, uključujući lantan-neodim s 1,6 na 5,4 i lantan-prazeodim s 1,5 na 4,2. Studija je također prikazala testove s velikim suviškom drugih iona, višefaznu čistoću, uzastopno osiromašenje i postupke povrata. Demonstrirano mjerilo ostalo je na pokusima u čaši s 5 mililitara i 25-40 miligrama aktivnog materijala te vremenima reakcije od 200 minuta do 13 sati. Vrijeme u protočnoj ćeliji bilo je projicirano, ponovna uporaba kroz mnogo ciklusa nije ispitana, a usporedba životnog ciklusa ovisila je o laboratorijskim pretpostavkama. Rad podupire mehanizam ograničenja i laboratorijsku platformu, a ne industrijsku zamjenu za ekstrakciju otapalima.

Provjera bez okolišanja

Što rad pokazuje: Održavanje hidratiziranog razmaka u manganovu oksidu blizu 6,8-6,9 angstroma uz zadržani magnezij promijenilo je razdvajanje odabranih parova lantanida. Strukturna mjerenja, elektrokemija i izračuni podupiru mehanizam koji uključuje ograničenje prostora, dehidraciju, koordinaciju i vezanje.

Što je dalo najbolje rezultate: Pod navedenim uvjetima obogaćenje lantan-neodim dosegnulo je 5,4 +/- 0,1, a lantan-prazeodim 4,2 +/- 0,1. Vrijednosti drugih parova razlikovale su se. Zasebni pokusi prijavili su čistoću, osiromašenje i povrat, metrike s različitim nazivnicima.

Što rad ne pokazuje: Univerzalni separator za sve rijetke zemlje; rad na potpunom toku iz rude; demonstriranu kontinuiranu protočnu ćeliju; elektrode trajne kroz mnogo ciklusa; zamjenu za ekstrakciju otapalima; ili dokazanu komercijalnu okolišnu nadmoć.

Glavna ograničenja mjerila: Demonstrirani testovi koristili su 5 mililitara otopine, približno 25-40 miligrama aktivnog materijala i trajali od 200 minuta do 13 sati. Cilj s višom koncentracijom implicirao je problem opterećenja od 532 miligrama po kvadratnom centimetru. Vremena protoka bila su ekstrapolirana. Životni vijek elektroda i glavni ulazi recikliranja u procjeni životnog ciklusa bili su pretpostavke.

Koliko povjerenja treba imati opći čitatelj? Visoko povjerenje u prijavljena laboratorijska mjerenja za navedene parove i uvjete. Umjereno povjerenje u predloženo molekularno tumačenje jer kombinira izravne strukturne i elektrokemijske podatke s izračunima. Nisko povjerenje da trenutačni podaci predviđaju industrijski protok, trajnost ili okolišnu učinkovitost.

Izvori

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