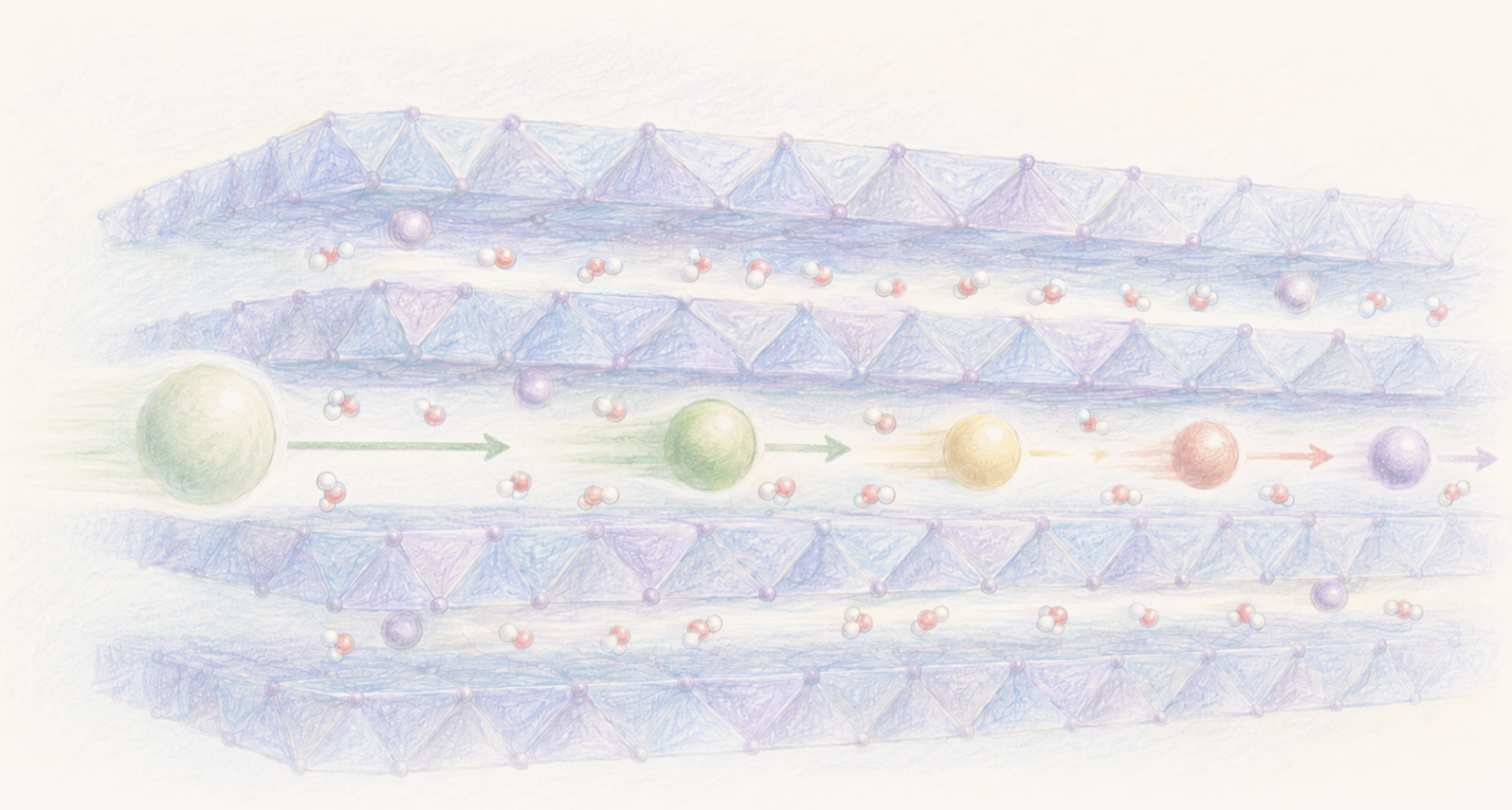


The Clean Paper

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

Utrditev z vodo napolnjenega mineralnega kanala je pomagala ločiti podobne ione redkih zemelj

Magnezij je ohranjal hidratirano režo manganovega oksida blizu širine vodne ovojnice lantanidnega iona in v laboratorijskih preizkusih izboljšal obogatitev izbranih parov. Prikazano delo je uporabljalo mililitre raztopine in miligrame materiala; pretočno delovanje, dolga življenjska doba skozi cikle in komercialna okoljska učinkovitost ostajajo 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

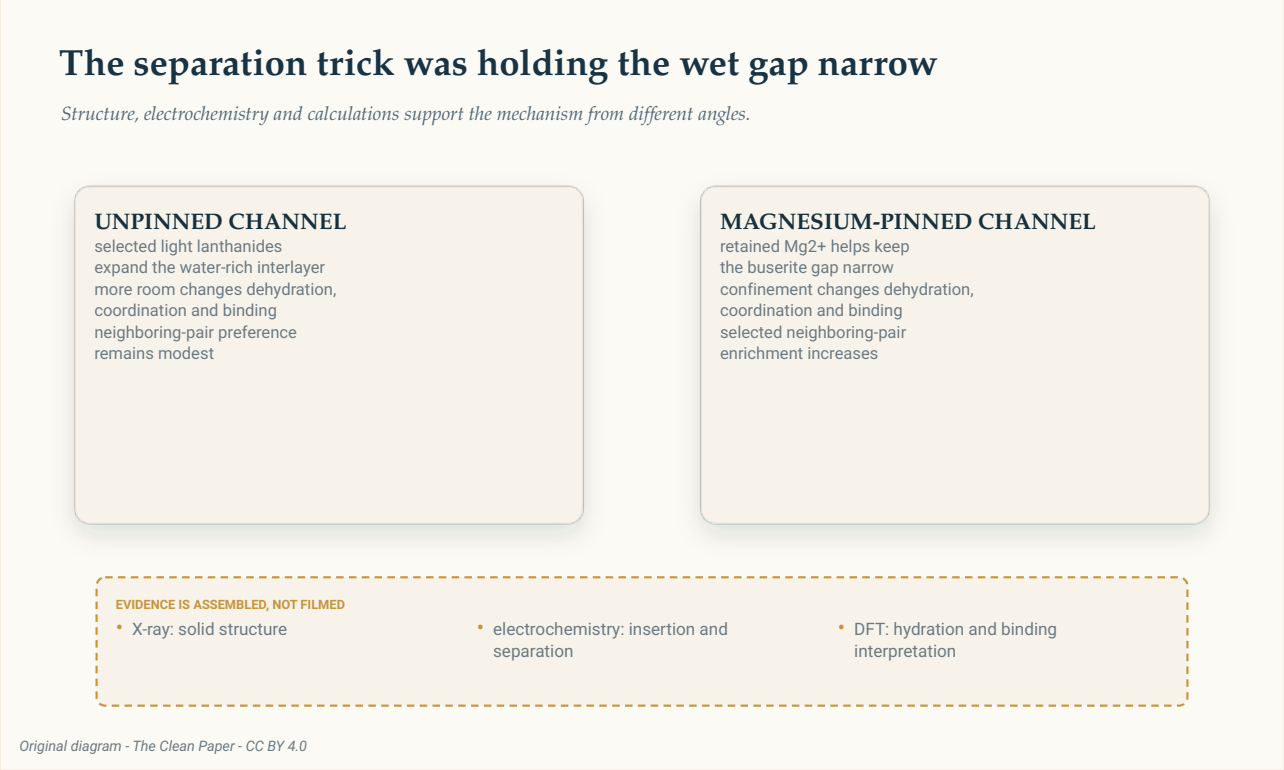
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Utrditev z vodo napolnjenega mineralnega kanala je pomagala ločiti podobne ione redkih zemelj

Ione redkih zemelj je težko ločiti iz istega razloga, zaradi katerega je sorojence od daleč težko razlikovati: razlike so resnične, vendar majhne.

Lantanidi v periodnem sistemu stojijo drug ob drugem in navadno tvorijo ione z enakim nabojem. Njihova velikost se vzdolž vrste postopoma spreminja, kemično vedenje pa ostaja podobno. Industrijsko rafiniranje zato temelji na številnih ponovljenih korakih ločevanja.

Nova laboratorijska študija se je problema lotila z omejevanjem prostora. Raziskovalci so uporabili zložene plasti manganovega oksida z vodo napolnjeno režo med njimi. Ion redke zemlje se tej reži približa obdan z molekulami vode. Brez opore se lahko plasti razmaknejo, da ga sprejmejo. Magnezijevi ioni so delovali kot opora: ko so ostali med plastmi, so pomagali ohranjati režo ozko. Različni ioni redkih zemelj so zato plačali različne energijske cene za odstranitev dela vode, vstop v kanal in vezavo na kisikove atome v trdnini.



Neutrjeni in z magnezijem utrjeni kanali so mehanistične razlage, ki jih podpirajo strukturne meritve, elektrokemija in izračuni. Noben posamezen poskus ni neposredno opazoval celotnega molekularnega zaporedja.

The Clean Paper CC BY 4.0

Pri enem preizkušenem paru, lantanu in neodimu, je ta **utrditev** povečala faktor obogatitve z 1,6 na **5,4**. Pri lantanu in prazeodimu se je povečal z 1,5 na **4,2**. Faktor obogatitve primerja razmerje med obema ionoma po ločevanju z njunim razmerjem pred njim. Vrednost 1 bi pomenila, da ni nobene

preference; 5,4 pomeni, da je ujeti material dajal neodimu prednost pred lantanom 5,4-krat močneje kot začetna zmes.

To so pomembni laboratorijski rezultati za določene pare. Niso dokaz, da je zdaj mogoče čisto ločiti vsako redko zemljo, da je bil prikazan pretočni proces ali da je mogoče nadomestiti ekstrakcijo s topili.

Najmočnejša zamisel članka je manjša od rafinerije: preprečiti, da bi se mokra mineralna reža odprla.

Ion v vodi je večji od golega atoma

Redke zemlje vključujejo lantanide ter skandij in itrij. Študija je preizkusila dvanajst pozitivno nabitih lantanidnih ionov od lantana do iterbija. Cerij so izključili, ker zlahka spreminja oksidacijsko stanje, radioaktivni prometij pa zaradi radioaktivnosti.

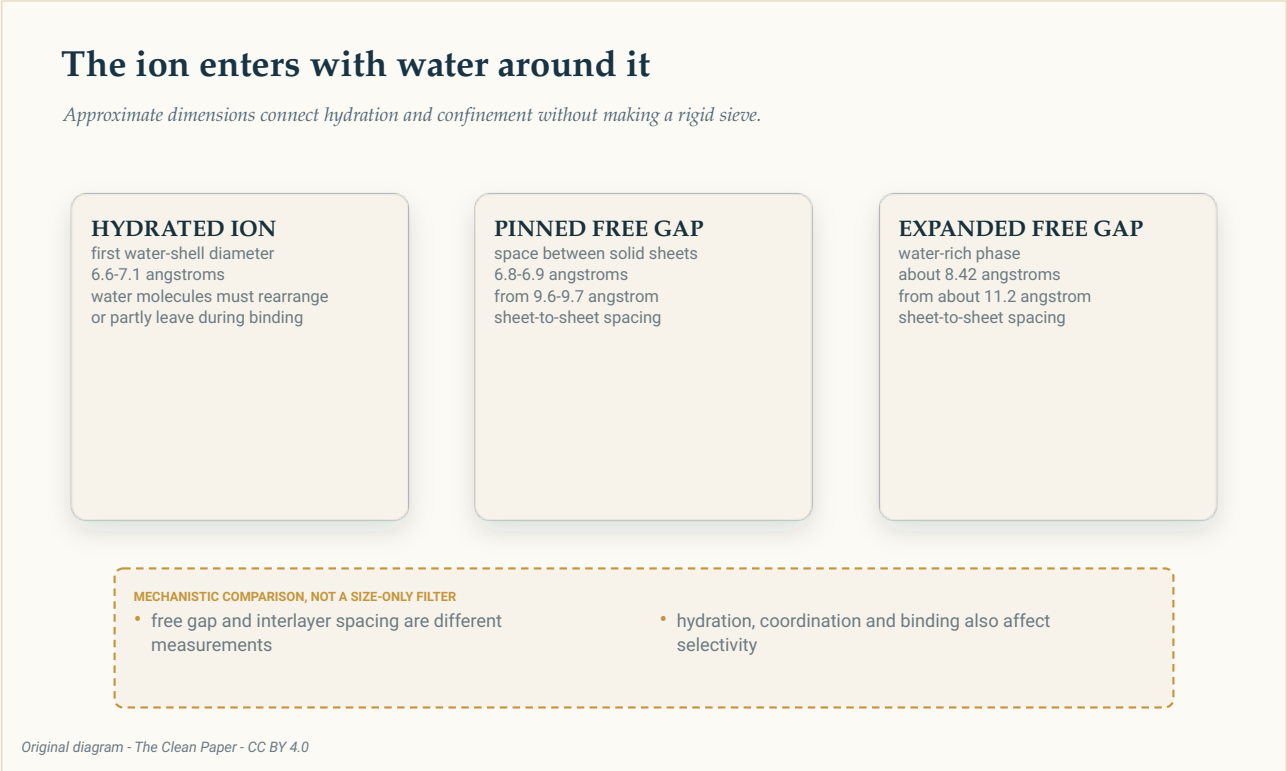
V vodi ion ne potuje sam. Molekule vode se razporedijo okoli njegovega naboja in tvorijo **hidratacijsko ovojnico**. Da bi ion vstopil v ozek kanal in se vezal na trdnino, mora morda prerazporediti ali izgubiti del te plasti vode. Energijska cena je odvisna tako od iona kot od njegovega okolja.

Mere so podane v **ångströmih (Å)**. En ångström je desetmilijardinka metra (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Za prve hidratacijske ovojnice preizkušenih lantanidov so navedli približen premer **6,6 do 7,1 Å**.

Raziskovalci so uporabili hidratirani plastnati manganov oksid, imenovan buserit. Njegove zložene plasti so bile med ponavljajočimi se položaji plasti oddaljene približno **9,6 do 9,7 ångströma**. Toda tudi sama plast zavzema prostor. Prosta, z vodo napolnjena reža med plastmi je bila široka le približno **6,8 do 6,9 ångströma**.

Ta razlika je pomembna. Medplastna razdalja 9,7 ångströma ni isto kot 9,7 ångströma širok odprt kanal.

Nekateri lažji lantanidi so povzročili širjenje strukture v fazo z več vode. Tam je bila razdalja med plastmi približno **11,2 ångströma**, ocenjena prosta reža pa približno **8,42 ångströma**. Ožja sorodna struktura, birnesit, je imela prosto režo okoli **4,42 ångströma**.



Primerjava je med približnim premerom hidratacijske ovojnice in prosto, z vodo napolnjeno režo, ne med golim ionom in celotno razdaljo med plastmi. Velikost je del mehanizma, ne njegova celotna razlaga.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineral se lahko prilagodi ionu

Brez magnezijeve utrditve kanal ni togo sito: njegove zložene plasti se lahko premikajo. V poskusih so lažji ioni lantana, prazeodima in neodima povzročili, da je material sprejel več vode in se bolj odprl. Težji ioni od evropija do iterbija so praviloma ohranili ožji kanal. Samarij je bil med tema odzivoma.

Članek prvi odziv imenuje **skupina I**, drugega pa **skupina II**. To so oznake za način, kako so ioni povzročili odziv tega konkretnega materiala, ne številke skupin v periodnem sistemu. Tudi meja se lahko v drugih eksperimentalnih pogojih spremeni.

Ta strukturna razlika je pomagala pri parih iz različnih skupin. Pri neposredni ionski izmenjavi je bil navedeni faktor obogatitve **7,8** za lantan proti disproziju, **5,7** za prazeodim proti disproziju, **4,5** za neodim proti disproziju in **2,6** za neodim proti evropiju.

Večina sosednjih parov je bila precej težja, s faktorji obogatitve blizu 1,1. Faktor blizu 1 pomeni malo preference. Material je lažje razlikoval med ionoma, kadar sta dajala prednost različnima strukturama kanala, kot kadar sta bila blizu skupaj v isti skupini odziva.

Magnezij utrdi kanal

Raziskovalci so nato uporabili **elektrokemično interkalacijo**: električno reakcijo, ki vstavi ione med plasti trdnine. Magnezijevi ioni so ostali v kanalu, medtem ko so vanj vstopali ioni redkih zemelj. Zadržani magnezij je pomagal preprečevati širjenje razmika v buseritu.

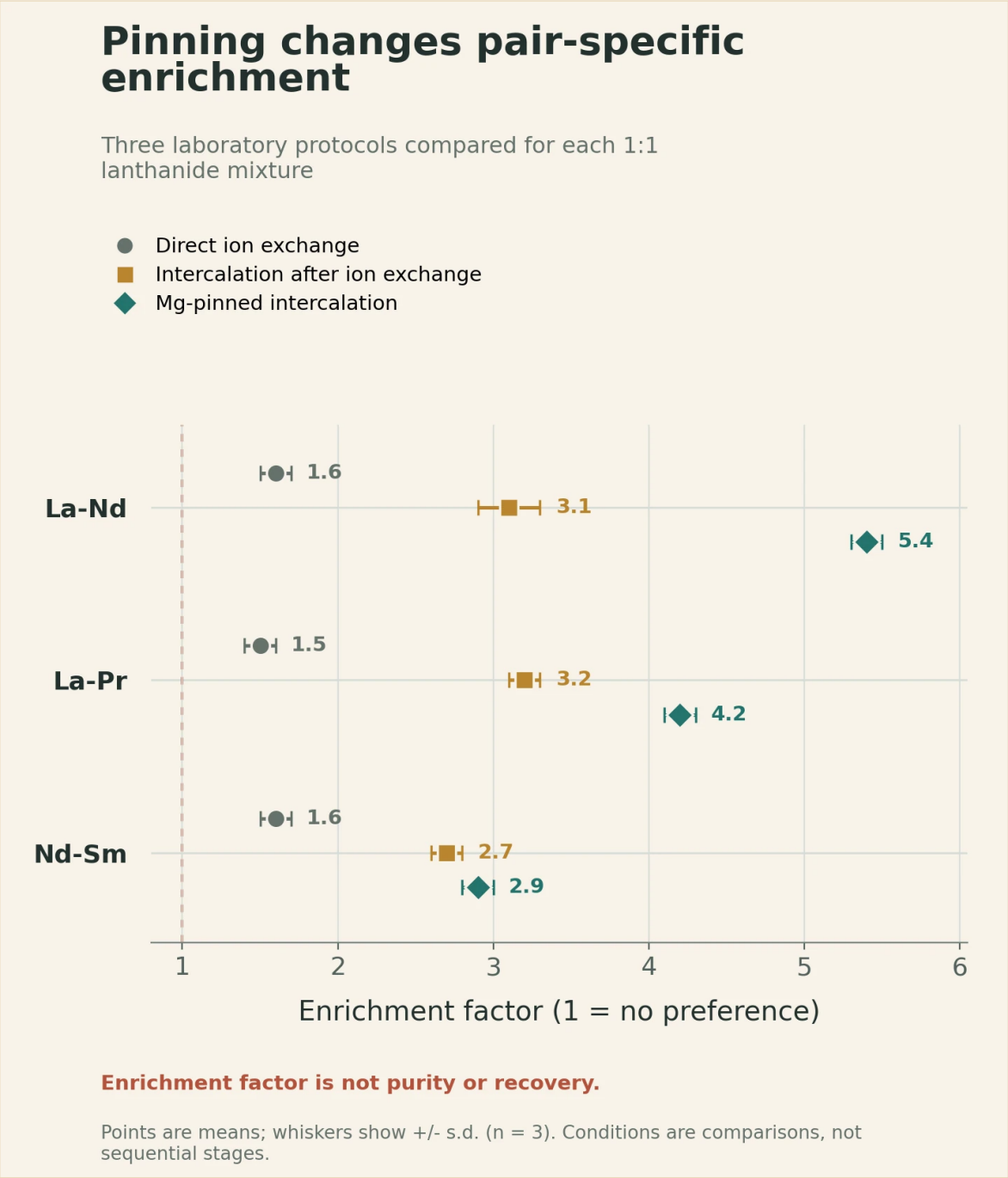
V tej ožji mokri reži ima prihajajoči hidratirani ion manj prostora. Predlagani mehanizem združuje prostorsko omejitev, delno dehidracijo, koordinacijo in vezavo. **Koordinacija** pomeni bližnje atome, pogosto kisikove, ki ion neposredno obdajajo in z njim sodelujejo.

Dokazi prihajajo iz več vrst dela. Rentgenske meritve so spremljale strukturo trdnine. Elektrokemični poskusi so merili vstavljanje in ločevanje. **Teorija gostotnega funkcionala**, kvantnomehanski izračun, je primerjala strukture, hidratacijo in vezavo. Izračuni pomagajo razlagati mehanizem; niso neposreden film enega iona, ki se premika skozi kanal.

Mehanizem tudi ni preprosto »manjši ioni preidejo, večji se ustavijo«. Prispevajo vodna ovojnica, odziv plasti, energijska cena dehidracije in način koordinacije iona s trdnino.

Utrditev je izboljšala izbrane sosednje pare

Največja poudarjena sprememba je bila pri lantanu in neodimu: obogatitev se je povečala z **1,6 +/- 0,1** brez utrditve na **5,4 +/- 0,1** z magnezijevo utrditvijo. Lantan proti prazeodimu se je povečal z **1,5 +/- 0,1** na **4,2 +/- 0,1**. Neodim proti samariju se je povečal z **1,6 +/- 0,1** na **2,9 +/- 0,1**.



Vsaka vrstica primerja tri ločene laboratorijske protokole, ne zaporednih stopenj enega procesa. Faktor 1 pomeni brez preference; višje vrednosti pomenijo močnejšo obogatitev za določen par. Točke prikazujejo povprečja, brki pa +/- standardni odklon (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Pri pH 2 je vrednost za lantan-neodim znašala **5,6 +/- 0,2**. Petkratno zvišanje električne hitrosti, z 0,1C na 0,5C, jo je znižalo s **5,4 +/- 0,1** na **4,3 +/- 0,4**. C-hitrost primerja uporabljeni električni tok z zmogljivostjo materiala. Višja hitrost ionom in trdnini pusti manj časa za odziv.

Nobena posamezna vrednost materiala ne opiše univerzalno. Obogatitev je odvisna od para, strukture trdnine, kislosti in delovne hitrosti.

Članek je material izpostavil tudi velikemu presežku ionov, ki niso redke zemlje. Začetne zmesi so vsebovale en ion redke zemlje na 1.000 konkurenčnih ionov. Navedene vrednosti selektivnosti so bile približno **1.200** proti natriju, **6.500** proti kalciju in **1.700** proti magneziju.

To je uporaben dokaz, da običajni ioni v teh laboratorijskih pogojih ločevanja ne preglasijo samodejno. Ni pa preizkus popolne tekočine iz predelave rude z vsemi njenimi kovinami, kislostjo in onesnaževali.

Obogatitev, ločitev, čistost, odstranitev in izkoristek so različni rezultati

V članku se pojavlja več mer zmogljivosti, ki jih ni mogoče uporabljati drugo namesto druge.

Faktor obogatitve primerja razmerje dveh ionov po ločevanju z njunim razmerjem pred ločevanjem. Vrednost 5,4 pomeni, da je ujeti material enemu članu para dajal 5,4-krat večjo prednost kot začetna zmes.

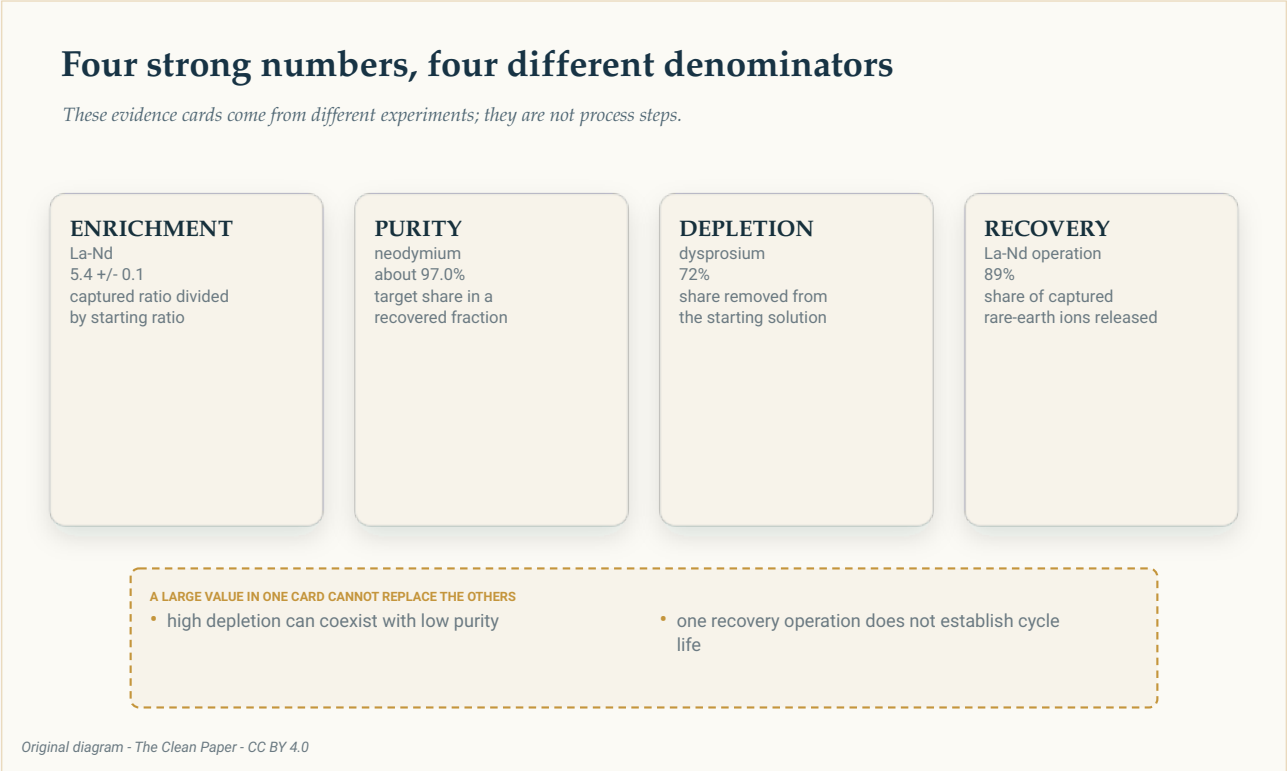
Faktor ločitve upošteva tudi to, kar ostane v tekočini: za vsak ion primerja ujeto količino z neujeto, nato pa primerja ti dve bilanci. Zato lahko narašča, ko odstranimo več materiala, tudi če faktor obogatitve sledi drugačnemu vzorcu.

Čistost je delež izbranega iona v pridobljeni frakciji. Dvostopenjski prikazi so na svojih določenih poteh dosegli približno **97,0-odstotno čistost neodima** in **92,3-odstotno čistost disprozija**.

Odstranitev je delež, odstranjen iz začetne raztopine. Osem zaporednih dodatkov po 10 miligramov praška je v preizkusu neodim-disprozij odstranilo **72 % disprozija** in dalo kumulativni faktor ločitve 10,8.

Izkoristek vpraša, koliko ujetega iona je mogoče pozneje sprostiti. Povratna ionska izmenjava je v eni operaciji neodim-disprozij povrnila **80 %**. Elektrokemična odstranitev je v operaciji lantan-neodim povrnila **89 %**.

Izkoristek kaže reverzibilnost. Ne pove, kolikokrat je mogoče elektrodo ponovno uporabiti ob ohranjanju zmogljivosti.



Štiri navedene metrike uporabljajo različne imenovalce in izhajajo iz različnih poskusov. To so kartice z dokazi, ne zaporedne stopnje enega procesa.

The Clean Paper CC BY 4.0

Zakaj lahko dva impresivna odstotka pomenita različni stvari?

Predpostavimo, da proces iz začetne tekočine odstrani 90 % enega iona. To je velika odstranitev. Če se z njim ujame veliko neželenih ionov, ima lahko pridobljeni material še vedno majhno čistost. Obratno lahko zelo čista majhna frakcija pomeni slab izkoristek, če je večina tarče ostala zadaj. Ocena procesa potrebuje vse te bilance, ne le največje številke.

Prikazana naprava je še vedno poskus v čaši

Elektrokemični preizkusi, usmerjeni proti povečanju merila, so se začeli s **5 mililitri** raztopine, ki je vsebovala 25 milimolov na liter vsakega iona. Elektrode so nosile približno **25 do 40 miligramov** aktivnega materiala.

Ena elektroda je odstranila približno 40 % neodima. Tri zaporedno uporabljene elektrode so dosegle približno **90-odstotno odstranitev** in kumulativni faktor ločitve **16,6 +/- 0,4**. Odvisno od delovne hitrosti so reakcije trajale od **200 minut do 13 ur**.

Te mere in časi sodijo v glavno zgodbo, ker določajo, kaj je bilo dejansko prikazano.

Dodatek opredeli tudi omejitev prenosa snovi. Za cilj pri višji koncentraciji v čaši je bila za 50-odstotno

skupno odstranitev ocenjena potrebna **266-miligramska elektroda**, oziroma **532 miligramov aktivnega materiala na kvadratni centimeter**. Če bi toliko materiala naložili na majhno elektrodo, bi raztopljeni ioni težko dosegli ves material. Avtorji so zato za poskus v čaši prešli na bolj razredčeno raztopino.

Hipotetična pretočna celica se pojavi le kot projekcija. Za predpostavljeno 1,25-mililitrsko celico z elektrodo velikosti 5 krat 5 centimetrov dodatek ocenjuje približno **20 minut pri 1C** ali **40 minut pri 0,5C** za okoli 90-odstotno odstranitev. Takšen poskus s pretočno celico ni opisan.

Lestev se konča na meji: obstajajo binarni in večstopenjski laboratorijski dokazi, medtem ko sta časovanje pretoka in okoljska učinkovitost projicirana oziroma temeljita na scenarijih, ne na prikazu v merilu obrata.

The Clean Paper CC BY 4.0

Okoljska primerjava je scenarij, ne rezultat obrata

Dopolnilna analiza življenjskega cikla primerja korake ločevanja, ki se končajo z oksidi redkih zemelj, in navaja vložke na **1 kilogram neodimovega oksida**.

Ne vključuje rudarjenja, predobdelave rude ali celotne komercialne rafinerijske verige. Laboratorijski proces je predstavljen s predpostavkami, zbranimi iz več virov. Življenjske dobe elektrod **10, 20 in 100 ciklov** so scenarijske vrednosti in vrednosti za analizo občutljivosti, ne trajnost, izmerjena v tej študiji. Model predpostavlja, da je mogoče raztopino za pridobivanje magnezija ponovno uporabljati, dokler se njena koncentracija ne spremeni za 10 %, predpostavlja **95-odstotno recikliranje vode** in vključuje kalcinacijo pri 450–600 °C dve uri, čeprav kalcinacija tukaj ni bila eksperimen-

talno prikazana.

Analiza življenjskega cikla sešteva okoljske obremenitve znotraj določene sistemske meje. Njen odgovor je lahko le tako širok kot ta meja in tako zanesljiv kot popis vložkov ter predpostavke o merilu.

Analiza lahko pokaže, kje so pomembni energija, materiali in ponovna uporaba. Ne more dokazati, da bi imela komercialna različica manjši vpliv na okolje kot industrijska ekstrakcija s topili.

Mehanizem, platforma in dolga inženirska pot

Članek pokaže, da je mogoče razmik in kemično okolje hidratirane plastnate trdnine namensko nadzorovati ter s tem izboljšati ločevanje izbranih parov lantanidov. Magnezijeva utrditev ni dodala le še enega kemičnega vezavnega mesta: omejila je strukturo, skozi katero so morali potovati z vodo obdani ioni.

Ta rezultat odpira praktična vprašanja. Ali zmogljivost preživi resnične zmesi iz rude? Ali je mogoče izdelati elektrode z uporabno masno obremenitvijo? Kako stabilen je manganov oksid skozi številne cikle vstavljanja in sproščanja? Ali lahko neprekinjena celica ohranja selektivnost, pretok in vodno bilanco? Kako je videti okoljska primerjava z izmerjenimi popisi v pilotskem merilu?

Eksperiment na ta vprašanja ne odgovori. Naredi jih konkretnejša.

Dosežek ni dokončana rafinerija redkih zemelj. Je dokaz, da lahko nekaj ångströmov nadzorovanega, z vodo napolnjenega prostora spremeni težavno ločevanje.

Kratek povzetek

Raziskovalci so uporabili hidratirani plastnati manganov oksid za ločevanje izbranih parov lantanidnih ionov v vodi. Prosta reža materiala je merila približno 6,8–6,9 ångströma, blizu navedenemu premeru 6,6–7,1 ångströma prvih hidratacijskih ovojnic ionov. Zadržani magnezij je pomagal utrditi kanal in izboljšal obogatitev za posamezne pare, med drugim lantan-neodim z 1,6 na 5,4 ter lantan-prazeodim z 1,5 na 4,2. Študija je poročala tudi o preizkusih z velikim presežkom običajnih ionov, večstopenjski čistosti, zaporedni odstranitvi in operacijah izkoristka. Prikazano merilo je ostalo pri 5-mililitrskih poskusih v čaši s 25–40 miligrami aktivnega materiala in reakcijskimi časi od 200 minut do 13 ur. Časi za pretočno celico so bili projicirani, ponovna uporaba skozi veliko ciklov ni bila preizkušena, primerjava življenjskega cikla pa je bila odvisna od laboratorijskih predpostavk. Članek podpira mehanizem prostorske omejitve in laboratorijsko platformo, ne industrijske zamenjave za ekstrakcijo s topili.

Preverjanje brez olepševanja

Kaj članek pokaže: Zadrževanje hidratirane reže manganovega oksida blizu 6,8–6,9 ångströma z zadržanim magnezijem je spremenilo ločevanje izbranih parov lantanidov. Strukturne meritve, elektrokemija in izračuni podpirajo mehanizem, ki vključuje prostorsko omejitev, dehidracijo, koordinacijo in vezavo.

Kaj se je odrezalo najbolje: V določenih pogojih je obogatitev lantan-neodim dosegla 5,4 +/- 0,1, lantan-prazeodim pa 4,2 +/- 0,1. Vrednosti drugih parov so se razlikovale. Ločeni poskusi so poročali o čistosti, odstranitvi in izkoristku, pri čemer te metrike uporabljajo različne imenovalce.

Česa ne pokaže: Univerzalnega ločevalnika za vse redke zemlje; delovanja na celotnem toku iz rude; prikazane neprekinjene pretočne celice; vzdržljivih elektrod skozi veliko ciklov; nadomestitve ekstrakcije s topili; ali dokazane komercialne okoljske prednosti.

Glavne omejitve merila: Prikazani preizkusi so uporabljali 5 mililitrov raztopine, približno 25–40 miligramov aktivnega materiala in 200 minut do 13 ur. Cilj pri višji koncentraciji je nakazal težavo z obremenitvijo 532 miligramov na kvadratni centimeter. Časi pretoka so bili ekstrapolirani. Življenjska doba elektrode in pomembni vložki recikliranja v analizi življenjskega cikla so bili predpostavke.

Koliko zaupanja naj ima splošni bralec? Veliko zaupanja v navedene laboratorijske meritve za poimenovane pare in pogoje. Zmerno zaupanje v predlagano molekularno razlago, ker združuje neposredne strukturne in elektrokemijske meritve z izračuni. Malo zaupanja, da trenutni podatki napovedujejo industrijski pretok, življenjsko dobo ali okoljsko učinkovitost.

Viri

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