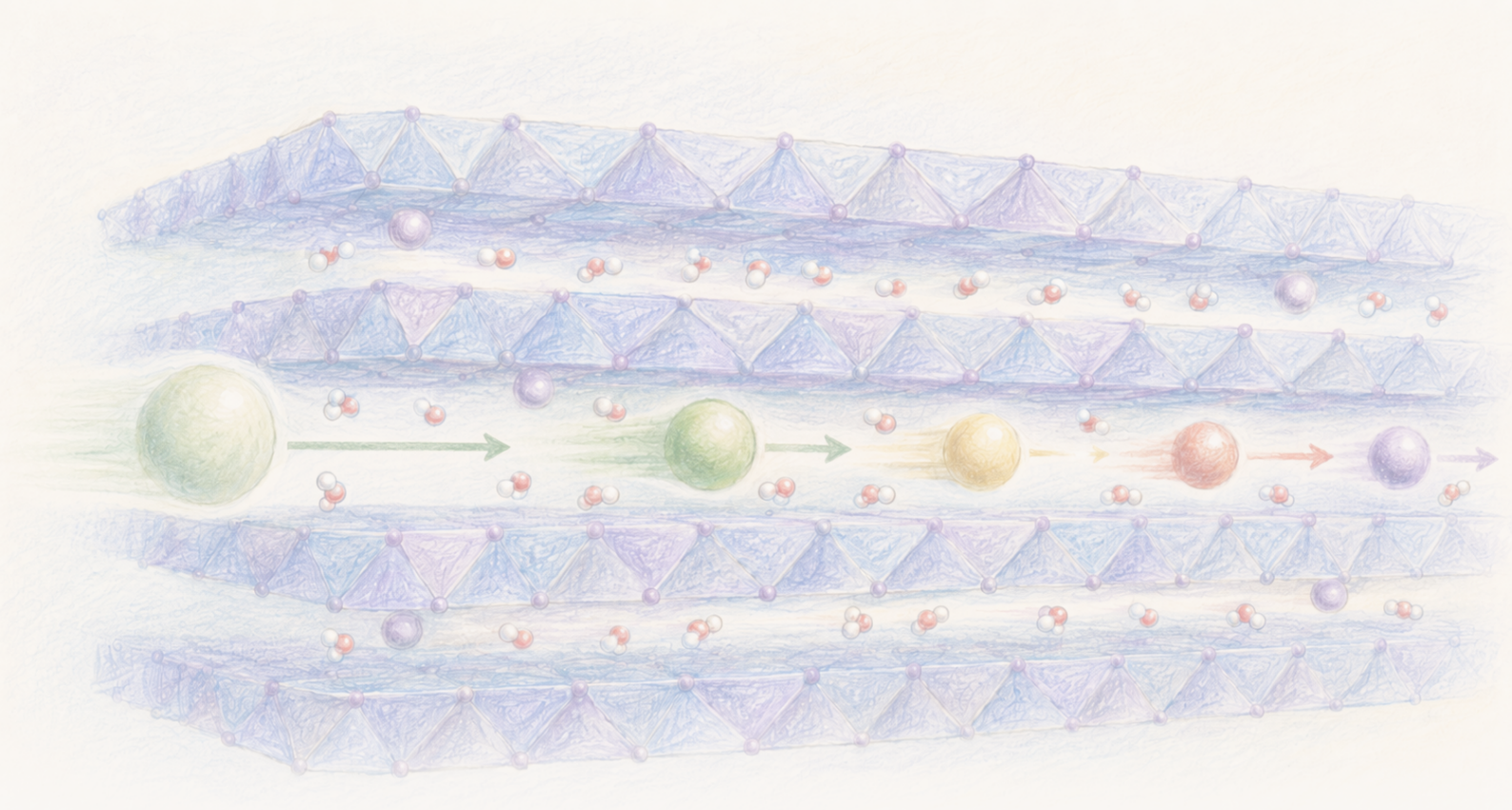


The Clean Paper

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

Fiksimi i një kanali mineral të mbushur me ujë ndihmoi në ndarjen e joneve të ngjashme të tokave të rralla

Magnezi mbajti një hapësirë të hidratuar të oksidit të manganit pranë gjerësisë së shtresës së ujit të një joni lantanidi dhe përmirësoi pasurimin e disa çifteve në teste laboratorike. Puna e demonstruar përdori mililitra tretësirë dhe miligramë material; funksionimi me rrjedhje, jetëgjatësia për shumë cikle dhe performanca mjedisore komerciale mbeten të paprovuara.

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

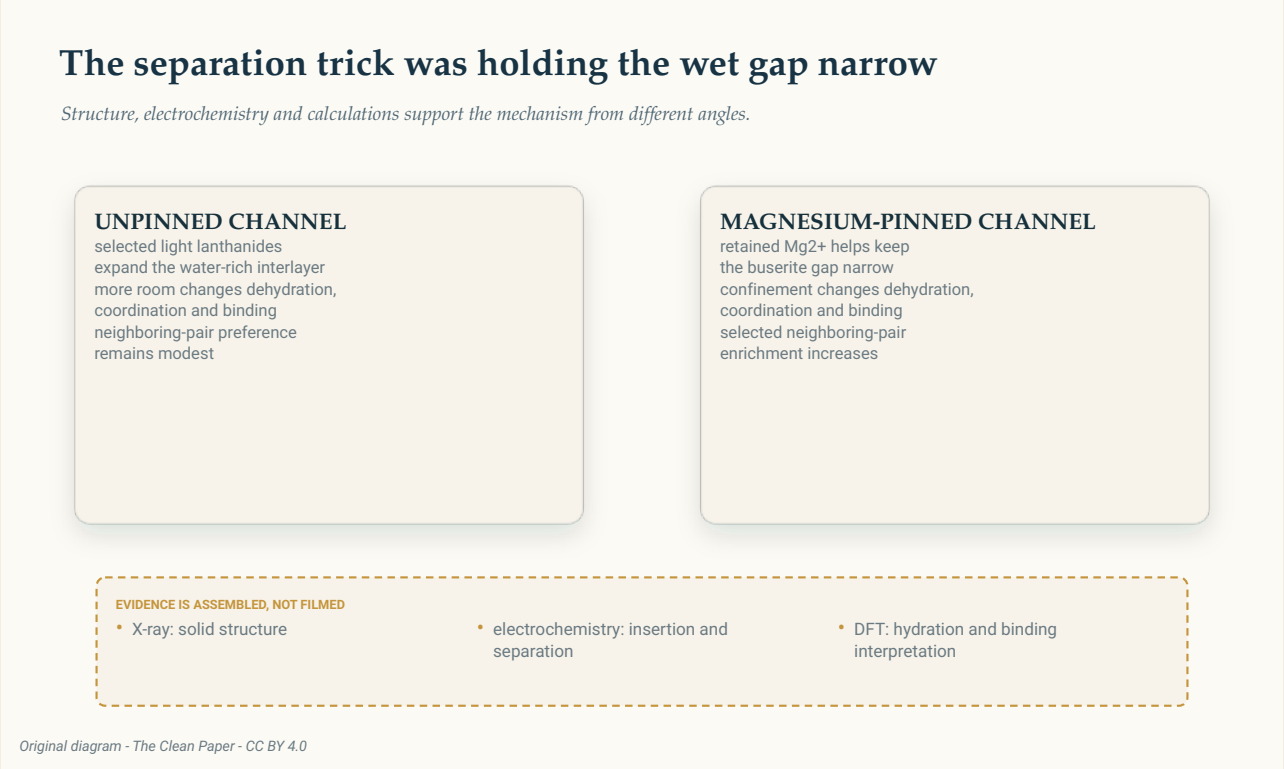
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Fiksimi i një kanali mineral të mbushur me ujë ndihmoi në ndarjen e joneve të ngjashme të tokave të rralla

Jonet e tokave të rralla janë të vështira për t'u ndarë për të njëjtën arsye pse mund të jetë e vështirë të dallosh dy vëllezër nga larg: dallimet janë reale, por të vogla.

Lantanidet ndodhen pranë njëra-tjetrës në tabelën periodike dhe zakonisht formojnë jone me të njëjtën ngarkesë. Madhësia e tyre ndryshon gradualisht përgjatë serisë, ndërsa sjellja kimike mbetet e ngjashme. Prandaj rafinimi industrial mbështetet në shumë hapa të përsëritur ndarjeje.

Një studim i ri laboratorik iu afrua këtij problemi përmes kufizimit hapësinor. Studiuesit përdorën fletë të grumbulluara oksidi mangani me një hapësirë të mbushur me ujë ndërmjet tyre. Një jon i tokave të rralla i afrohet kësaj hapësire i rrethuar nga molekula uji. Pa një mbajtëse, fletët mund të largohen nga njëra-tjetra për t'i bërë vend. Jonet e magnezit vepruan si një mbajtëse: kur qëndronin mes fletëve, ndihmonin që hapësira të mbetej e ngushtë. Jonet e ndryshme të tokave të rralla paguanin më pas kosto të ndryshme energjetike për të humbur një pjesë të ujit, për të hyrë në kanal dhe për t'u lidhur me atomet e oksigjenit në materialin e ngurtë.



Kanalet e pafiksuara dhe ato të fiksuara me magnez janë interpretime mekanistike të mbështetura nga struktura, elektrokimia dhe llogaritjet. Asnjë eksperiment i vetëm nuk e vëzhgoi të gjithë sekuencën molekulare.

The Clean Paper CC BY 4.0

Për një çift të testuar, lantanin dhe neodimin, ky **fiksim** e rriti faktorin e pasurimit nga 1.6 në **5.4**. Për lantanin dhe praseodimin, ai u rrit nga 1.5 në **4.2**. Faktori i pasurimit krahason raportin e dy joneve pas ndarjes me raportin e tyre para ndarjes. Vlera 1 do të thoshte se nuk ka preferencë; 5.4 do të thotë

se materiali i kapur favorizoi neodimin kundrejt lantanit 5.4 herë më fort se përzierja fillestare.

Këto janë rezultate laboratorike me kuptim për çifte të caktuara. Nuk janë provë se tani çdo tokë e rrallë mund të ndahet pastër, se është demonstruar një proces me rrjedhje ose se ekstraktimi me tretës mund të zëvendësohet.

Ideja më e fortë e punimit është më e vogël se një rafineri: mos lejo që një hapësirë minerale e lagësht të hapet.

Një jon në ujë është më i madh se atomi i zhveshur

Elementet e tokave të rralla përfshijnë lantanidet, si edhe skandiumin dhe itriumin. Studimi testoi dymbëdhjetë jone lantanidesh të ngarkuara pozitivisht, nga lantani deri te iterbiumi. Ceriumi u përjashtua sepse ndryshon lehtësisht gjendjen e oksidimit, ndërsa prometiumi radioaktiv u përjashtua po ashtu.

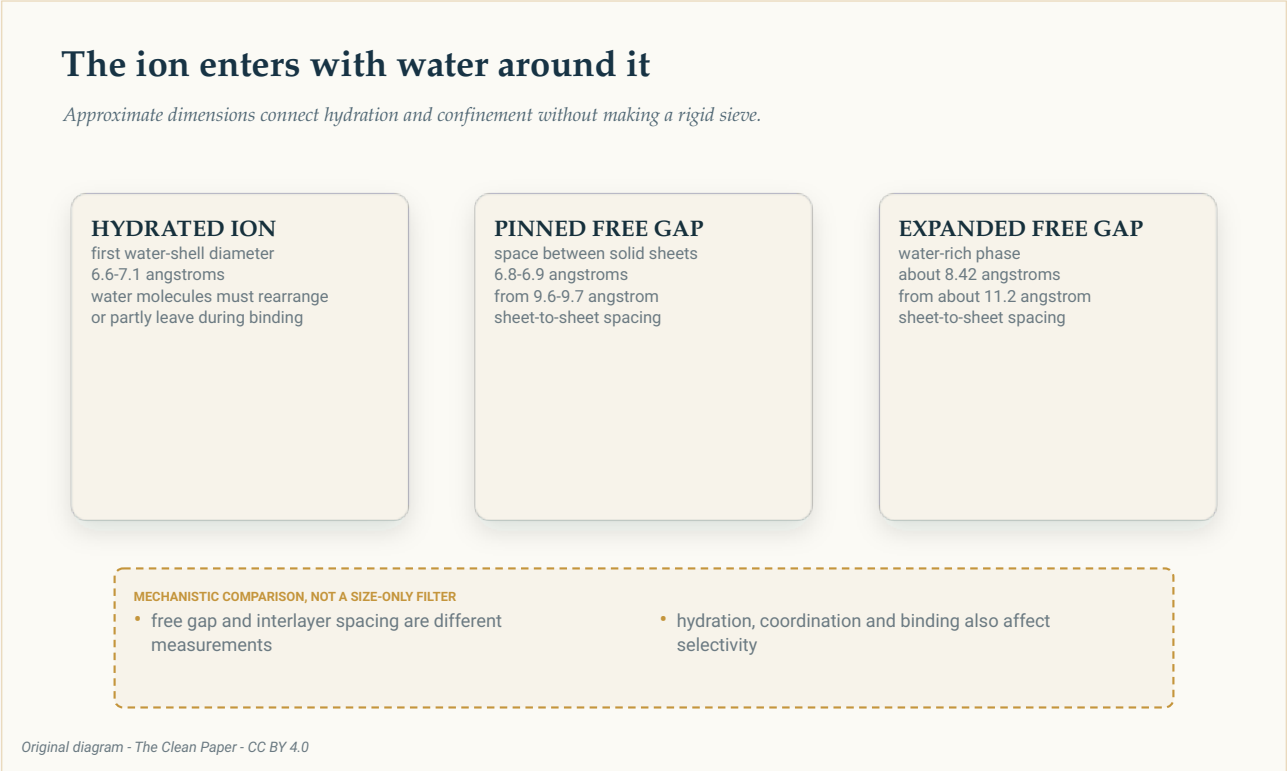
Në ujë, një jon nuk udhëton vetëm. Molekulat e ujit rregullohen rreth ngarkesës së tij duke formuar një **shtresë hidratimi**. Për të hyrë në një kanal të ngushtë dhe për t'u lidhur me një material të ngurtë, jonit mund t'i duhet ta riorganizojë ose ta humbasë pjesërisht këtë shtresë uji. Kostoja energjetike varet si nga joni, ashtu edhe nga mjedisi përreth.

Përmasat maten në **ångström (Å)**. Një ångström është një e dhjetë-miliardta e metrit (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Shtresat e para të hidratimit të lantanideve të testuara u raportuan me diametër afërsisht **6.6 deri në 7.1 Å**.

Studiuesit përdorën një oksid mangani të hidratuar dhe me shtresa, të quajtur buserite. Fletët e grumbulluara të tij ishin rreth **9.6 deri në 9.7 ångström** larg njëra-tjetrës, të matura nga pozicioni i një flete të përsëritur te tjetra. Por vetë fleta zë hapësirë. Hapësira e lirë e mbushur me ujë mes fletëve ishte vetëm rreth **6.8 deri në 6.9 ångström**.

Ky dallim ka rëndësi. Një distancë ndërshtresore prej 9.7 ångström nuk është një kanal i hapur prej 9.7 ångström.

Disa nga lantanidet më të lehta e bënë strukturën të zgjerohej në një fazë më të pasur me ujë. Atje, distanca fletë më fletë ishte rreth **11.2 ångström** dhe hapësira e lirë e vlerësuar rreth **8.42 ångström**. Një strukturë e lidhur, më e ngushtë, birnessite, kishte një hapësirë të lirë rreth **4.42 ångström**.



Krahasimi bëhet mes diametrit të përafërt të shtresës së hidratimit dhe hapësirës së lirë të mbushur me ujë, jo mes një joni të zhveshur dhe gjithë distancës fletë më fletë. Madhësia është pjesë e mekanizmit, jo shpjegimi i plotë.

The Clean Paper CC BY 4.0

Minerali mund t'i përshtatet jonit

Pa fiksim me magnez, kanali nuk është një sitë e ngurtë: fletët e tij të grumbulluara mund të lëvizin. Në eksperimente, jonet më të lehta — lantani, praseodimi dhe neodimi — bënë që materiali të merrte më shumë ujë dhe të hapej më gjerë. Jonet më të rënda, nga europiumi deri te iterbiumi, prirën ta linin kanalin më të ngushtë të paprekur. Samariumi qëndroi midis këtyre dy përgjigjeve.

Punimi e quan përgjigjen e parë **Grupi I** dhe të dytën **Grupi II**. Këto janë etiketa për mënyrën si jonet e bënë këtë material të caktuar të përgjigjej, jo numra grupesh nga tabela periodike. Kufiri mund të ndryshojë gjithashtu në kushte të tjera eksperimentale.

Ky ndryshim strukturor ndihmoi për çiftet ndërmjet grupeve. Në shkëmbimin e drejtpërdrejtë të joneve, faktori i raportuar i pasurimit ishte **7.8** për lantanin kundrejt disproziumit, **5.7** për praseodimin kundrejt disproziumit, **4.5** për neodimin kundrejt disproziumit dhe **2.6** për neodimin kundrejt europiumit.

Shumica e çifteve fqinje ishin shumë më të vështira, me faktorë pasurimi afër 1.1. Një faktor afër 1 do të thotë pak preferencë. Materiali i dallonte më lehtë jonet kur të dy favorizonin struktura të ndryshme kanali sesa kur ndodheshin afër njëri-tjetrit në të njëjtin grup përgjigjeje.

Magnezi e fikson kanalin

Studiuesit përdorën më pas **interkalim elektrokimik**: një reaksion elektrik që fut jone midis shtresave të një materiali të ngurtë. Jonet e magnezit mbetën në kanal ndërsa hynin jonet e tokave të rralla. Magnezi i mbetur ndihmoi që distanca e buserite të mos zgjerohej.

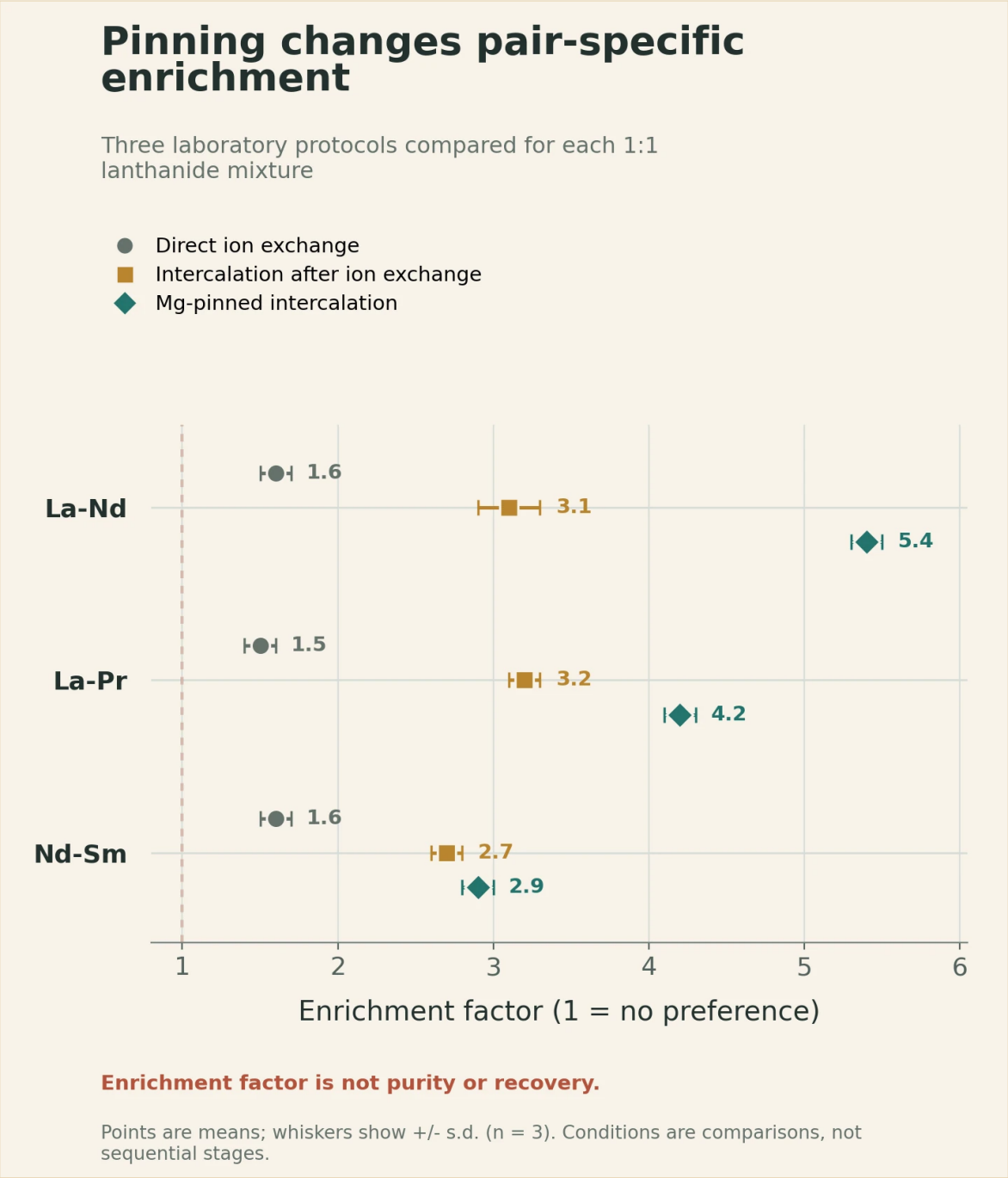
Brenda kësaj hapësire të lagësht dhe më të ngushtë, një jon i hidratuar që hyn ka më pak vend. Mekanizmi i propozuar kombinon kufizimin hapësinor, dehidratimin e pjesshëm, koordinimin dhe lidhjen. **Koordinim** do të thotë atomet e afërta, shpesh oksigjeni, që rrethojnë drejtpërdrejt jonin dhe ndërveprojnë me të.

Provat vijnë nga disa lloje pune. Matjet me rreze X ndoqën strukturën e materialit të ngurtë. Eksperimentet elektrokimike matën futjen dhe ndarjen. **Teoria e funksionalit të densitetit**, një llogaritje kuantomekanike, krahasoi strukturat, hidratimin dhe lidhjen. Llogaritjet ndihmojnë në interpretimin e mekanizmit; ato nuk janë një film i drejtpërdrejtë i një joni që lëviz nëpër kanal.

As mekanizmi nuk është thjesht "jonet më të vogla kalojnë, më të mëdhatë ndalen". Shtresa e ujit, mënyra si përgjigjen shtresat, kostoja e dehidratimit dhe mënyra si joni koordinohet me materialin e ngurtë kontribuojnë të gjitha.

Fiksimi përmirësoi disa çifte fqinje

Ndryshimi më i madh i theksuar ishte për lantanin dhe neodimin: pasurimi u rrit nga **1.6 +/- 0.1** pa fiksim në **5.4 +/- 0.1** me fiksim me magnez. Lantani kundrejt praseodimit u rrit nga **1.5 +/- 0.1** në **4.2 +/- 0.1**. Neodimi kundrejt samariumit u rrit nga **1.6 +/- 0.1** në **2.9 +/- 0.1**.



Çdo rresht krahason tri protokolle laboratorike të ndara, jo faza të njëpasnjëshme të një procesi të vetëm. Faktori 1 do të thotë se nuk ka preferencë; vlera më të larta tregojnë pasurim më të fortë specifik për çiftin. Pikat tregojnë mesataret dhe vijat tregojnë +/- devijimin standard (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Në pH 2, vlera lantan-neodim ishte **5.6 +/- 0.2**. Rritja pesëfish e ritmit elektrik, nga 0.1C në 0.5C, e uli atë nga **5.4 +/- 0.1** në **4.3 +/- 0.4**. Norma C krahason rrymën elektrike të aplikuar me kapacitetin e materialit. Një normë më e lartë u jep joneve dhe materialit të ngurtë më pak kohë për t'u përgjigjur.

Asnjë vlerë e vetme nuk e përshkruan materialin në mënyrë universale. Pasurimi varet nga çifti, struktura e materialit të ngurtë, aciditeti dhe ritmi i funksionimit.

Punimi e sfidoi materialin edhe me jone të bollshme që nuk janë toka të rralla. Përzierjet fillestare përmbanin një jon të tokës së rrallë për çdo 1,000 jone konkurruese. Vlerat e raportuara të selektivitetit ishin rreth **1,200** kundrejt natriumit, **6,500** kundrejt kalciumit dhe **1,700** kundrejt magnezit.

Kjo është provë e dobishme se jonet e zakonshme nuk e mbysin automatikisht ndarjen në këto kushte laboratorike. Nuk është test i një tretësire të plotë të ardhur nga mineral xeheror, me të gjitha metalet, aciditetin dhe ndotësit e saj.

Pasurimi, ndarja, pastërtia, shterimi dhe rikuperimi janë rezultate të ndryshme

Në punim shfaqen disa masa të performancës dhe ato nuk mund të zëvendësojnë njëra-tjetrën.

Një **faktor pasurimi** krahason raportin e dy joneve pas ndarjes me raportin e tyre para ndarjes. Vlera 5.4 do të thotë se materiali i kapur favorizoi njërin anëtar të çiftit 5.4 herë më fort sesa përzierja fillestare.

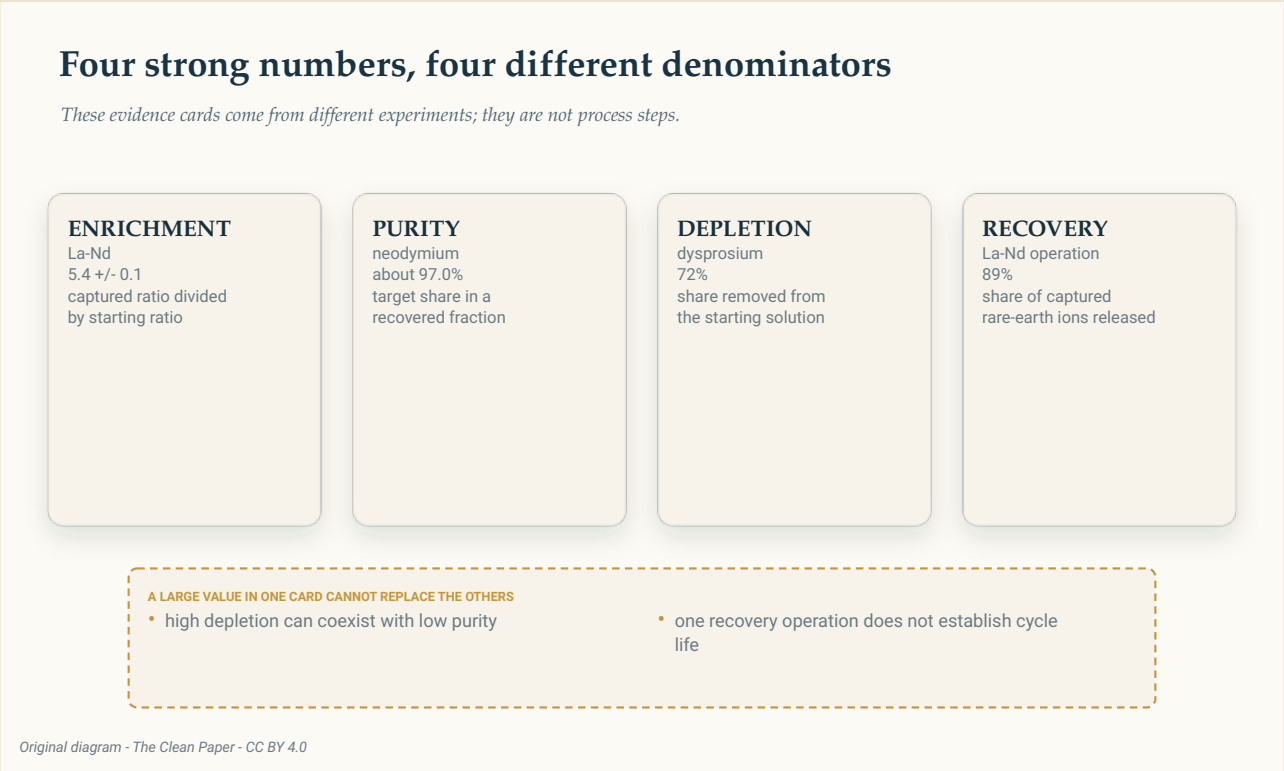
Një **faktor ndarjeje** merr parasysh edhe atë që mbetet në lëng: krahason sasinë e kapur të secilit jon me sasinë e pakapur dhe pastaj krahason këto dy bilance. Prandaj mund të rritet ndërsa hiqet më shumë material, edhe kur faktori i pasurimit ndjek një model tjetër.

Pastërtia është pjesa e një joni të zgjedhur në një fraksion të rikuperuar. Demonstrimet me dy etapa arritën rreth **97.0% pastërti të neodimit** dhe **92.3% pastërti të disproziumit** në rrugët përkatëse.

Shterimi është pjesa e hequr nga tretësira fillestare. Tetë shtesa të njëpasnjëshme me nga 10 miligramë pluhur hoqën **72% të disproziumit** në një provë neodim-disprozium dhe prodhuan një faktor të grumbulluar ndarjeje prej 10.8.

Rikuperimi pyet sa nga një jon i kapur mund të lirohet më pas. Shkëmbimi i kundërt i joneve rikuperoi **80%** në një operacion neodim-disprozium. Heqja elektrokimike rikuperoi **89%** në një operacion lantan-neodim.

Rikuperimi tregon kthyeshmëri. Nuk përcakton sa herë mund të ripërdoret një elektrodë duke ruajtur performancën.



Katër metrikat e raportuara përdorin emërues të ndryshëm dhe vijnë nga eksperimente të ndryshme. Janë karta provash, jo faza të njëpasnjëshme të një procesi të vetëm.

The Clean Paper CC BY 4.0

Si mund të nënkuptojnë dy përqindje mbresëlënëse gjëra të ndryshme?

Supozoni se një proces heq 90% të një joni nga lëngu fillestar. Ky është shterim i lartë. Nëse bashkë me të vijnë shumë jone të padëshiruara, materiali i rikuperuar mund të ketë ende pastërti të ulët. Anasjelltas, një fraksion shumë i pastër por i vogël mund të përfaqësojë rikuperim të dobët nëse shumica e objektivit ka mbetur pas. Vlerësimi i një procesi ka nevojë për të gjitha këto bilance, jo vetëm për numrin më të madh.

Aparatura e demonstruar është ende një eksperiment në gotë laboratorike

Testet elektrokimike të orientuara nga shkalla filluan me **5 mililitra** tretësirë që përmbante 25 milimol për litër të secilit jon. Elektrodat mbanin afërsisht **25 deri në 40 miligramë** material aktiv.

Një elektrodë hoqi rreth 40% të neodimit. Tri elektroda të përdorura në seri arritën rreth **90% shterim** dhe një faktor të grumbulluar ndarjeje prej **16.6 +/- 0.4**. Në varësi të normës së funksionimit, reaksionet zgjatën nga **200 minuta deri në 13 orë**.

Këto përmasa dhe kohë i përkasin historisë kryesore, sepse përcaktojnë atë që u demonstrua.

Materiali suplementar identifikon gjithashtu një kufi të transferimit të masës. Për një objektiv në gotë me përqendrim më të lartë, u vlerësua se arritja e 50% shterim total do të kërkonte një **elektrodë 266-miligramëshe**, ose **532 miligramë material aktiv për centimetër katror**. Paketimi i kaq shumë materiali mbi elektrodën e vogël do ta vështirësonte arritjen e joneve të tretura te i gjithë materiali. Prandaj autorët kaluan në një tretësirë më të holluar për eksperimentin në gotë.

Një qelizë hipotetike me rrjedhje shfaqet vetëm si projeksion. Për një qelizë të supozuar 1.25-mililitërshe me elektrodë 5 me 5 centimetra, suplementi vlerëson afërsisht **20 minuta në 1C** ose **40 minuta në 0.5C** për rreth 90% shterim. Nuk raportohet asnjë eksperiment i tillë me qelizë rrjedhëse.

Shkalla përfundon në një kufi: ekzistojnë prova binare dhe me etapa në laborator, ndërsa koha në rrjedhje dhe performanca mjedisore mbeten të projektuara ose të bazuara në skenarë, jo të demonstruara në shkallë impianti.

The Clean Paper CC BY 4.0

Krahasimi mjedisor është një skenar, jo rezultat nga një impiant

Vlerësimi suplementar i ciklit jetësor krahason hapa ndarjeje që përfundojnë me okside të tokave të rralla dhe raporton inputet për **1 kilogram oksid neodimi**.

Ai nuk përfshin nxjerrjen minerare, paratrajtimin e mineralit ose një zinxhir të plotë komercial rafinimi. Procesi laboratorik përfaqësohet duke përdorur supozime të mbledhura nga burime të

shumta. Jetëgjatësitë e elektrodave prej **10, 20 dhe 100 ciklesh** janë vlera skenari dhe ndjeshmërie, jo qëndrueshmëri e matur në këtë studim. Modeli supozon se tretësira e rikuperimit të magnezit mund të ripërdoret derisa përqendrimi i saj të ndryshojë me 10%, supozon **95% riciklim të ujit** dhe përfshin kalcinim në 450-600 gradë Celsius për dy orë, edhe pse kalcinimi nuk u demonstrua eksperimentalisht këtu.

Një **vlerësim i ciklit jetësor** llogarit barrat mjedisore brenda një kufiri të përcaktuar të sistemit. Përgjigjja e tij është vetëm aq e gjerë sa ky kufi dhe aq e besueshme sa inventari dhe supozimet për shkallën.

Analiza mund të identifikojë ku kanë rëndësi energjia, materialet dhe ripërdorimi. Nuk mund të provojë se një version komercial do të kishte ndikim mjedisor më të ulët se ekstraktimi industrial me tretës.

Një mekanizëm, një platformë dhe një rrugë e gjatë inx-hinierike

Punimi vendos se hapësira dhe mjedisi kimik i një materiali të ngurtë të hidratuar e me shtresa mund të kontrollohen qëllimisht për të përmirësuar ndarjen e disa lantanideve. Fiksimi me magnez bëri më shumë sesa shtoi një tjetër vend lidhjeje kimike: kufizoi strukturën nëpër të cilën duhej të kalonin jonet e mbështjella me ujë.

Ky rezultat hap pyetje praktike. A mund të mbijetojë performanca në përzierje reale të nxjerra nga minerali? A mund të prodhohen elektroda me ngarkesë mase të zbatueshme? Sa i qëndrueshëm është oksidi i manganit gjatë shumë cikleve të futjes dhe lirimit? A mund të ruajë një qelizë e vazhdueshme selektivitetin, rendimentin dhe bilancin e ujit? Si duket krahasimi mjedisor me inventarë të matur në shkallë pilot?

Eksperimenti nuk u përgjigjet këtyre pyetjeve. Ai i bën ato më konkrete.

Arritja nuk është një rafineri e përfunduar e tokave të rralla. Është provë se disa ångström hapësirë të mbushur me ujë dhe të kontrolluar mund të ndryshojnë një ndarje të vështirë.

Përmbledhje e shkurtër

Studiuesit përdorën oksid mangani të hidratuar e me shtresa për të ndarë disa çifte jonesh lantanidesh në ujë. Hapësira e lirë e materialit ishte rreth 6.8-6.9 ångström, afër diametrit të raportuar 6.6-7.1 ångström të shtresave të para të hidratimit të joneve. Magnezi i mbetur ndihmoi të fiksohej kanali dhe përmirësoi pasurimin specifik për çiftin, përfshirë lantan-neodim nga 1.6 në 5.4 dhe lantan-praseodim nga 1.5 në 4.2. Studimi raportoi gjithashtu prova me jone të bollshme konkurruese, pastërti me etapa, shterim të njëpasnjëshëm dhe operacione rikuperimi. Shkalla e demonstruar mbeti në teste me 5 mililitra në gotë laboratorike, 25-40 miligramë material aktiv dhe

kohë reaksioni nga 200 minuta në 13 orë. Koha e qelizës me rrjedhje u projektua, ripërdorimi për shumë cikle nuk u testua dhe krahasimi i ciklit jetësor varej nga supozime të shkallës laboratorike. Punimi mbështet një mekanizëm kufizimi dhe një platformë laboratorike, jo një zëvendësim industrial të ekstraktimit me tretës.

Kontroll pa teprime

Çfarë tregon punimi: Mbajtja e një hapësire të hidratuar të oksidit të manganit pranë 6.8-6.9 ångström me magnez të mbetur ndryshoi ndarjen e disa çifteve të lantanideve. Matjet strukturore, elektrokimia dhe llogaritjet mbështesin një mekanizëm që përfshin kufizim hapësinor, dehidratim, koordinim dhe lidhje.

Çfarë performoi më mirë: Në kushte të përcaktuara, pasurimi lantan-neodim arriti 5.4 +/- 0.1 dhe lantan-praseodim 4.2 +/- 0.1. Vlerat e çifteve të tjera ndryshonin. Eksperimente të veçanta raportuan rezultate pastërtie, shterimi dhe rikuperimi që përdorin emërues të ndryshëm.

Çfarë nuk tregon: Një ndarës universal për të gjitha tokat e rralla; funksionim mbi një rrjedhë të plotë minerali; një qelizë të vazhdueshme me rrjedhje të demonstruar; elektroda të qëndrueshme për shumë cikle; zëvendësim të ekstraktimit me tretës; ose epërsi mjedisore komerciale të provuar.

Kufijtë kryesorë të shkallës: Testet e demonstruara përdorën 5 mililitra tretësirë, afërsisht 25-40 miligramë material aktiv dhe 200 minuta deri në 13 orë. Një objektiv me përqendrim më të lartë nënkuptonte një problem ngarkese prej 532 miligramësh për centimetër katror. Kohët e rrjedhjes u ekstrapoluan. Jetëgjatësia e elektrodave dhe inputet kryesore të riciklimit në vlerësimin e ciklit jetësor ishin supozime.

Sa besim duhet të ketë një lexues i përgjithshëm? Besim të lartë te matjet laboratorike të raportuara për çiftet dhe kushtet e emërtuara. Besim të moderuar te interpretimi molekular i propozuar, sepse ai kombinon matje të drejtpërdrejta strukturore dhe elektrokimike me llogaritje. Besim të ulët se të dhënat aktuale parashikojnë rendimentin industrial, jetëgjatësinë ose performancën mjedisore.

Burimet

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