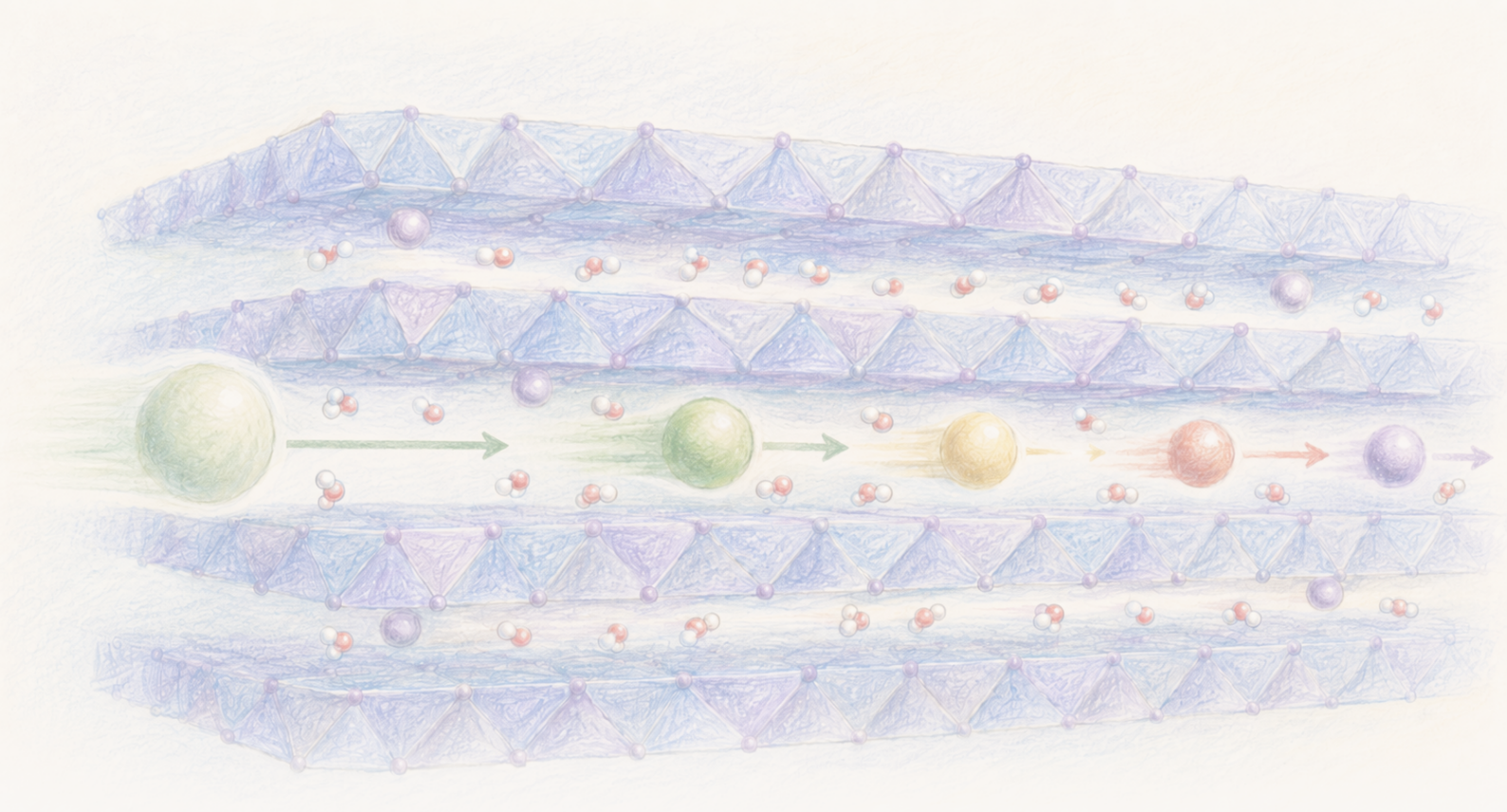


The Clean Paper

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

Učvršćivanje mineralnog kanala ispunjenog vodom pomoglo je da se razdvoje slični joni retkih zemalja

Magnezijum je održavao hidratisani razmak u manganovom oksidu blizu širine vodene ovojnice lantanidnog jona i poboljšao izabrano obogaćivanje pojedinih parova u laboratorijskim eksperimentima. Prikazani rad koristio je mililitre rastvora i miligrame materijala; rad u protoku, dug radni vek kroz mnogo ciklusa i komercijalna ekološka efikasnost 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

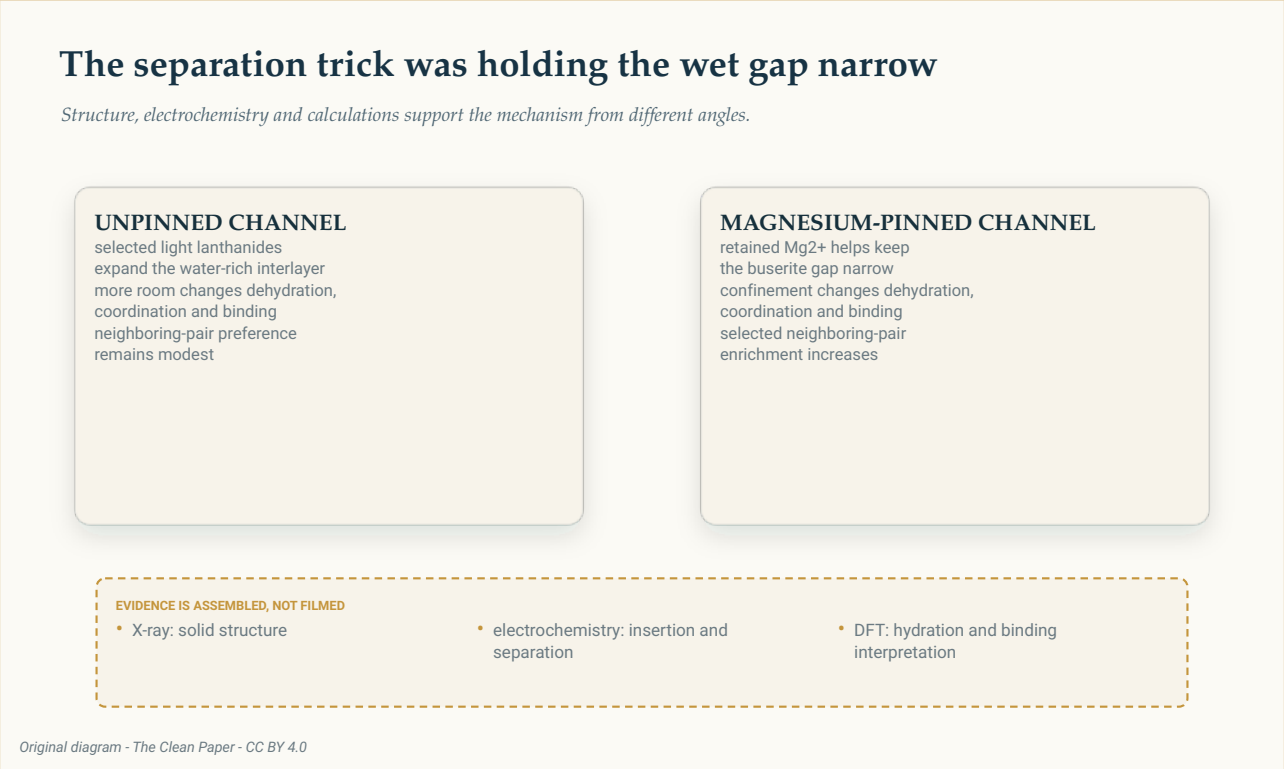
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Učvršćivanje mineralnog kanala ispunjenog vodom pomoglo je razdvojiti slične jone retkih zemalja

Jone retkih 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 sistemu i obično stvaraju jone istoga naboja. Njihove se veličine kroz niz postupno menjaju, dok hemijsko 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. Jon retke zemlje tom se razmaku približava obavijen molekulama vode. Bez potpore, plohe se mogu razmaknuti kako bi ga primile. Joni magnezijuma delovali su poput potpornja: dok su ostajali između ploha, pomagali su održavati uzak razmak. Različiti joni retkih zemalja tada su morali platiti različitu energetsku cenu da odbace deo vode, uđu u kanal i vežu se za atome kiseonika u krutini.



Neučvršćeni i magnezijumom učvršćeni kanali mehanistička su tumačenja potkrepljena strukturom, elektrohemijom i izračunima. Nijedan pojedinačni eksperiment nije posmatrao ceo molekularni sled.

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 upoređuje odnos dvaju jona nakon razdvajanja s njihovim odnosom pre razdvajanja. Vrednost 1 značila bi da nema preferencije; 5,4 znači da je uhvaćeni materijal favorizovao neodim u odnosu na lantan 5,4 puta snažnije nego početna

smeša.

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

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

Jon u vodi veći je od golog atoma

Elementi retkih zemalja uključuju lantanide te skandij i itrij. Studija je ispitala dvanaest pozitivno nabijenih lantanidnih jona od lantana do iterbija. Cerij je izostavljen jer lako menja oksidacijsko stanje, a radioaktivni prometij takođe je izostavljen.

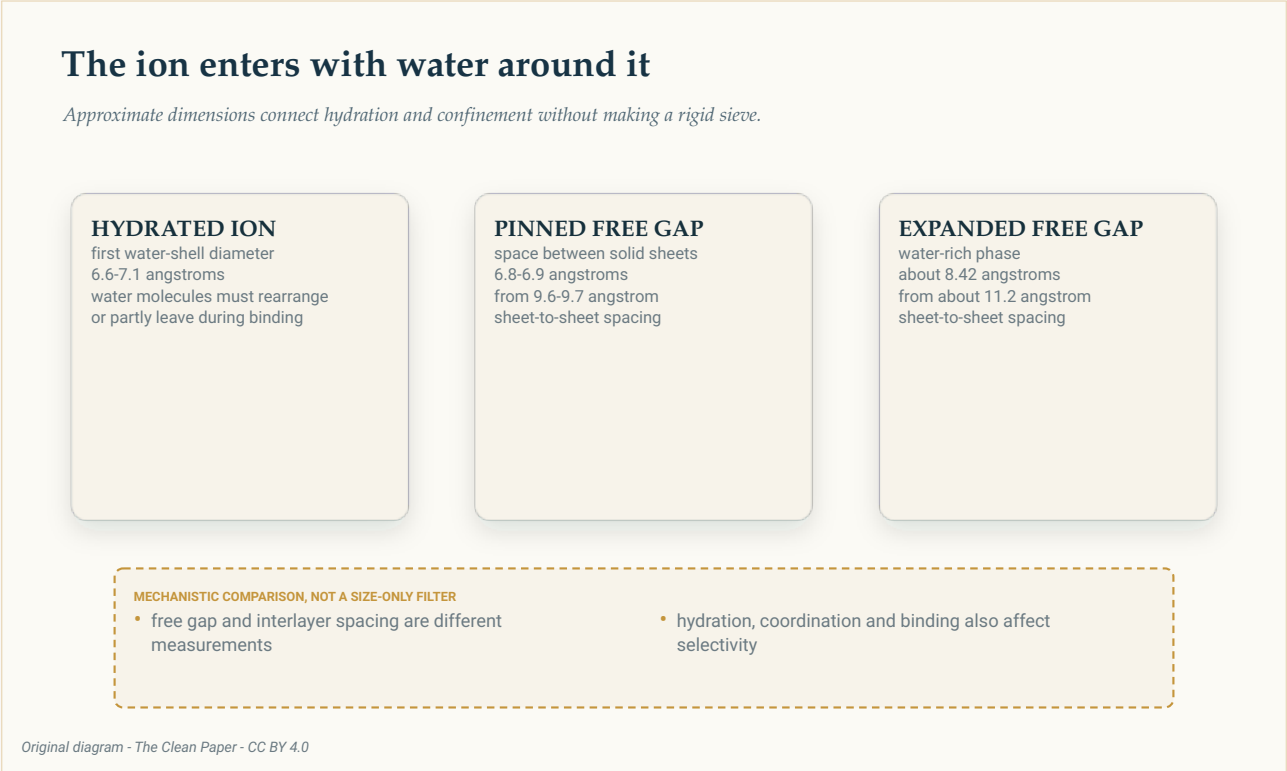
U vodi jon ne putuje sam. Molekule vode raspoređuju se oko njegova naboja i stvaraju **hidratacijsku ovojnicu**. Da bi ušao u uzak kanal i vezao se za krutinu, jon možda mora prerasporediti ili odbaciti deo tog sloja vode. Energetska cena zavisi i o jonu i o njegovu okruženju.

Dimenzije se mere 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 prečniku.

Istraživači su koristili hidratisani slojeviti manganov oksid zvan buserit. Njegove naslagane plohe bile su međusobno udaljene oko **9,6 do 9,7 angstroma**, mereno od jednog ponavljajućeg položaja plohe do sledećeg. 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 procenjeni slobodni razmak oko **8,42 angstroma**. Uža srodna struktura, birnesit, imala je slobodni razmak oko **4,42 angstroma**.



Upoređuju se približni prečnik hidratacijske ovojnice i slobodni vodom ispunjeni razmak, a ne goli jon i puni razmak od plohe do plohe. Veličina je deo mehanizma, a ne celo objašnjenje.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineral se može prilagoditi jonu

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

Rad prvi odziv naziva **Grupa I**, a drugi **Grupa II**. To su oznake načina na koji su joni naveli baš ovaj materijal da reaguje, a ne brojevi grupa u periodnom sistemu. Granica se može promeniti i pod drugim eksperimentalnim uslovima.

Ta strukturna razlika pomogla je kod parova iz različitih grupa. U direktnoj ionskoj izmeni 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 susednih parova bila je mnogo teža, s faktorima obogaćenja blizu 1,1. Faktor blizu 1 znači malu preferenciju. Materijal je lakše razlikovao dva jona kada su favorizovala različite strukture kanala nego kada su se nalazila blizu jedan drugome unutar iste grupe odziva.

Magnezijum učvršćuje kanal

Istraživači su zatim primenili **elektrohemijsku interkalaciju**: električnu reakciju koja umeće jone između slojeva krutine. Joni magnezijuma ostajali su u kanalu dok su ulazili joni retkih zemalja. Zadržani magnezijum pomagao je sprečiti širenje razmaka buserita.

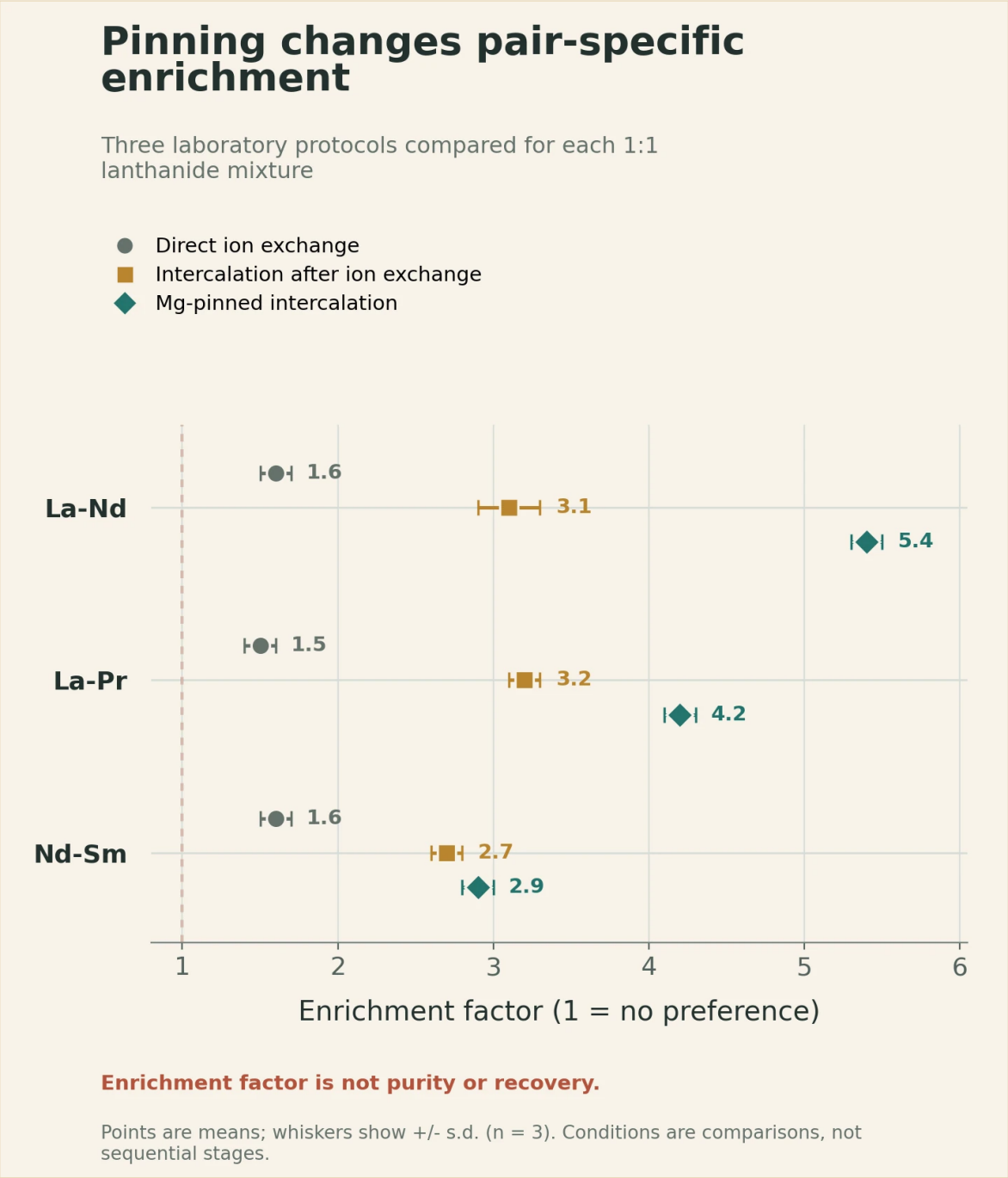
Unutar tog užeg mokrog razmaka dolazni hidratisani jon ima manje mesta. Predloženi mehanizam kombinuje ograničenje prostora, delimičnu dehidraciju, koordinaciju i vezanje. **Koordinacija** označava obližnje atome, često kiseonik, koji neposredno okružuju jon i stupaju s njim u interakciju.

Dokazi dolaze iz nekoliko vrsta rada. Rendgenska merenja pratila su strukturu krutine. Elektrohemijski eksperimenti merili su umetanje i razdvajanje. **Teorija funkcionala gustine**, kvantnomehanički izračun, upoređivala je strukture, hidrataciju i vezanje. Izračuni pomažu protumačiti mehanizam; nisu direktna snimka jednog jona koji prolazi kanalom.

Mehanizam takođe nije jednostavno „manji joni prolaze, veći se zaustavljaju". Vodena ovojnica, odziv slojeva, cena dehidracije i način na koji se jon koordinira s krutinom svi doprinose rezultatu.

Učvršćivanje je poboljšalo izabrane susedne parove

Najveća istaknuta promena bila je za lantan i neodim: obogaćenje je poraslo s **1,6 +/- 0,1** bez učvršćivanja na **5,4 +/- 0,1** uz učvršćivanje magnezijumom. 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 upoređuje tri zasebna laboratorijska protokola, a ne uzastopne faze jednog procesa. Faktor 1 znači da nema preferencije; veće vrednosti označavaju snažnije obogaćenje specifično za par. Tačke prikazuju srednje vrednosti, a brkovi +/- standardnu devijaciju (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Pri pH 2 vrednost 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 upoređuje primenjenu električnu struju s kapacitetom materijala. Veća stopa jonima i krutini ostavlja manje vremena za odgovor.

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

Rad je materijal takođe izložio velikom suvišku jona koji nisu retke zemlje. Početne smeše sadržale su jedan jon retke zemlje na svakih 1.000 konkurentskih jona. Prijavljene vrednosti 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 uslovima uobičajeni joni ne nadvladaju automatski razdvajanje. Nije reč o testu potpune tečnosti dobijene iz rude sa svim njenim metalima, kiselošću i onečišćenjima.

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

U radu se pojavljuje nekoliko mera efekta i ne mogu se međusobno zamenjivati.

Faktor obogaćenja upoređuje odnos dvaju jona nakon razdvajanja s njihovim odnosom pre razdvajanja. Vrednost 5,4 znači da je uhvaćeni materijal favorizovao jednog člana tog para 5,4 puta snažnije nego početna smeša.

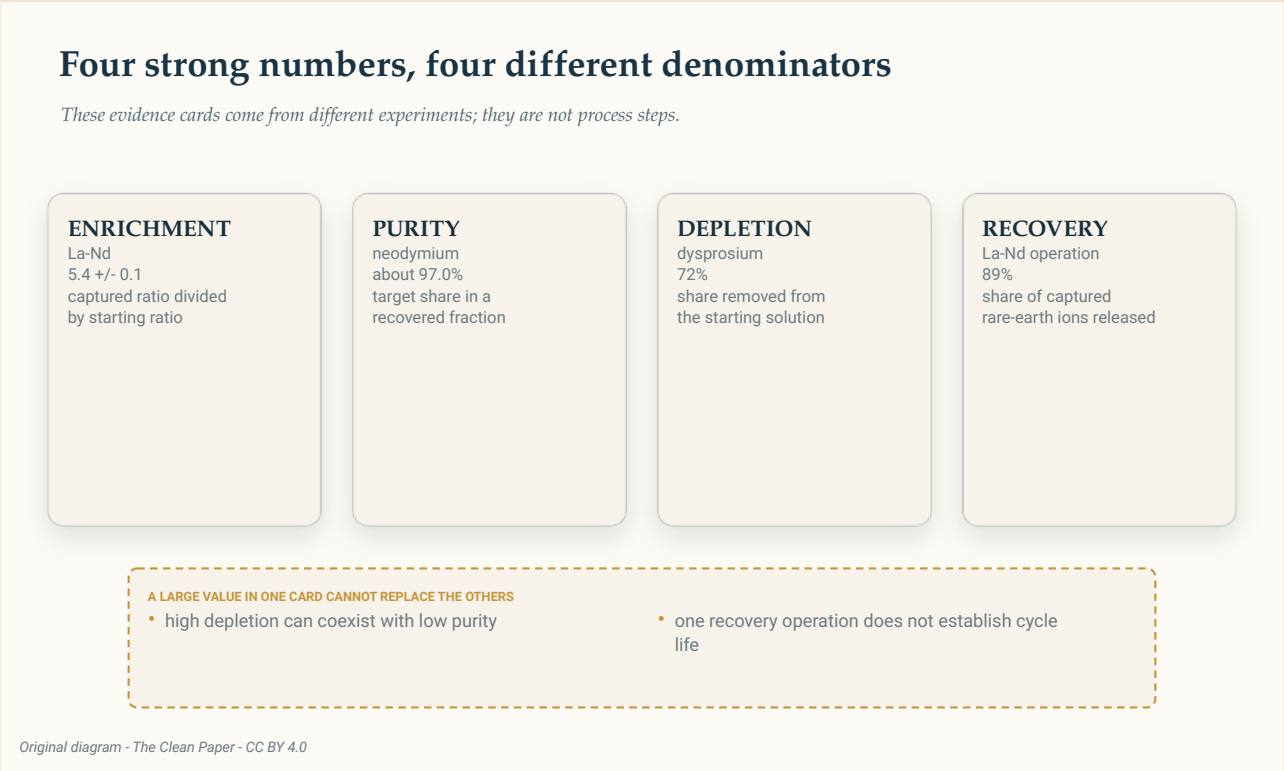
Faktor razdvajanja uzima u obzir i ono što ostaje u tečnosti: upoređuje uhvaćenu količinu svakog jona s njegovom neuhvaćenom količinom, a zatim upoređuje te dve bilance. Zato može rasti kako se uklanja više materijala čak i kada faktor obogaćenja sledi drugačiji obrazac.

Čistoća je udeo izabranog jona u izdvojenoj frakciji. Demonstracije u dve faze dostigle su oko **97,0% čistoće neodima** i **92,3% čistoće disprozija** na njihovim navedenim putovima.

Osiromašenje je udeo uklonjen iz početne rastvora. 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 jona kasnije može osloboditi. Obrnuta jonska izmena vratila je **80%** u jednom postupku neodim-disprozij. Elektrohemijsko uklanjanje vratilo je **89%** u postupku lantan-neodim.

Povrat pokazuje reverzibilnost. Ne utvrđuje koliko se puta elektroda može ponovo upotrebiti uz očuvanu efikasnost.



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

The Clean Paper CC BY 4.0

Why dve impresivne postotne vrednosti mogu značiti različite stvari?

Pretpostavimo da postupak ukloni 90% jednog jona iz početne tečnosti. To je veliko osiromašenje. Ako s njime pređe i mnogo neželjenih jona, izdvojeni materijal i dalje može imati nisku čistoću. Obrnuto, vrlo čista mala frakcija može značiti slab povrat ako je većina ciljnog jona ostala u rastvoru. Procena procesa treba sve te bilance, a ne najveći broj.

Demonstrirani uređaj još je uvek eksperiment u laboratorijskoj čaši

Elektrohemijski eksperimenti usmereni na merilo započinjali su s **5 mililitara** rastvora koja je sadržala 25 milimola po litri svakog jona. Elektrode su nosile približno **25 do 40 miligrama** aktivnog materijala.

Jedna elektroda uklonila je oko 40% neodima. Tri elektrode korišćene u nizu dostigle su oko **90% osiromašenja** i akumulirani faktor razdvajanja **16,6 +/- 0,4**. Zavisno 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 takođe prepoznaje ograničenje prenosa mase. Za cilj u čaši s višom koncentracijom procenjeno je da bi za 50% ukupnog osiromašenja bila potrebna **elektroda od 266 miligrama**, odnosno **532 miligrama aktivnog materijala po kvadratnom centimetru**. Pakovanje tolikog materijala na malu elektrodu otežalo bi rastvorenim jonima pristup celoj količini. Autori su zato za eksperiment u čaši prešli na razređeniju rastvor.

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

Ljestvica završava granicom: postoje dokazi iz binarnih i višefaznih laboratorijskih eksperimenta, dok vreme u protoku i ekološka efikasnost ostaju projekcije ili rezultati scenarija, a ne demonstracija na nivou postrojenja.

The Clean Paper CC BY 4.0

Ekološka poređenje scenarij je, a ne rezultat iz postrojenja

Dopunska procena životnog ciklusa upoređuje korake razdvajanja koji završavaju oksidima retkih 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 vek elektroda od **10, 20 i 100 ciklusa** scenarijske su i osetljivostne vrednosti, a ne trajnost izmerena u ovoj studiji. Model pretpostavlja da se rastvor za povrat magnezijuma može ponovo koristiti dok joj se koncentracija ne promeni za 10%, pretpostavlja **95% recikliranja vode** i uključuje kalcinaciju na 450-600 stepeni

Celzija tokom dva sata iako kalcinacija ovde nije eksperimentalno demonstrirana.

Procena životnog ciklusa obračunava ekološka opterećenja unutar određene granice sistema. Odgovor je širok samo koliko i ta granica i pouzdan koliko i inventar te pretpostavke o merilu.

Analiza može pokazati gde su važni energija, materijali i ponovna upotreba. Ne može dokazati da bi komercijalna verzija imala manji uticaj na okruženje od industrijske ekstrakcije rastvaračima.

Mehanizam, platforma i dug inženjerski put

Rad pokazuje da se razmak i hemijsko okruženje hidratisane slojevite krutine mogu namerno kontrolisati kako bi se poboljšala izabrana razdvajanja lantanida. Učvršćivanje magnezijumom učinilo je više od dodavanja još jednog hemijskog veznog mesta: ograničilo je strukturu kroz koju su se morali kretati joni obavijeni vodom.

Taj rezultat otvara praktična pitanja. Može li efikasnost opstati u stvarnim smešama dobijenima iz rude? Mogu li se elektrode proizvesti s upotrebljivim 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 ekološka poređenje s izmerenim inventarima na pilot-merilu?

Eksperiment na ta pitanja ne odgovara. Čini ih konkretnijima.

Postignuće nije završena rafinerija retkih zemalja. To je dokaz da nekoliko angstroma kontrolisanog prostora ispunjenog vodom može promeniti teško razdvajanje.

Kratak rezime

Istraživači su koristili hidratisani slojeviti manganov oksid za razdvajanje izabranih parova lantanidnih jona u vodi. Slobodni razmak materijala bio je oko 6,8-6,9 angstroma, blizu prijavljenom prečniku prvih hidratacijskih ovojnica jona od 6,6-7,1 angstroma. Zadržani magnezijum 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 takođe prikazala testove s velikim viškom drugih jona, višefaznu čistoću, uzastopno osiromašenje i postupke povrata. Demonstrirano merilo ostalo je na eksperimentima u čaši s 5 mililitara i 25-40 miligrama aktivnog materijala te vremenima reakcije od 200 minuta do 13 sati. Vreme u protočnoj ćeliji bilo je projektovano, ponovna upotreba kroz mnogo ciklusa nije ispitana, a poređenje životnog ciklusa zavisila je o laboratorijskim pretpostavkama. Rad podržava mehanizam ograničenja i laboratorijsku platformu, a ne industrijsku zamenu za ekstrakciju rastvaračima.

Provera bez ulepšavanja

Šta rad pokazuje: Održavanje hidratisanog razmaka u manganovu oksidu blizu 6,8-6,9 angstroma uz zadržani magnezijum promenilo je razdvajanje izabranih parova lantanida. Strukturna merenja, elektrohemija i izračuni podržavaju mehanizam koji uključuje ograničenje prostora, dehidraciju, koordinaciju i vezanje.

Šta je dalo najbolje rezultate: Pod navedenim uslovima obogaćenje lantan-neodim dostiglo je 5,4 +/- 0,1, a lantan-prazeodim 4,2 +/- 0,1. Vrednosti drugih parova razlikovale su se. Zasebni eksperimenti prijavili su čistoću, osiromašenje i povrat, metrike s različitim nazivnicima.

Šta rad ne pokazuje: Univerzalni separator za sve retke zemlje; rad na potpunom toku iz rude; demonstriranu kontinuiranu protočnu ćeliju; elektrode trajne kroz mnogo ciklusa; zamenu za ekstrakciju rastvaračima; ili dokazanu komercijalnu ekološku nadmoć.

Glavna ograničenja merila: Demonstrirani testovi koristili su 5 mililitara rastvora, 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 vek elektroda i glavni ulazi recikliranja u proceni životnog ciklusa bili su pretpostavke.

Koliko poverenja treba da ima prosečan čitalac? Visoko poverenje u prijavljena laboratorijska merenja za navedene parove i uslove. Umereno poverenje u predloženo molekularno tumačenje jer kombinuje direktne strukturne i elektrohemijske podatke s izračunima. Nisko poverenje da trenutni podaci predviđaju industrijski protok, trajnost ili ekološku efikasnost.

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