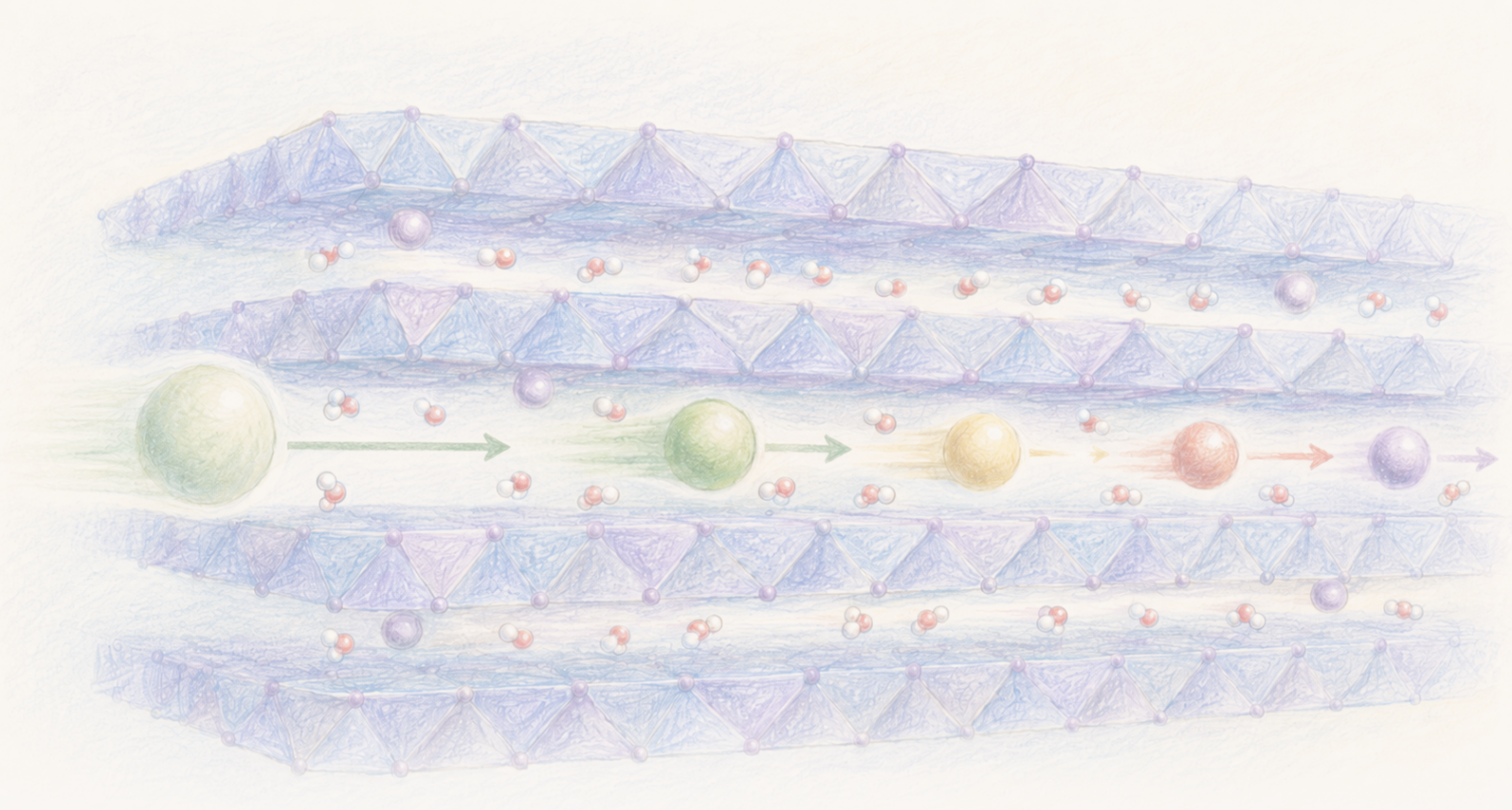


The Clean Paper

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

Mengunci saluran mineral mengandungi air membantu memisahkan ion nadir bumi yang hampir serupa

Magnesium mengekalkan celah dalam oksida mangan terhidrat hampir pada lebar petala hidrasi ion lantanida dan meningkatkan pengayaan bagi pasangan tertentu dalam ujian makmal. Demonstrasi ini menggunakan larutan berskala mililiter dan bahan berskala miligram; operasi aliran, ketahanan kitaran jangka panjang dan prestasi alam sekitar pada skala komersial masih belum dibuktikan.

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

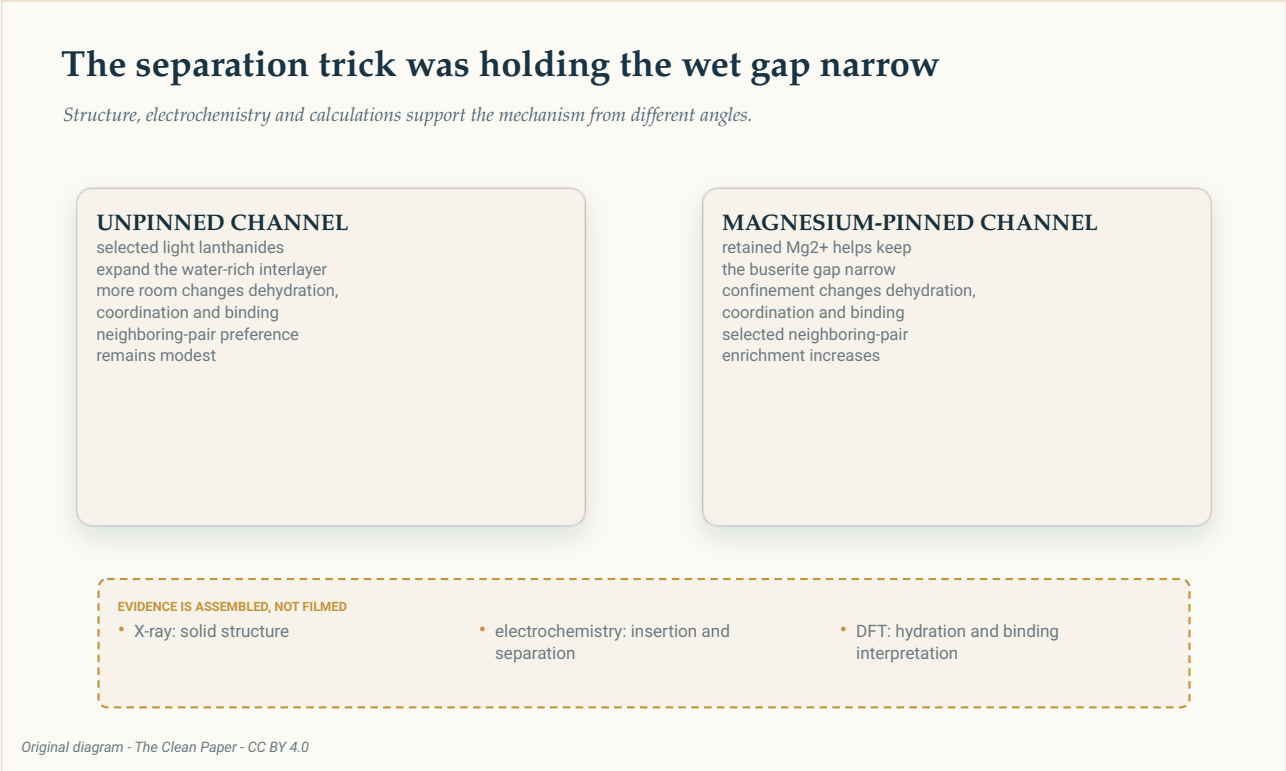
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Mengekalkan air dalam saluran mineral membantu memisahkan ion nadir bumi yang serupa

Ion nadir bumi sukar diasingkan kerana alasan yang sama mengapa saudara kandung boleh sukar dibezakan dari kejauhan: perbedaannya nyata, tetapi kecil.

Lantanida terletak bersebelahan dalam jadual periodik dan biasanya membentuk ion dengan cas yang sama. Ukurannya berubah secara berperingkat sepanjang siri, sementara tingkah laku kimianya tetap serupa. Oleh itu, penulenan industri bergantung pada banyak tahap pemisahan yang berulang.

Sebuah kajian makmal baru menghampiri masalah itu melalui pengehadan ruang. Para penyelidik menggunakan helaian oksida mangan bertumpuk dengan celah mengandungi air di antaranya. Ion nadir bumi menghampiri celah ini sambil diselubungi molekul air. Tanpa penguncian, helaian dapat bergerak menjauh untuk memberi ruang. Ion magnesium bertindak seperti pengunci: ketika tetap berada di antara helaian, magnesium membantu menjaga celah tetap sempit. Ion nadir bumi yang berbeza kemudian perlu menanggung kos tenaga yang berbeza untuk melepaskan sebahagian air, memasuki saluran, dan berikatan dengan atom oksigen di pepejal.



Saluran tanpa penguncian dan saluran yang ditahan magnesium adalah tafsiran mekanistik yang disokong oleh struktur, elektrokimia, dan pengiraan. Tiada satu eksperimen pun yang memerhati keseluruhan urutan molekul secara langsung.

The Clean Paper CC BY 4.0

Untuk salah satu pasangan yang diuji, lantanum dan neodimium, **penguncian** ini meningkatkan fak-

tor pengayaan dari 1.6 menjadi **5.4**. Untuk lantanum dan praseodimium, nilainya meningkat dari 1.5 menjadi **4.2**. Faktor pengayaan membandingkan nisbah dua ion selepas pemisahan dengan nisbah kedua-duanya sebelum pemisahan. Nilai 1 bermakna tiada keutamaan; 5.4 bermakna bahan yang dikesan lebih mengutamakan neodimium berbanding dengan lantanum sebesar 5.4 kali daripada campuran awal.

Itu adalah hasil makmal yang bermakna untuk pasangan tertentu. Hasil tersebut bukan bukti bahawa setiap unsur nadir bumi kini dapat diasingkan dengan bersih, bahawa proses aliran berterusan telah ditunjukkan, atau bahawa pengekstrakan pelarut dapat digantikan.

Idea terkuat dalam makalah ini jauh lebih kecil daripada sebuah kilang: mencegah celah mineral basah agar tidak membuka lebih lebar.

Ion di dalam air lebih besar daripada atom tanpa petala hidrasi

Unsur nadir bumi merangkumi lantanida ditambah skandium dan itrium. Kajian ini menguji dua belas ion lantanida bermuatan positif dari lantanum hingga iterbium. Serium tidak disertakan kerana mudah berubah tahap oksidasi, dan prometium radioaktif juga dikecualikan.

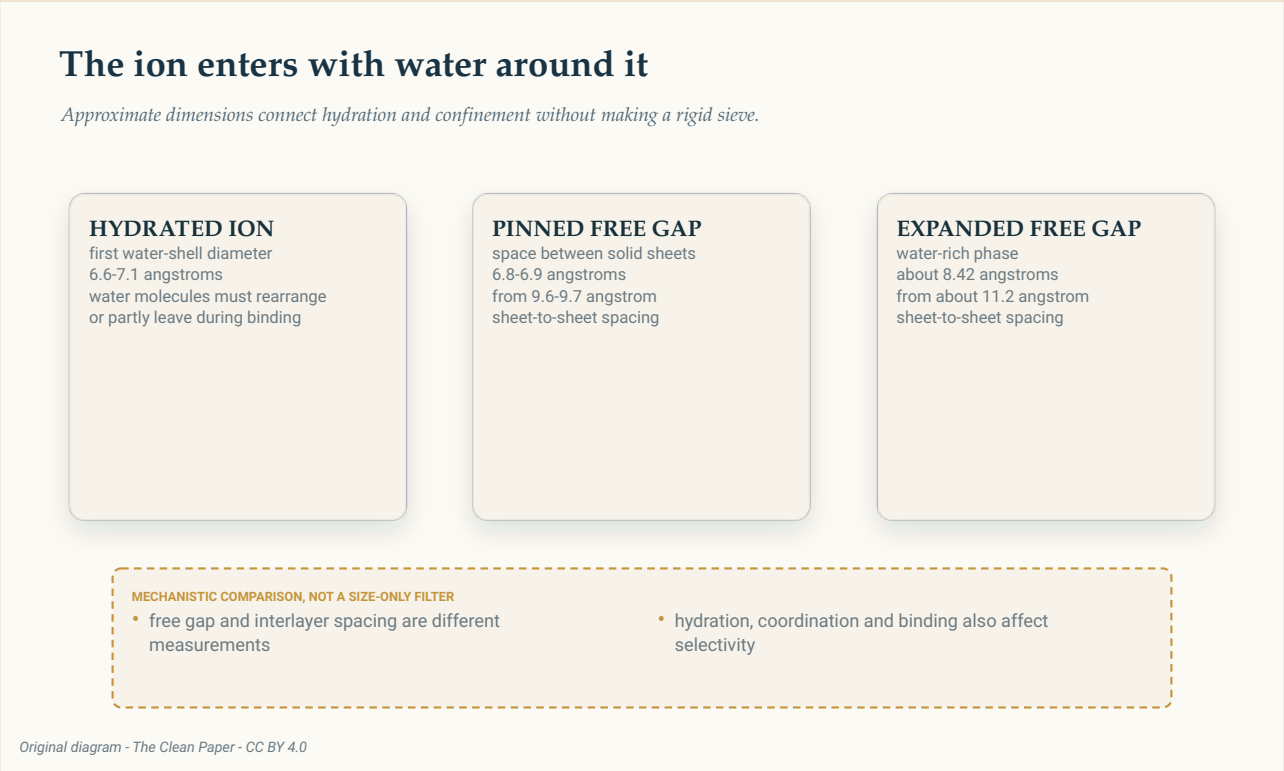
Di dalam air, ion tidak bergerak sendiri. Molekul air tersusun mengelilingi muatannya dan membentuk **petala hidrasi**. Untuk memasuki saluran sempit dan berikatan dengan pepejal, ion mungkin perlu menata ulang atau melepaskan sebahagian lapisan air tersebut. Kos energinya bergantung pada ion mahupun lingkungannya.

Dimensi diukur dalam **angstrom (Å)**. Satu angstrom adalah sepersepuluh bilion meter (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Diameter petala hidrasi pertama lantanida yang diuji dilaporkan sekitar **6.6 hingga 7.1 Å**.

Para penyelidik menggunakan oksida mangan berlapis terhidrasi yang disebut buserit. Jarak antara helaian bertumpuknya sekitar **9.6 hingga 9.7 angstrom**, diukur daripada satu kedudukan helaian yang berulang ke kedudukan seterusnya. Namun, helaian itu sendiri memakan ruang. Celah bebas mengandungi air yang tersedia di antara helaian hanya sekitar **6.8 hingga 6.9 angstrom**.

Perbezaan itu penting. Jarak antarlapis 9.7 angstrom bukan bermakna saluran terbuka selebar 9.7 angstrom.

Beberapa lantanida yang lebih ringan membuat struktur mengembang menjadi fasa yang lebih kaya air. Di sana, jarak antarlembarnya sekitar **11.2 angstrom** dan celah bebas yang dianggarkan sekitar **8.42 angstrom**. Struktur berkaitan yang lebih sempit, birnesit, mempunyai celah bebas sekitar **4.42 angstrom**.



Perbandingan ini ialah antara anggaran diameter petala hidrasi dan ruang bebas mengandungi air, bukan antara ion tanpa petala hidrasi dan jarak penuh antarlembarnya. Saiz merupakan bahagian dari mekanisme, tetapi bukan keseluruhan penjelasannya.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineral boleh menyesuaikan diri dengan ion

Tanpa penguncian oleh magnesium, saluran bukanlah ayak yang tegar: helaian bertumpuknya dapat bergerak. Dalam eksperimen, ion yang lebih ringan—lantanum, praseodimium, dan neodimium—membuat bahan menyerap lebih banyak air dan membuka lebih lebar. Ion yang lebih berat dari europium hingga iterbium cenderung membiarkan saluran yang lebih sempit tetap utuh. Samarium berada di antara dua respons tersebut.

Makalah menyatakan respons pertama **Kumpulan I** dan respons kedua **Kumpulan II**. Ini adalah label untuk cara ion membuat bahan khusus ini bertindak balas, bukan nombor golongan dalam jadual periodik. Batasnya juga dapat berubah pada keadaan eksperimen lain.

Perbezaan struktur itu membantu untuk pasangan lintas kumpulan. Dalam pertukaran ion langsung, faktor pengayaan yang dilaporkan adalah **7.8** untuk lantanum berbanding dengan disprosium, **5.7** untuk praseodimium berbanding dengan disprosium, **4.5** untuk neodimium berbanding dengan disprosium, dan **2.6** untuk neodimium berbanding dengan europium.

Sebahagian besar pasangan yang berdekatan jauh lebih sukar, dengan faktor pengayaan sekitar 1.1. Faktor menghampiri 1 bermakna hanya sedikit keutamaan. Bahan lebih mudah membezakan dua

ion ketika kedua-duanya menyukai struktur saluran yang berbeza daripada ketika kedua-duanya berdekatan dalam kumpulan respons yang sama.

Magnesium mengekalkan saluran

Para penyelidik kemudian menggunakan **interkalasi elektrokimia**: reaksi listrik yang menyisipkan ion di antara lapisan padat. Ion magnesium tetap berada di saluran ketika ion nadir bumi masuk. Magnesium yang tertahan membantu mencegah jarak buserit mengembang.

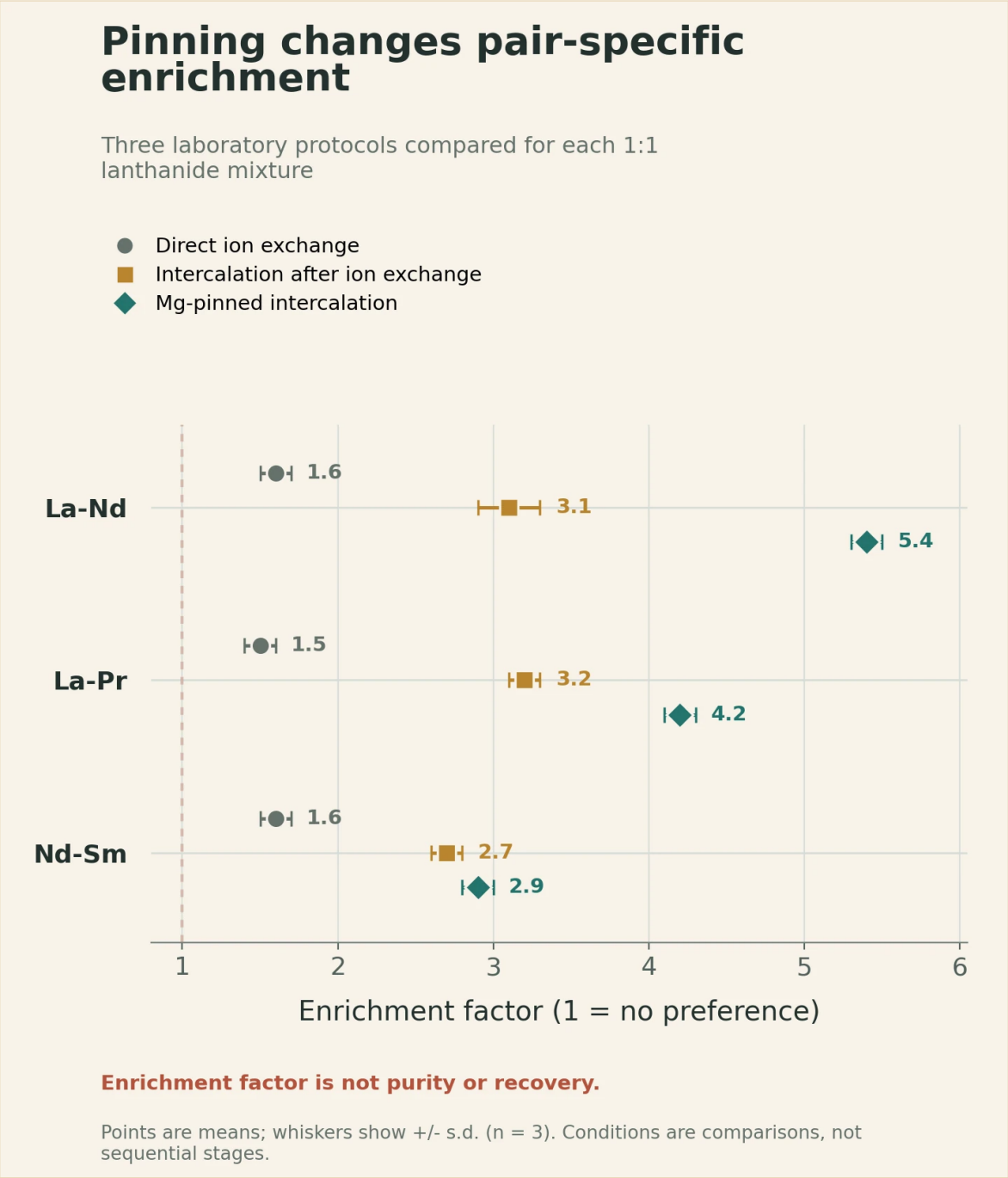
Di dalam celah basah yang lebih sempit itu, ion terhidrasi yang masuk mempunyai ruang lebih sedikit. Mekanisme yang diajukan menggabungkan pengehadan ruang, dehidrasi separa, koordinasi, dan pengikatan. **Koordinasi** bermakna atom-atom terdekat, sering kali oksigen, yang secara langsung mengelilingi dan berinteraksi dengan ion.

Buktinya berasal daripada beberapa jenis pekerjaan. Pengukuran sinar-X menjejak struktur pepejal. Eksperimen elektrokimia mengukur penyisipan dan pemisahan. **Teori fungsi ketumpatan**, sebuah pengiraan mekanik kuantum, membandingkan struktur, hidrasi, dan pengikatan. Pengiraan membantu menafsirkan mekanisme; itu bukan rekaman langsung satu ion yang bergerak melalui saluran.

Mekanismenya juga bukan sekadar “ion kecil melalui, ion besar berhenti”. Selubung air, tindak balas lapisan, kos dehidrasi dan cara ion berkoordinasi dengan pepejal semuanya memainkan peranan.

Pengekalan memperbaiki pemisahan bagi beberapa pasangan bersebelahan

Perubahan terbesar yang ditonjolkan adalah untuk lantanum dan neodimium: pengayaan meningkat dari **1.6 +/- 0.1** tanpa penguncian menjadi **5.4 +/- 0.1** dengan penguncian magnesium. Lantanum berbanding dengan praseodimium meningkat dari **1.5 +/- 0.1** menjadi **4.2 +/- 0.1**. Neodimium berbanding dengan samarium meningkat dari **1.6 +/- 0.1** menjadi **2.9 +/- 0.1**.



Setiap baris membandingkan tiga protokol makmal berasingan, bukan peringkat berturutan daripada satu proses. Faktor 1 bermakna tiada keutamaan; nilai yang lebih tinggi menunjukkan pengayaan khusus pasangan yang lebih kuat. Titik menunjukkan purata dan garis julat menunjukkan +/- sisihan piawai (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Pada pH 2, nilai lantanum-neodimium adalah **5.6 +/- 0.2**. Menaikkan kadar listrik lima kali lipat, dari 0.1C menjadi 0.5C, menurunkannya dari **5.4 +/- 0.1** menjadi **4.3 +/- 0.4**. C-rate membandingkan arus listrik yang diterapkan dengan kapasitas bahan. Kadar yang lebih tinggi memberi ion dan pepejal lebih sedikit masa untuk bertindak balas.

Tiada satu nilai pun yang menggambarkan bahan ini secara universal. Pengayaan bergantung pada pasangan ion, struktur pepejal, keasidan, dan kadar operasi.

Makalah juga menguji bahan terhadap ion non-tanah-jarang yang sangat melimpah. Campuran awal mengandungi satu ion nadir bumi untuk setiap 1,000 ion pesaing. Nilai selektiviti yang dilaporkan sekitar **1,200** terhadap natrium, **6,500** terhadap kalsium, dan **1,700** terhadap magnesium.

Itu merupakan bukti berguna bahawa ion umum tidak semestinya mengatasi proses pemisahan pada keadaan makmal ini. Namun, ini bukan ujian cecair lengkap yang berasal daripada bijih dengan keseluruhan logam, keasidan, dan kontaminannya.

Pengayaan, faktor pemisahan, ketulenan, pengurangan dan perolehan semula ialah hasil yang berbeza

Beberapa saiz prestasi muncul dalam makalah, dan saiz-saiz itu tidak dapat saling menggantikan.

Faktor pengayaan membandingkan nisbah dua ion selepas pemisahan dengan nisbah kedua-duanya sebelum pemisahan. Nilai 5.4 bermakna bahan yang dikesan lebih mengutamakan salah satu anggota pasangan itu sebesar 5.4 kali berbanding dengan campuran awal.

Faktor pemisahan juga memperhitungkan apa yang berbaki di dalam cecair: ia membandingkan jumlah setiap ion yang dikesan dengan jumlah yang tidak dikesan, lalu membandingkan dua keseimbangan tersebut. Oleh itu nilainya dapat terus naik ketika lebih banyak bahan diambil, malah jika faktor pengayaan mengikuti corak yang berbeza.

Ketulenan adalah perkadaran ion yang dipilih dalam pecahan yang diperoleh semula. Demonstrasi dua tahap mencapai sekitar **97.0% ketulenan neodimium** dan **92.3% ketulenan disprosium** pada laluan yang ditentukan.

Pengurangan ialah pecahan ion yang disingkirkan daripada larutan awal. Lapan penambahan berturutan, masing-masing 10 miligram serbuk, menyingkirkan **72% disprosium** dalam ujian neodimium-disprosium dan menghasilkan faktor pemisahan terkumpul sebanyak 10.8.

Perolehan semula bertanya berapa banyak ion yang telah dikesan dapat dilepaskan kembali. Pertukaran ion balik memulihkan **80%** dalam satu operasi neodimium-disprosium. Pelepasan elektrokimia memulihkan **89%** dalam satu operasi lantanum-neodimium.

Perolehan semula menunjukkan bahawa proses dapat dibalik. Itu tidak menetapkan berapa kali elektroda dapat digunakan semula sambil mengekalkan kinerjanya.

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

Empat metrik yang dilaporkan menggunakan penyebut yang berbeza dan berasal daripada eksperimen yang berbeza. Ini adalah kad bukti, bukan peringkat berturutan daripada satu proses.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mengapa dua peratusan yang mengesankan boleh bermakna hal yang berbeza?

Misalkan sebuah proses menyingkirkan 90% salah satu ion daripada cecair awal. Itu adalah pengurangan yang tinggi. Jika banyak ion yang tidak diinginkan turut terbawa, bahan yang diperoleh semula masih boleh mempunyai ketulenan rendah. Sebaliknya, pecahan kecil yang sangat tulen dapat bermakna perolehan semula yang buruk jika sebahagian besar sasaran tertinggal. Penilaian proses memerlukan semua ukuran ini, bukan sekadar angka terbesar.

Radas yang ditunjukkan masih merupakan eksperimen dalam bikar

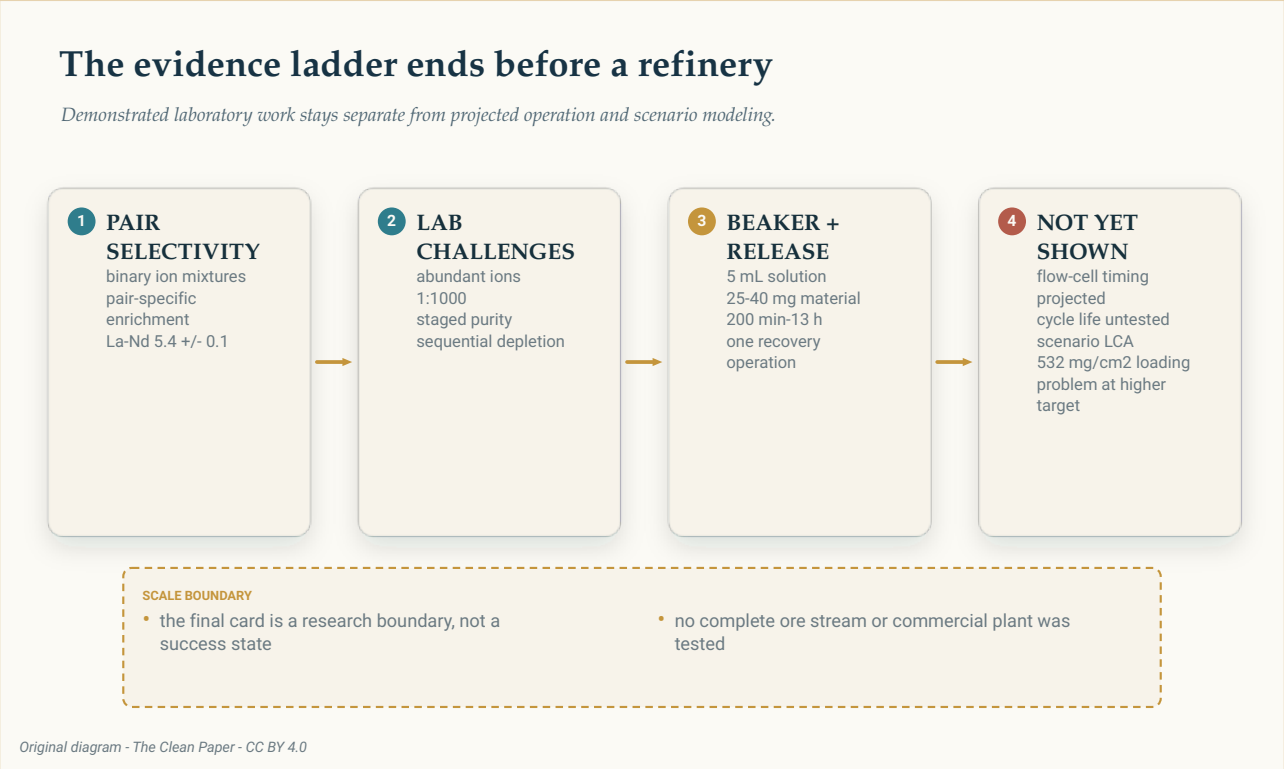
Ujian elektrokimia yang berorientasi pada skala dimulakan dengan **5 mililiter** larutan yang mengandungi 25 milimol per liter dari setiap ion. Elektroda membawa sekitar **25 hingga 40 miligram** bahan aktif.

Satu elektroda menyingkirkan sekitar 40% neodimium. Tiga elektroda yang digunakan secara bersiri mencapai sekitar **90% pengurangan** dan faktor pemisahan terkumpul sebanyak **16.6 +/- 0.4**. Bergantung pada kadar operasi, reaksi berlangsung dari **200 minit hingga 13 jam**.

Saiz dan masa tersebut perlu menjadi bahagian utama kisah kerana itulah yang menentukan apa yang benar-benar telah ditunjukkan.

Suplemen juga mengenal pasti had sesaran jisim. Untuk sasaran bikar dengan kepekatan lebih tinggi, mencapai 50% pengurangan keseluruhan dianggarkan memerlukan **elektroda 266 miligram**, atau **532 miligram bahan aktif per sentimeter persegi**. Memuat begitu banyak bahan pada elektroda kecil akan menyulitkan ion terlarut untuk mencapai keseluruhan bagiannya. Oleh itu, penulis beralih ke larutan yang lebih encer untuk eksperimen bikar.

Sel aliran hipotetis hanya muncul sebagai unjuran. Untuk sel yang diandaikan berukuran 1.25 mililiter dengan elektroda 5 x 5 sentimeter, suplemen menganggarkan sekitar **20 minit pada 1C** atau **40 minit pada 0.5C** untuk sekitar 90% pengurangan. Tiada eksperimen sel aliran seperti itu yang dilaporkan.



Tangga bukti berakhir pada nota had: tersedia bukti makmal biner dan secara berperingkat, sementara masa operasi aliran dan prestasi persekitaran masih berupa unjuran atau berasaskan senario, bukan ditunjukkan pada skala kilang.

The Clean Paper CC BY 4.0

Perbandingan alam sekitar ialah senario, bukan hasil daripada kilang

Penilaian kitaran hidup dalam suplemen membandingkan tahap pemisahan yang berakhir pada oksida nadir bumi dan melaporkan input per **1 kilogram oksida neodimium**.

Analisis itu tidak merangkumi perlombongan, prarawatan bijih, atau rantai penulenan komersial yang lengkap. Proses makmal diwakili menggunakan andaian yang dirangkai dari pelbagai sumber. Umur elektroda **10, 20, dan 100 kitaran** adalah nilai senario dan kepekaan, bukan daya tahan yang diukur dalam kajian ini. Model mengandaikan larutan perolehan semula magnesium dapat digunakan semula hingga konsentrasinya berubah 10%, mengandaikan **95% kitar semula air**, dan memasukkan kalsinasi pada 450-600 darjah Celsius selama dua jam walaupun kalsinasi tidak ditunjukkan secara eksperimen di sini.

Penilaian kitaran hidup mengira beban persekitaran di dalam had sistem yang dinyatakan. Jawapannya hanya seluas had tersebut dan hanya seandal inventori serta andaian skalanya.

Analisis ini dapat menunjukkan di mana tenaga, bahan, dan penggunaan kembali paling mempengaruhi. Analisis itu tidak dapat membuktikan bahawa versi komersial akan mempunyai kesan alam sekitar lebih rendah daripada pengekstrakan pelarut industri.

Satu mekanisme, satu platform dan jalan kejuruteraan yang masih panjang

Makalah ini menunjukkan bahawa jarak dan persekitaran kimia pepejal berlapis terhidrasi dapat dikendalikan secara sengaja untuk memperbaiki pemisahan pasangan lantanida tertentu. Penguncian magnesium tidak sekadar menambahkan lokasi ikatan kimia lain: ia mengehadkan struktur yang perlu dilalui ion berbalut air.

Hasil itu membuka persoalan praktikal. Adakah prestasi dapat bertahan pada campuran sebenar yang berasal daripada bijih? Bolehkah elektroda dibuat dengan muatan jisim yang layak? Sejauh mana stabil oksida mangan selama banyak kitaran penyisipan dan pelepasan? Bolehkah sel berterusan mengekalkan selektiviti, kadar pemprosesan, dan imbangan air? bagaimana perbandingan persekitaran jika menggunakan inventori yang benar-benar diukur pada skala rintis?

Eksperimen ini tidak menjawab persoalan-persoalan tersebut. Ia membuatnya menjadi lebih konkrit.

Pencapaiannya bukan kilang nadir bumi yang telah jadi. Pencapaiannya adalah bukti bahawa beberapa angstrom ruang mengandungi air yang dikendalikan dapat mengubah pemisahan yang sukar.

Ringkasan utama

Para penyelidik menggunakan oksida mangan berlapis terhidrasi untuk memisahkan pasangan ion lantanida tertentu di dalam air. Celah bebas bahan sekitar 6.8-6.9 angstrom, dekat dengan diameter 6.6-7.1 angstrom yang dilaporkan untuk petala hidrasi pertama ion tersebut. Magnesium yang tertahan membantu menjaga saluran dan meningkatkan pengayaan khusus-pasangan, termasuk lantanum-neodimium dari 1.6 menjadi 5.4 dan lantanum-praseodimium dari 1.5 menjadi 4.2. Kajian juga melaporkan ujian terhadap ion yang melimpah, ketulenan secara berperingkat, pengurangan berurutan, dan operasi perolehan semula. Skala yang ditunjukkan tetap berupa ujian bikar 5 mililiter dengan 25-40 miligram bahan aktif dan masa reaksi 200 minit hingga 13 jam. Masa sel aliran hanya diproyeksikan, penggunaan ulang selama banyak kitaran tidak diuji, dan perbandingan kitaran hidup bergantung pada andaian skala makmal. Makalah menyokong mekanisme pengehadan ruang dan sebuah platform makmal, bukan pengganti industri untuk pengekstrakan pelarut.

Semakan tanpa berlebihan

Apa yang ditunjukkan makalah: Mengunci celah oksida mangan terhidrasi pada sekitar 6.8-6.9 angstrom dengan magnesium yang tetap berada di dalamnya mengubah pemisahan pasangan lantanida tertentu. Pengukuran struktur, elektrokimia, dan pengiraan menyokong mekanisme yang melibatkan pengehadan ruang, dehidrasi, koordinasi, dan pengikatan.

Apa yang berkinerja paling baik: Pada keadaan yang ditentukan, pengayaan lantanum-neodimium mencapai 5.4 +/- 0.1 dan lantanum-praseodimium mencapai 4.2 +/- 0.1. Nilai untuk pasangan lain berbeza. Eksperimen berasingan melaporkan hasil ketulenan, pengurangan, dan perolehan semula yang menggunakan penyebut berbeza.

Apa yang tidak ditunjukkan: Pemisah universal untuk semua unsur nadir bumi; operasi pada aliran bijih lengkap; sel aliran berterusan yang telah ditunjukkan; elektroda tahan banyak kitaran; penggantian pengekstrakan pelarut; atau keunggulan persekitaran komersial yang telah dibuktikan.

Had skala utama: Ujian yang ditunjukkan menggunakan 5 mililiter larutan, sekitar 25-40 miligram bahan aktif, dan 200 minit hingga 13 jam. Sasaran dengan kepekatan lebih tinggi menyiratkan masalah cas 532 miligram per sentimeter persegi. Masa aliran diekstrapolasi. Umur elektroda dan input kitar semula utama dalam penilaian kitaran hidup merupakan andaian.

Sejauh mana pembaca umum patut yakin? Keyakinan tinggi pada pengukuran makmal yang dilaporkan untuk pasangan dan keadaan yang disebutkan. Keyakinan sedang pada tafsiran molekul yang diajukan kerana tafsiran itu menggabungkan struktur dan elektrokimia langsung dengan pengiraan. Keyakinan rendah bahawa data ketika ini dapat meramalkan kadar pemprosesan, umur pakai, atau prestasi persekitaran pada skala industri.

Sumber

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