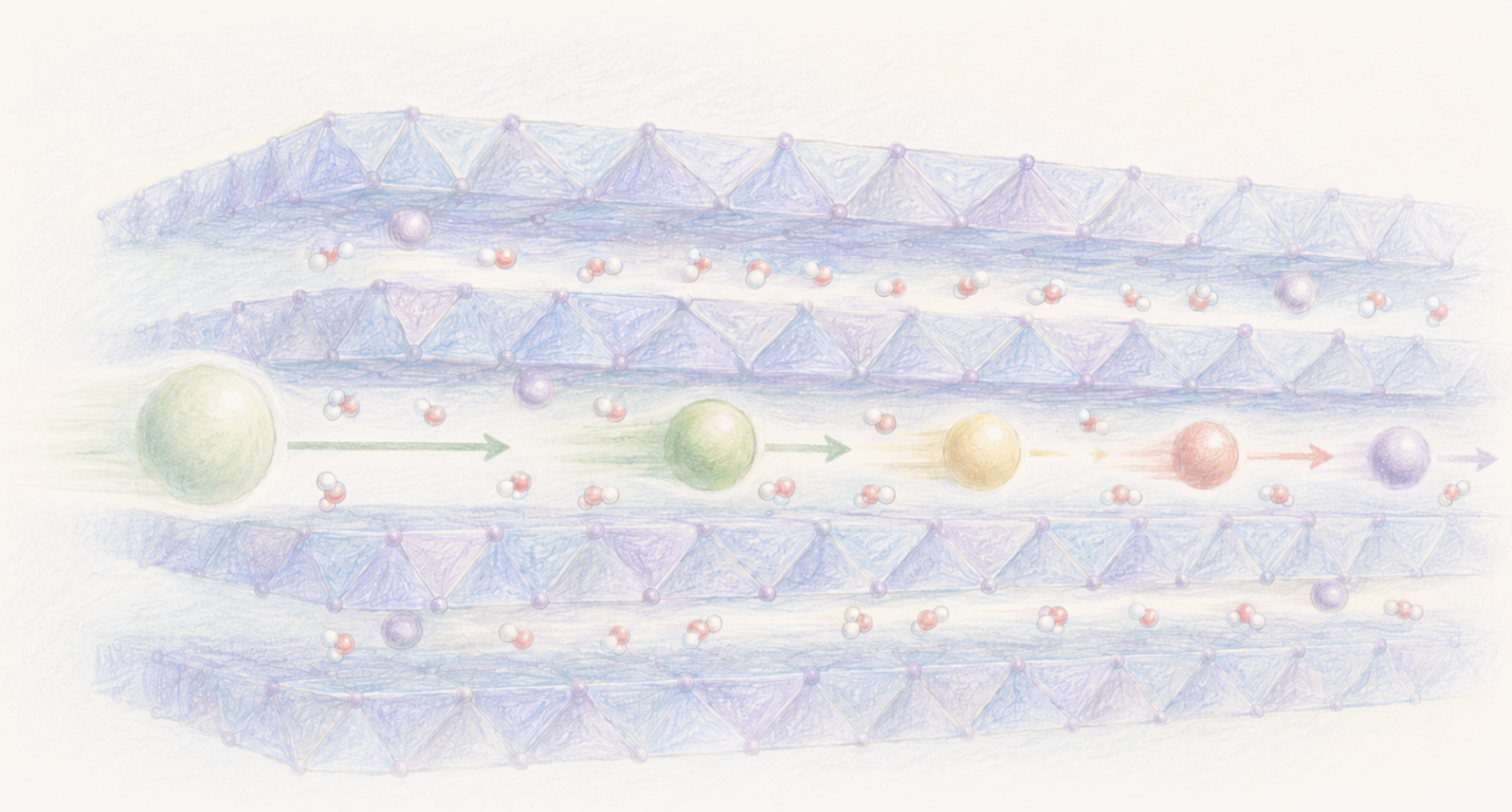


The Clean Paper

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

Ghim một kênh khoáng chứa nước giúp tách các ion đất hiếm rất giống nhau

Magie giữ một khe mangan oxit ngậm nước gần bằng bề rộng vỏ nước của ion lanthanide và cải thiện làm giàu theo cặp trong thử nghiệm phòng thí nghiệm. Công trình được chứng minh chỉ dùng mililit dung dịch và miligram vật liệu; vận hành dòng chảy, tuổi thọ chu kỳ dài và hiệu năng môi trường thương mại vẫn chưa được chứng minh.

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

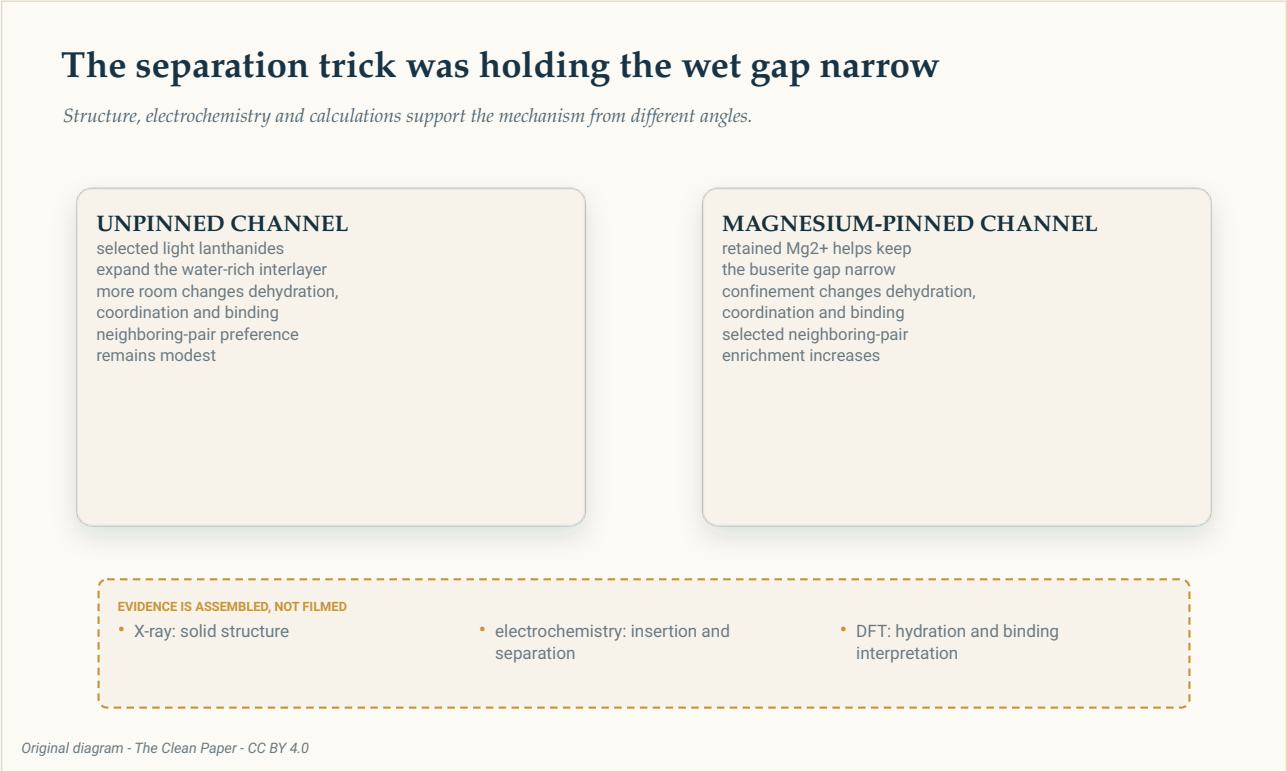
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Giữ cố định một kênh khoáng chứa nước giúp tách các ion đất hiếm rất giống nhau

Các ion đất hiếm khó tách vì cùng lý do anh chị em có thể khó phân biệt từ xa: khác biệt là có thật, nhưng rất nhỏ.

Các lanthanide nằm cạnh nhau trong bảng tuần hoàn và thường tạo ion có cùng điện tích. Kích thước của chúng thay đổi dần dọc chuỗi, trong khi hành vi hóa học vẫn tương tự. Vì thế tinh chế công nghiệp phải dựa vào rất nhiều bước tách lặp lại.

Một nghiên cứu phòng thí nghiệm mới tiếp cận bài toán đó bằng sự giam giữ không gian. Các nhà nghiên cứu dùng các lớp mangan oxit xếp chồng, giữa chúng là một khe chứa nước. Một ion đất hiếm tiến tới khe này trong lớp vỏ các phân tử nước. Nếu không có “nẹp”, các lớp có thể tách xa nhau để chứa nó. Ion magie đóng vai trò như nẹp: khi chúng còn ở giữa các lớp, chúng giúp giữ khe hẹp. Khi đó các ion đất hiếm khác nhau phải trả chi phí năng lượng khác nhau để mất bớt nước, đi vào kênh và gắn với nguyên tử oxy trong chất rắn.



Các kênh không ghim và ghim bằng magie là diễn giải cơ chế được hỗ trợ bởi cấu trúc, điện hóa và tính toán. Không một thí nghiệm đơn lẻ nào quan sát trực tiếp toàn bộ chuỗi phân tử.

The Clean Paper CC BY 4.0

Với một cặp được thử, lanthanum và neodymium, việc **ghim** này làm hệ số làm giàu tăng từ 1,6 lên **5,4**. Với lanthanum và praseodymium, nó tăng từ 1,5 lên **4,2**. Hệ số làm giàu so sánh tỷ lệ hai ion sau tách với tỷ lệ của chúng trước tách. Giá trị 1 nghĩa là không có ưu tiên; 5,4 nghĩa vật liệu được bắt giữ ưu tiên neodymium hơn lanthanum mạnh gấp 5,4 lần so với hỗn

hợp ban đầu.

Đó là các kết quả phòng thí nghiệm có ý nghĩa nhưng đặc hiệu theo từng cặp. Chúng không phải bằng chứng mọi đất hiếm giờ có thể được tách sạch, một quy trình dòng chảy đã được chứng minh hay chiết dung môi có thể bị thay thế.

Ý tưởng mạnh nhất trong bài nhỏ hơn nhiều so với một nhà máy tinh luyện: giữ một khe khoáng ướt không mở rộng.

Một ion trong nước lớn hơn ion trần

Các nguyên tố đất hiếm gồm lanthanide cộng scandium và yttrium. Nghiên cứu thử mười hai ion lanthanide mang điện dương từ lanthanum đến ytterbium. Cerium bị loại vì dễ đổi trạng thái oxy hóa, còn promethium phóng xạ bị loại.

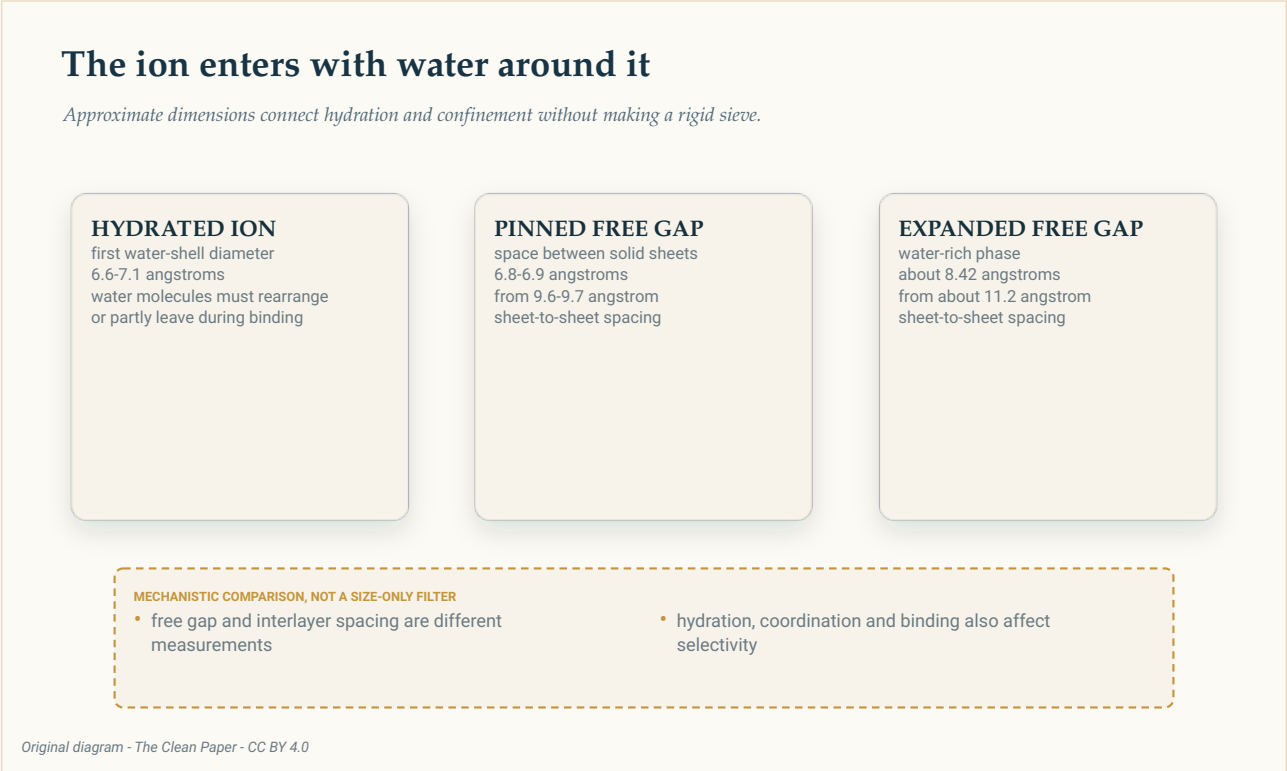
Trong nước, ion không đi một mình. Các phân tử nước sắp xếp quanh điện tích của nó tạo thành **vỏ hydrat hóa**. Để đi vào kênh hẹp và gắn lên chất rắn, ion có thể phải tái sắp xếp hoặc bỏ một phần lớp nước này. Chi phí năng lượng phụ thuộc cả ion lẫn môi trường xung quanh.

Kích thước được đo bằng **angstrom (Å)**. Một angstrom bằng một phần mười tỷ mét (**1 Å** = 10^{-10} **m**). Vỏ hydrat hóa thứ nhất của các lanthanide được thử có đường kính khoảng **6,6 đến 7,1 Å**.

Các nhà nghiên cứu dùng một mangan oxit ngậm nước dạng lớp gọi là buserite. Các lớp xếp chồng cách nhau khoảng **9,6 đến 9,7 angstrom**, đo từ vị trí lớp lặp này tới lớp kế tiếp. Nhưng bản thân lớp chiếm không gian. Khe tự do chứa nước thật sự giữa các lớp chỉ khoảng **6,8 đến 6,9 angstrom**.

Sự phân biệt đó quan trọng. Khoảng cách giữa lớp 9,7 angstrom không phải một kênh mở 9,7 angstrom.

Một số lanthanide nhẹ làm cấu trúc nở ra thành pha giàu nước hơn. Ở đó khoảng cách lớp–lớp khoảng **11,2 angstrom** và khe tự do ước tính khoảng **8,42 angstrom**. Một cấu trúc họ hàng hẹp hơn, birnessite, có khe tự do khoảng **4,42 angstrom**.



So sánh là giữa đường kính gần đúng của vỏ hydrat hóa và khe tự do chứa nước, không phải giữa ion trần và toàn bộ khoảng cách lớp–lớp. Kích thước là một phần của cơ chế, không phải toàn bộ lời giải thích.

The Clean Paper CC BY 4.0

Khoáng vật có thể thích nghi với ion

Không có magie ghim, kênh không phải một cái sàng cứng: các lớp xếp chồng có thể di chuyển. Trong thí nghiệm, các ion nhẹ hơn lanthanum, praseodymium và neodymium khiến vật liệu hấp thu thêm nước và mở rộng hơn. Các ion nặng hơn từ europium tới ytterbium có xu hướng giữ kênh hẹp. Samarium nằm giữa hai kiểu phản ứng.

Bài báo gọi kiểu đầu là **Nhóm I** và kiểu sau là **Nhóm II**. Đây là nhãn cho cách các ion làm vật liệu cụ thể này phản ứng, không phải số nhóm trong bảng tuần hoàn. Ranh giới cũng có thể đổi dưới điều kiện thực nghiệm khác.

Khác biệt cấu trúc đó giúp với các cặp khác nhóm. Trong trao đổi ion trực tiếp, hệ số làm giàu được báo cáo là **7,8** cho lanthanum so với dysprosium, **5,7** cho praseodymium so với dysprosium, **4,5** cho neodymium so với dysprosium và **2,6** cho neodymium so với europium.

Phần lớn các cặp lân cận khó hơn nhiều, với hệ số làm giàu gần 1,1. Giá trị gần 1 nghĩa là ít ưu tiên. Vật liệu phân biệt dễ hơn khi hai ion ưa các cấu trúc kênh khác nhau so với khi chúng nằm gần nhau trong cùng một nhóm phản ứng.

Magie ghim kênh

Sau đó các nhà nghiên cứu dùng **xen cài điện hóa**: phản ứng điện chèn ion vào giữa các lớp chất rắn. Ion magie vẫn ở trong kênh khi ion đất hiếm đi vào. Magie được giữ lại giúp khoảng cách buserite không nở ra.

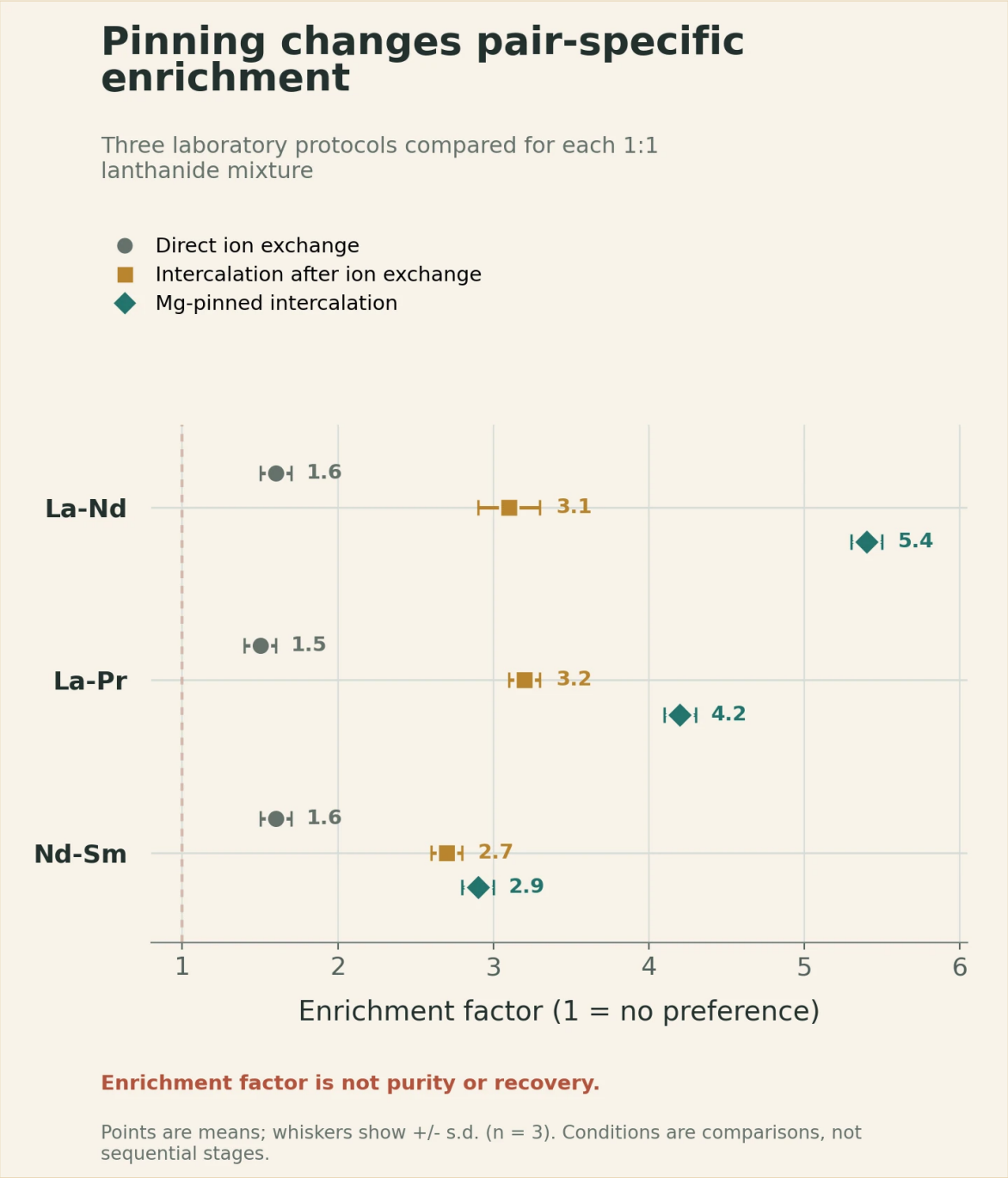
Bên trong khe ướt hẹp hơn này, ion ngậm nước đi vào có ít chỗ hơn. Cơ chế được đề xuất kết hợp giam giữ, mất nước một phần, phối trí và gắn kết. **Phối trí** là các nguyên tử lân cận, thường là oxy, trực tiếp bao quanh và tương tác với ion.

Bằng chứng đến từ nhiều loại công việc. Đo tia X theo dõi cấu trúc chất rắn. Thí nghiệm điện hóa đo quá trình chèn và tách. **Lý thuyết phiếm hàm mật độ**, một phép tính cơ học lượng tử, so sánh cấu trúc, hydrat hóa và gắn kết. Các phép tính giúp diễn giải cơ chế; chúng không phải video trực tiếp của một ion đi qua kênh.

Cơ chế cũng không đơn giản là “ion nhỏ đi qua, ion lớn bị chặn”. Vỏ nước, cách các lớp phản ứng, chi phí mất nước và cách ion phối trí với chất rắn đều góp phần.

Ghim cải thiện một số cặp lân cận

Thay đổi nổi bật nhất là lanthanum và neodymium: hệ số làm giàu tăng từ **1,6 +/- 0,1** khi không ghim lên **5,4 +/- 0,1** khi ghim bằng magie. Lanthanum so với praseodymium tăng từ **1,5 +/- 0,1** lên **4,2 +/- 0,1**. Neodymium so với samarium tăng từ **1,6 +/- 0,1** lên **2,9 +/- 0,1**.



Mỗi hàng so sánh ba quy trình phòng thí nghiệm riêng biệt, không phải các giai đoạn liên tiếp của một quá trình. Hệ số 1 nghĩa là không có ưu tiên; giá trị cao hơn chỉ làm giàu mạnh hơn theo từng cặp. Các điểm là trung bình và các râu thể hiện +/- độ lệch chuẩn (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Ở pH 2, giá trị lanthanum–neodymium là **5,6 +/- 0,2**. Tăng tốc độ điện gấp năm lần, từ 0,1C lên 0,5C, làm nó giảm từ **5,4 +/- 0,1** xuống **4,3 +/- 0,4**. C-rate so sánh dòng điện áp dụng với dung lượng vật liệu. Tốc độ cao hơn cho ion và chất rắn ít thời gian phản ứng hơn.

Không có một giá trị nào mô tả vật liệu một cách phổ quát. Làm giàu phụ thuộc cặp ion, cấu trúc chất rắn, độ axit và tốc độ vận hành.

Bài báo còn thử vật liệu với các ion không phải đất hiếm có mặt dư thừa. Hỗn hợp ban đầu có một ion đất hiếm cho mỗi 1.000 ion cạnh tranh. Độ chọn lọc báo cáo khoảng **1.200** so với natri, **6.500** so với canxi và **1.700** so với magie.

Đây là bằng chứng hữu ích rằng ion phổ biến không tự động áp đảo quá trình tách trong các điều kiện phòng thí nghiệm này. Nó không phải phép thử một dung dịch hoàn chỉnh từ quặng với toàn bộ kim loại, độ axit và tạp chất.

Làm giàu, hệ số tách, độ tinh khiết, mức loại bỏ và thu hồi là các kết quả khác nhau

Bài báo dùng nhiều chỉ số hiệu năng và không thể thay thế chúng cho nhau.

Hệ số làm giàu so sánh tỷ lệ hai ion sau tách với tỷ lệ trước tách. Giá trị 5,4 nghĩa là vật liệu bắt giữ ưu tiên một thành viên của cặp mạnh gấp 5,4 lần so với hỗn hợp ban đầu.

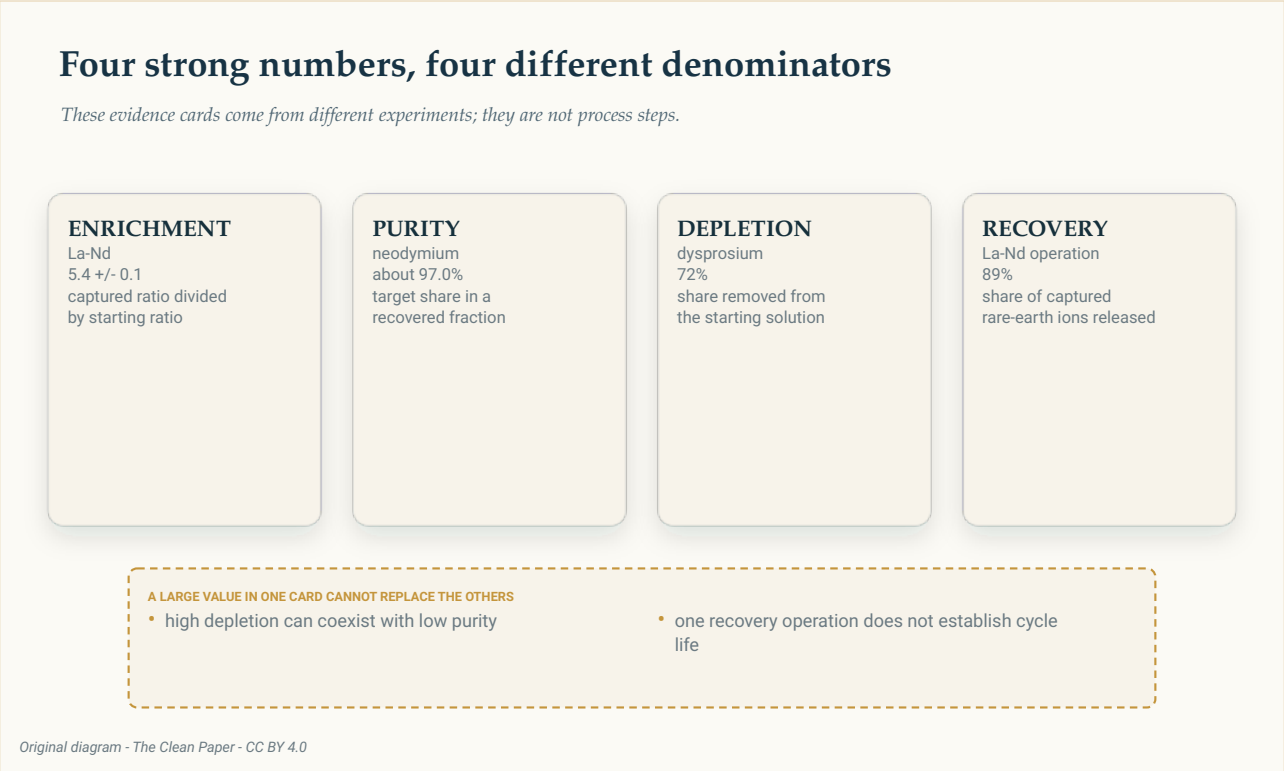
Hệ số tách còn tính cả phần còn lại trong dung dịch: nó so sánh lượng mỗi ion bị bắt với lượng không bị bắt, rồi so sánh hai cân bằng đó. Vì vậy nó có thể tăng khi nhiều vật liệu bị loại khỏi dung dịch dù hệ số làm giàu diễn biến khác.

Độ tinh khiết là tỷ phần của một ion mục tiêu trong phần thu hồi. Các minh chứng hai giai đoạn đạt khoảng **97,0% độ tinh khiết neodymium** và **92,3% độ tinh khiết dysprosium** theo các lộ trình cụ thể.

Mức loại bỏ là tỷ phần bị lấy khỏi dung dịch ban đầu. Tám lần bổ sung nối tiếp, mỗi lần 10 miligram bột, loại **72% dysprosium** trong thử nghiệm neodymium–dysprosium và tạo hệ số tách tích lũy 10,8.

Thu hồi hỏi bao nhiêu ion đã bắt có thể được giải phóng sau đó. Trao đổi ion ngược thu hồi **80%** trong một thao tác neodymium–dysprosium. Tháo bằng điện hóa thu hồi **89%** trong một thao tác lanthanum–neodymium.

Thu hồi cho thấy tính thuận nghịch. Nó không xác lập điện cực có thể tái sử dụng bao nhiêu lần mà vẫn giữ hiệu năng.



Bốn chỉ số được báo cáo dùng các mẫu số khác nhau và đến từ các thí nghiệm khác nhau. Chúng là các thẻ bằng chứng, không phải các giai đoạn nối tiếp của một quá trình.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Vì sao hai tỷ lệ phần trăm ấn tượng có thể nghĩa khác nhau?**
>
> Giả sử một quy trình loại 90% một ion khỏi dung dịch ban đầu. Đó là mức loại bỏ cao. Nếu nhiều ion không mong muốn đi cùng, vật liệu thu hồi vẫn có thể có độ tinh khiết thấp. Ngược lại, một phần nhỏ rất tinh khiết có thể đại diện cho thu hồi kém nếu phần lớn mục tiêu bị bỏ lại. Đánh giá quy trình cần mọi cân bằng này, không chỉ con số lớn nhất.

Thiết bị được chứng minh vẫn là thí nghiệm trong cốc

Các thử nghiệm điện hóa hướng tới quy mô bắt đầu với **5 mililit** dung dịch chứa 25 millimol trên lít của mỗi ion. Điện cực mang khoảng **25 đến 40 miligram** vật liệu hoạt tính.

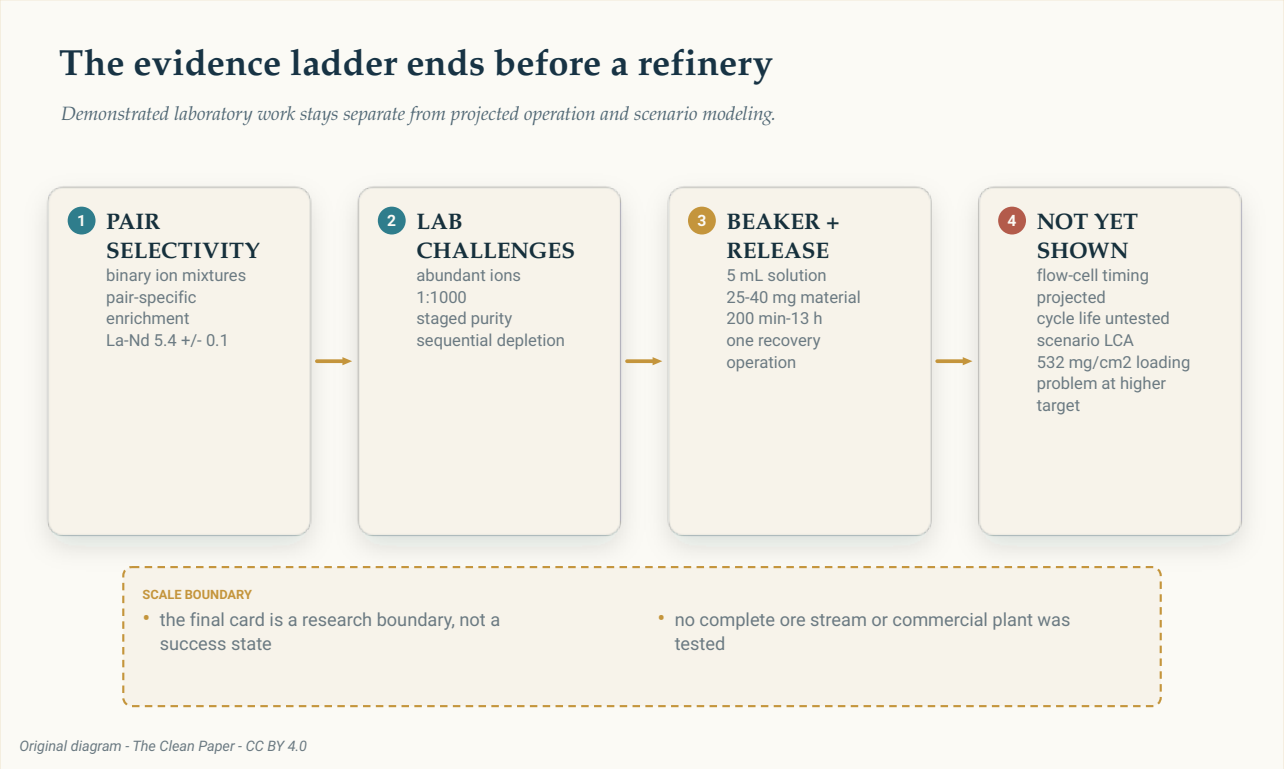
Một điện cực loại khoảng 40% neodymium. Ba điện cực dùng nối tiếp đạt khoảng **90% mức loại bỏ** và hệ số tách tích lũy **16,6 +/- 0,4**. Tùy tốc độ vận hành, phản ứng kéo dài từ **200 phút đến 13 giờ**.

Những kích thước và thời gian đó thuộc về câu chuyện chính vì chúng xác định cái gì thực sự

được chứng minh.

Phần bổ sung còn xác định một giới hạn truyền khối. Với mục tiêu cốc ở nồng độ cao hơn, để đạt 50% tổng mức loại bỏ ước tính cần một **điện cực 266 miligram**, tức **532 miligram vật liệu hoạt tính trên mỗi centimet vuông**. Nhồi nhiều vật liệu như vậy lên điện cực nhỏ sẽ làm ion hòa tan khó tiếp cận toàn bộ. Vì vậy các tác giả chuyển sang dung dịch loãng hơn cho thí nghiệm cốc.

Một flow cell giả định chỉ xuất hiện dưới dạng dự phóng. Với cell giả định 1,25 mililit và điện cực 5 x 5 centimet, phần bổ sung ước tính khoảng **20 phút ở 1C** hoặc **40 phút ở 0,5C** để đạt khoảng 90% loại bỏ. Không có thí nghiệm flow-cell như vậy được báo cáo.



Bậc thang kết thúc ở một ranh giới: có bằng chứng nhị phân và theo giai đoạn ở phòng thí nghiệm, trong khi thời gian flow-cell và hiệu năng môi trường vẫn là dự phóng hoặc kịch bản, chưa được chứng minh ở quy mô nhà máy.

The Clean Paper CC BY 4.0

So sánh môi trường là một kịch bản, không phải kết quả nhà máy

Đánh giá vòng đời bổ sung so sánh các bước tách kết thúc ở oxit đất hiếm và báo đầu vào trên **1 kilogram neodymium oxide**.

Nó không bao gồm khai mỏ, tiền xử lý quặng hay toàn bộ chuỗi tinh luyện thương mại. Quy trình phòng thí nghiệm được biểu diễn bằng các giả định ghép từ nhiều nguồn. Tuổi thọ điện cực **10, 20 và 100 chu kỳ** là giá trị kịch bản và độ nhạy, không phải độ bền được đo trong nghiên cứu. Mô hình giả định dung dịch thu hồi magie có thể tái sử dụng tới khi nồng độ thay đổi 10%, giả định **95% tái chế nước**, và bao gồm nung ở 450–600 độ C trong hai giờ dù việc nung không được chứng minh thực nghiệm ở đây.

Đánh giá vòng đời tính gánh nặng môi trường bên trong một ranh giới hệ đã nêu. Câu trả lời chỉ rộng bằng ranh giới đó và chỉ đáng tin bằng kiểm kê cùng giả định quy mô của nó.

Phân tích có thể xác định nơi năng lượng, vật liệu và tái sử dụng quan trọng. Nó không thể chứng minh một phiên bản thương mại sẽ có tác động môi trường thấp hơn chiết dung môi công nghiệp.

Một cơ chế, một nền tảng và con đường kỹ thuật còn dài

Bài báo xác lập rằng khoảng cách và môi trường hóa học của một chất rắn lớp ngậm nước có thể được điều khiển có chủ đích để cải thiện một số phép tách lanthanide. Ghim bằng magie không chỉ thêm một vị trí gắn hóa học khác: nó ràng buộc cấu trúc mà các ion bọc nước phải đi qua.

Kết quả đó mở ra các câu hỏi thực dụng. Hiệu năng có sống sót trong hỗn hợp thật từ quặng không? Điện cực có thể sản xuất với tải khối lượng khả thi không? Mangan oxit ổn định đến đâu qua nhiều chu kỳ chèn và giải phóng? Cell liên tục có duy trì độ chọn lọc, thông lượng và cân bằng nước không? So sánh môi trường sẽ ra sao với kiểm kê pilot-scale đo thực tế?

Thí nghiệm không trả lời những câu đó. Nó làm chúng cụ thể hơn.

Thành tựu không phải một nhà máy tinh luyện đất hiếm hoàn chỉnh. Nó là bằng chứng rằng vài angstrom không gian chứa nước được kiểm soát có thể thay đổi một phép tách khó.

Tóm tắt gọn

Các nhà nghiên cứu dùng mangan oxit dạng lớp ngậm nước để tách một số cặp ion lanthanide trong nước. Khe tự do của vật liệu khoảng 6,8–6,9 angstrom, gần với đường kính 6,6–7,1 angstrom được báo cáo của vỏ hydrat hóa thứ nhất. Magie được giữ lại giúp ghim kênh và cải thiện làm giàu theo cặp, gồm lanthanum–neodymium từ 1,6 lên 5,4 và lanthanum–praseodymium từ 1,5 lên 4,2. Nghiên cứu còn báo thử thách với ion dư, độ tinh khiết theo giai đoạn, loại bỏ nối tiếp và thao tác thu hồi. Quy mô chứng minh vẫn là thí nghiệm cốc 5 mililit với 25–40 miligram vật liệu hoạt tính và thời gian phản ứng 200 phút đến 13 giờ. Thời gian flow-cell chỉ được dự phóng, tái sử dụng qua nhiều chu kỳ chưa được thử và so sánh vòng đời

phụ thuộc giả định quy mô phòng thí nghiệm. Bài báo hỗ trợ một cơ chế giam giữ và một nền tảng phòng thí nghiệm, không phải thay thế công nghiệp cho chiết dung môi.

Đánh giá thẳng thắn

Bài báo cho thấy gì: Giữ một khe mangan oxit ngậm nước gần 6,8–6,9 angstrom bằng magie được giữ lại làm thay đổi sự tách của một số cặp lanthanide. Đo cấu trúc, điện hóa và tính toán hỗ trợ cơ chế gồm giam giữ, mất nước, phối trí và gắn kết.

Điều hoạt động tốt nhất: Trong điều kiện cụ thể, làm giàu lanthanum–neodymium đạt 5,4 +/- 0,1 và lanthanum–praseodymium đạt 4,2 +/- 0,1. Các cặp khác cho giá trị khác. Các thí nghiệm riêng báo độ tinh khiết, loại bỏ và thu hồi dùng các mẫu số khác nhau.

Điều nó không cho thấy: Một bộ tách phổ quát cho mọi đất hiếm; vận hành trên dòng quặng hoàn chỉnh; flow cell liên tục đã được chứng minh; điện cực bền qua nhiều chu kỳ; thay thế chiết dung môi; hay ưu thế môi trường thương mại đã được chứng minh.

Giới hạn quy mô chính: Thử nghiệm chứng minh dùng 5 mililit dung dịch, khoảng 25–40 miligram vật liệu hoạt tính và 200 phút đến 13 giờ. Mục tiêu nồng độ cao hơn dẫn tới vấn đề tải 532 miligram trên centimet vuông. Thời gian dòng chảy là ngoại suy. Tuổi thọ điện cực và các đầu vào tái chế lớn trong đánh giá vòng đời là giả định.

Một độc giả phổ thông nên tin cậy đến mức nào? Tin cao vào các phép đo phòng thí nghiệm được báo cáo cho các cặp và điều kiện cụ thể. Tin vừa phải vào diễn giải phân tử đề xuất vì nó kết hợp cấu trúc và điện hóa trực tiếp với tính toán. Tin thấp rằng dữ liệu hiện tại dự đoán được thông lượng, tuổi thọ hay hiệu năng môi trường công nghiệp.

Nguồn

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