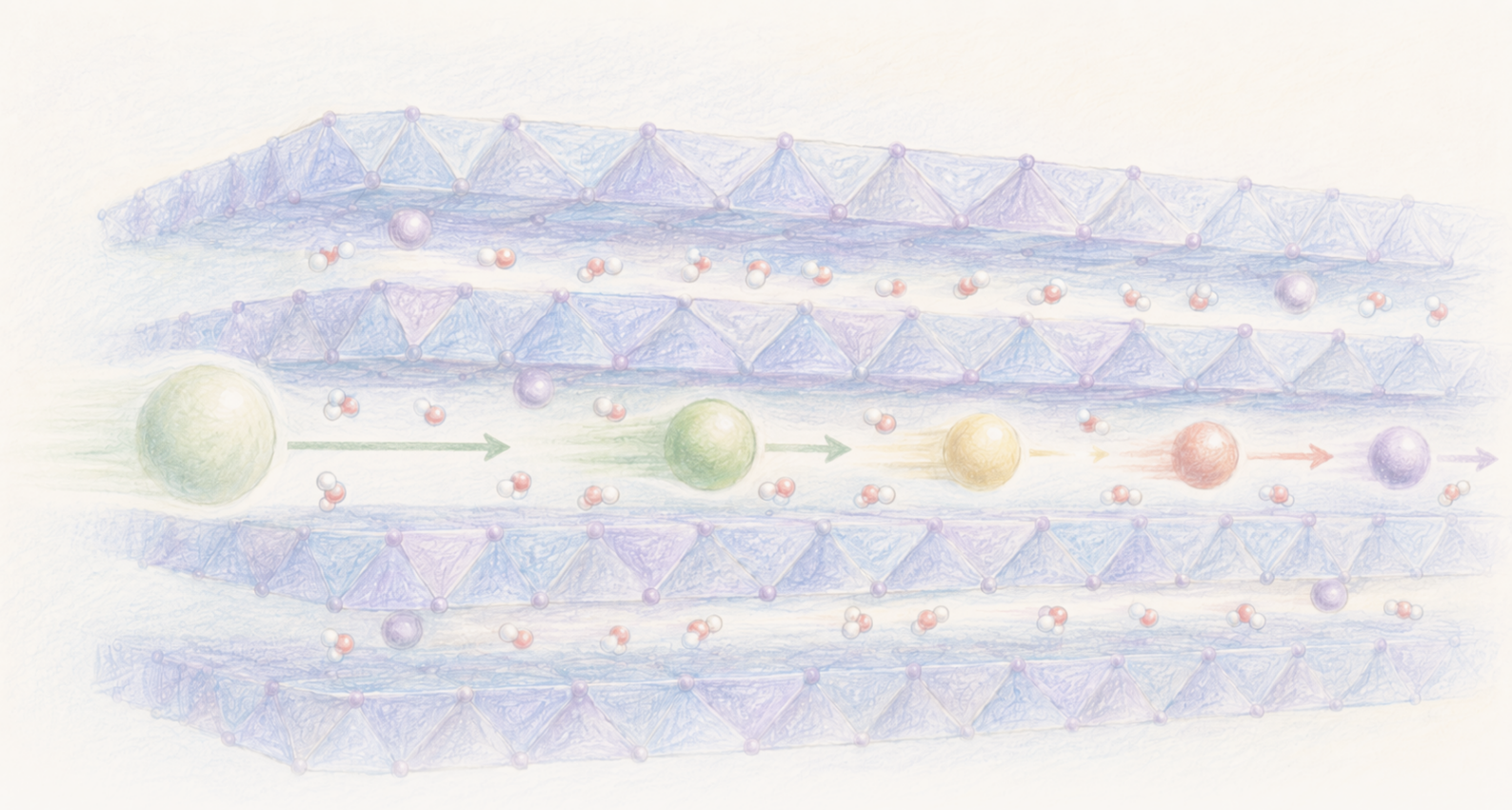


The Clean Paper

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

Stabiliser un canal minéral rempli d'eau a aidé à séparer des ions de terres rares très similaires

Le magnésium a maintenu un espace hydraté dans un oxyde de manganèse à une largeur proche de celle de la couche d'eau entourant un ion lanthanide et a amélioré l'enrichissement de certaines paires lors d'essais en laboratoire. Les démonstrations ont utilisé des millilitres de solution et des milligrammes de matériau ; le fonctionnement en flux, la longue durée de vie en cycles et les performances environnementales commerciales restent à démontrer.

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

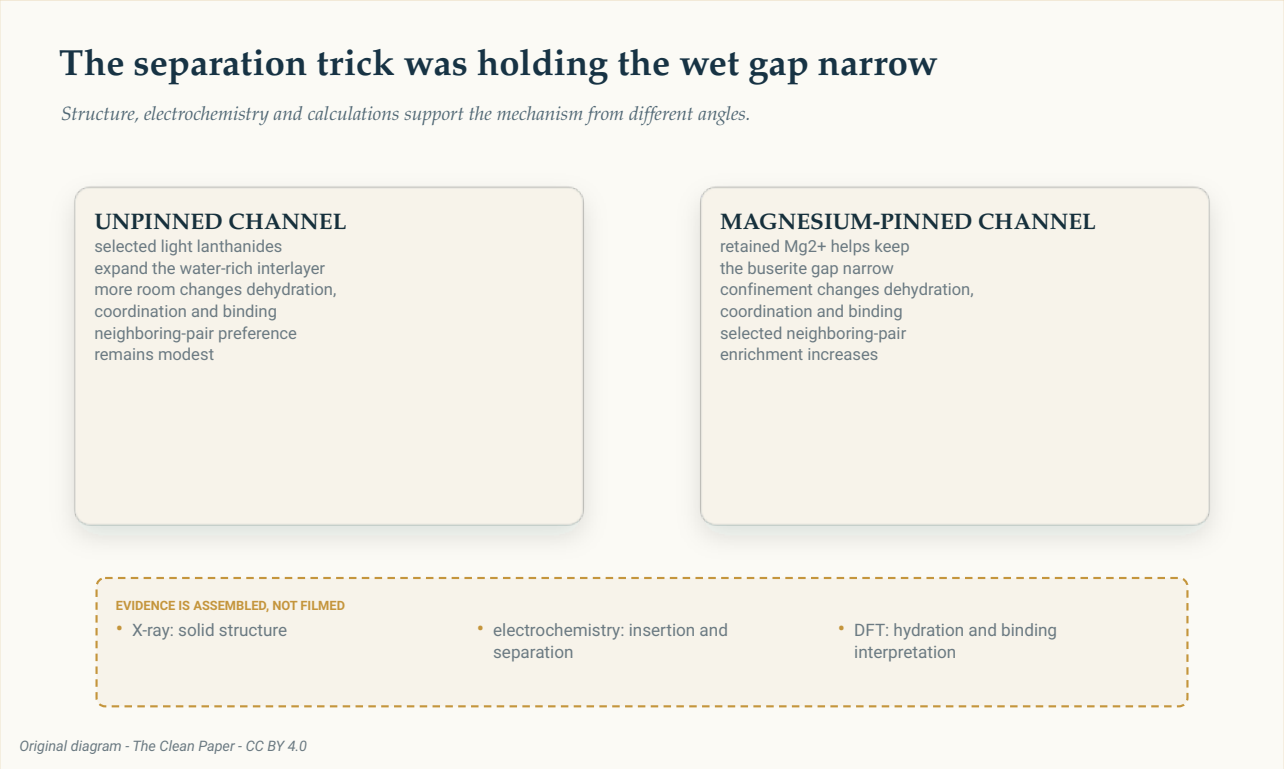
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Stabiliser un canal minéral rempli d'eau a aidé à séparer des ions de terres rares similaires

Les ions de terres rares sont difficiles à séparer pour la même raison que des frères et sœurs peuvent être difficiles à distinguer de loin : les différences existent, mais elles sont petites.

Les lanthanides sont voisins dans le tableau périodique et forment généralement des ions de même charge. Leur taille varie progressivement le long de la série, tandis que leur comportement chimique reste similaire. Le raffinage industriel repose donc sur de nombreuses étapes de séparation répétées.

Une nouvelle étude de laboratoire a abordé ce problème par le confinement. Les chercheurs ont utilisé des feuillets empilés d'oxyde de manganèse séparés par un espace rempli d'eau. Un ion de terre rare s'approche de cet espace entouré de molécules d'eau. Sans renfort, les feuillets peuvent s'écarter pour l'accueillir. Les ions magnésium ont joué le rôle d'une entretoise : en restant entre les feuillets, ils ont contribué à maintenir l'espace étroit. Les différents ions de terres rares ont alors dû payer des coûts énergétiques différents pour perdre une partie de leur eau, entrer dans le canal et se lier aux atomes d'oxygène du solide.



Le canal non stabilisé et le canal stabilisé par le magnésium sont des interprétations mécanistiques étayées par la structure, l'électrochimie et les calculs. Aucune expérience unique n'a observé toute la séquence moléculaire.

The Clean Paper CC BY 4.0

Pour une paire testée, lanthane et néodyme, cette **stabilisation** a fait passer le facteur d'enrichissement de 1,6 à **5,4**. Pour le lanthane et le praséodyme, il est passé de 1,5 à **4,2**. Un facteur d'enrichissement compare le rapport entre les deux ions après séparation à leur rapport avant séparation. Une valeur

de 1 signifierait l'absence de préférence ; 5,4 signifie que le matériau capturé favorisait le néodyme par rapport au lanthane 5,4 fois plus fortement que le mélange initial.

Ce sont des résultats de laboratoire significatifs et propres à certaines paires. Ils ne prouvent pas que toutes les terres rares peuvent désormais être séparées proprement, qu'un procédé en flux a été démontré ou que l'extraction par solvant peut être remplacée.

L'idée la plus forte de l'article est plus petite qu'une raffinerie : empêcher un espace minéral humide de s'ouvrir.

Dans l'eau, un ion est plus grand que l'atome nu

Les terres rares comprennent les lanthanides ainsi que le scandium et l'yttrium. L'étude a testé douze ions lanthanides positifs, du lanthane à l'ytterbium. Le cérium a été exclu parce qu'il change facilement d'état d'oxydation, et le prométhium radioactif a également été exclu.

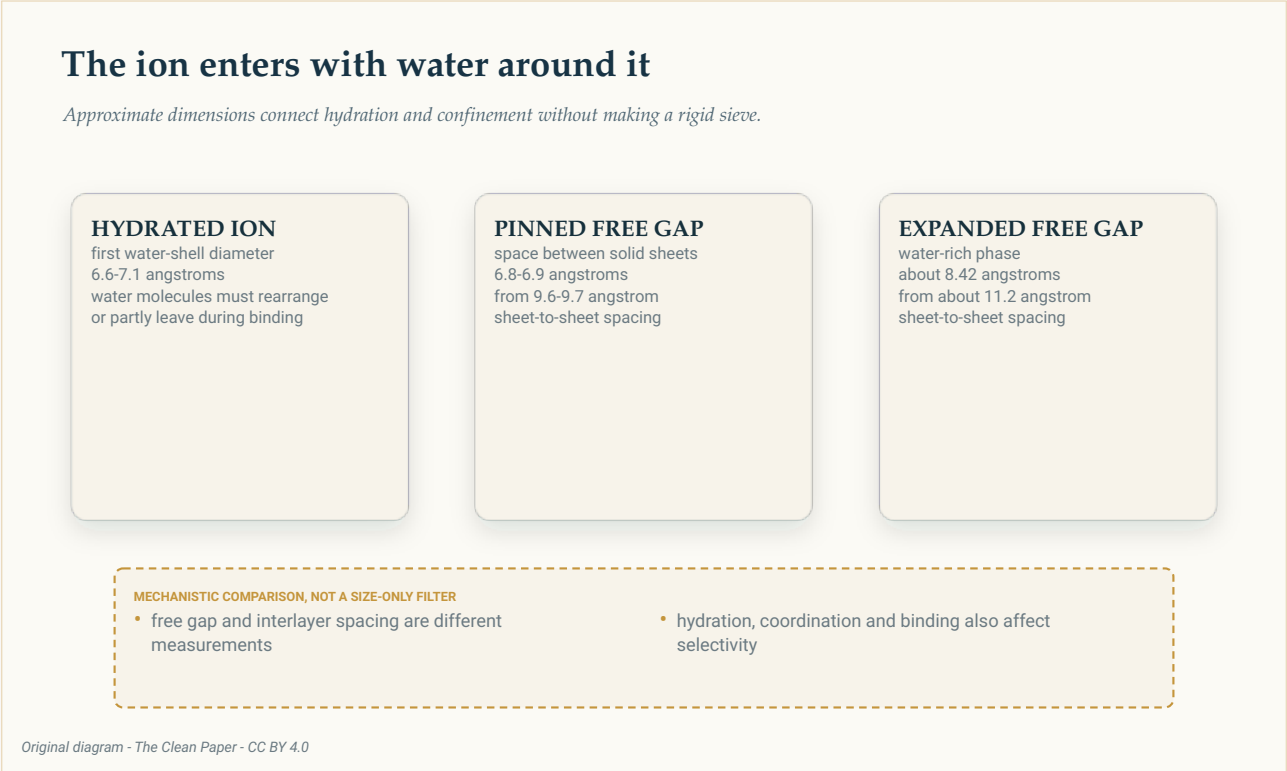
Dans l'eau, un ion ne se déplace pas seul. Des molécules d'eau s'organisent autour de sa charge pour former une **couche d'hydratation**. Pour entrer dans un canal étroit et se lier à un solide, l'ion peut devoir réorganiser ou perdre une partie de cette couche d'eau. Le coût énergétique dépend à la fois de l'ion et de son environnement.

Les dimensions sont mesurées en **ångströms (Å)**. Un ångström vaut un dix-milliardième de mètre — **1 Å =** 10^{-10} **m**. Le diamètre de la première couche d'hydratation des lanthanides testés était rapporté comme étant d'environ **6,6 à 7,1 Å**.

Les chercheurs ont utilisé un oxyde de manganèse hydraté en couches appelé buserite. Ses feuillets empilés étaient espacés d'environ **9,6 à 9,7 ångströms**, mesurés d'une position répétitive du feuillet à la suivante. Mais le feuillet lui-même occupe de l'espace. L'espace libre rempli d'eau entre les feuillets ne mesurait qu'environ **6,8 à 6,9 ångströms**.

Cette distinction compte. Un espacement interfoliaire de 9,7 ångströms n'est pas un canal ouvert de 9,7 ångströms.

Certains lanthanides légers ont provoqué l'expansion de la structure vers une phase plus riche en eau. L'espacement entre feuillets y était d'environ **11,2 ångströms**, et l'espace libre estimé d'environ **8,42 ångströms**. Une structure apparentée plus étroite, la birnessite, possédait un espace libre d'environ **4,42 ångströms**.



La comparaison porte sur le diamètre approximatif de la couche d'hydratation et l'espace libre rempli d'eau, et non sur un ion nu face à l'espacement total entre feuillets. La taille fait partie du mécanisme, mais ne l'explique pas à elle seule.

The Clean Paper CC BY 4.0

Le minéral peut s'adapter à l'ion

Sans stabilisation par le magnésium, le canal n'est pas un tamis rigide : ses feuillets empilés peuvent bouger. Dans les expériences, les ions légers lanthane, praséodyme et néodyme ont amené le matériau à absorber davantage d'eau et à s'ouvrir davantage. Les ions plus lourds, de l'europium à l'ytterbium, avaient tendance à conserver le canal plus étroit. Le samarium se situait entre ces deux comportements.

L'article nomme la première réponse **Groupe I** et la seconde **Groupe II**. Il s'agit d'étiquettes décrivant la réaction de ce matériau particulier aux ions, pas des numéros de groupes du tableau périodique. La frontière pourrait aussi changer dans d'autres conditions expérimentales.

Cette différence structurelle a aidé pour les paires appartenant à des groupes différents. Lors de l'échange ionique direct, le facteur d'enrichissement rapporté était de **7,8** pour le lanthane face au dysprosium, **5,7** pour le praséodyme face au dysprosium, **4,5** pour le néodyme face au dysprosium et **2,6** pour le néodyme face à l'europium.

La plupart des paires voisines étaient beaucoup plus difficiles, avec des facteurs d'enrichissement proches de 1,1. Une valeur proche de 1 indique une faible préférence. Le matériau distinguait plus

facilement deux ions qui favorisaient des structures de canal différentes que deux ions proches appartenant au même groupe de réponse.

Le magnésium maintient le canal

Les chercheurs ont ensuite utilisé une **intercalation électrochimique** : une réaction électrique qui insère des ions entre les couches d'un solide. Des ions magnésium sont restés dans le canal pendant l'entrée des ions de terres rares. Ce magnésium retenu a contribué à empêcher l'expansion de l'espacement de la buserite.

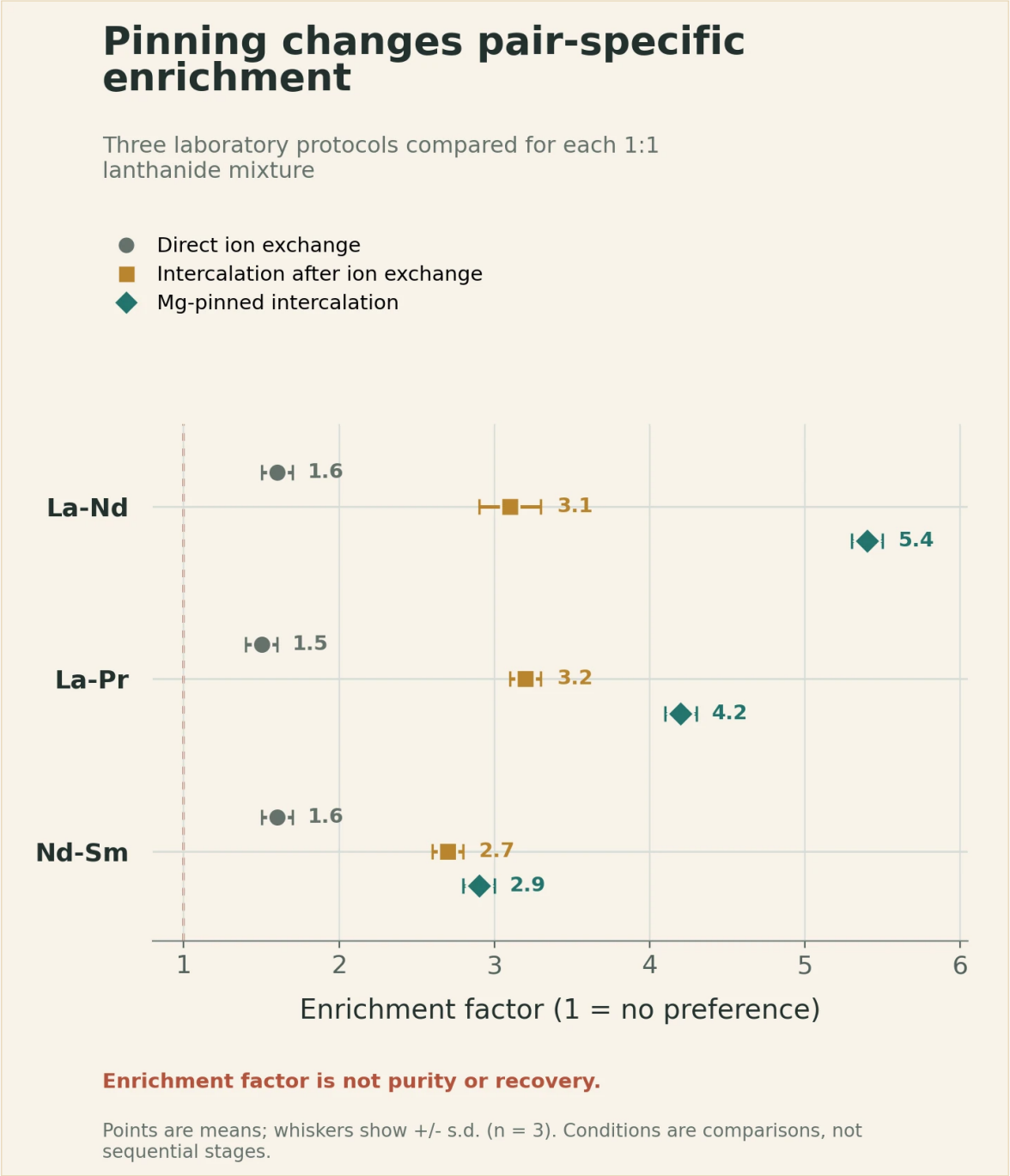
Dans cet espace humide plus étroit, un ion hydraté entrant dispose de moins de place. Le mécanisme proposé associe confinement, déshydratation partielle, coordination et liaison. La **coordination** désigne les atomes voisins — souvent des oxygènes — qui entourent directement l'ion et interagissent avec lui.

Les preuves proviennent de plusieurs types de travaux. Les mesures aux rayons X ont suivi la structure du solide. Les expériences électrochimiques ont mesuré l'insertion et la séparation. La **théorie de la fonctionnelle de la densité**, un calcul de mécanique quantique, a comparé structures, hydratation et liaisons. Ces calculs aident à interpréter le mécanisme ; ils ne constituent pas une vidéo directe d'un ion traversant le canal.

Le mécanisme ne se résume pas non plus à « les petits ions passent, les grands sont bloqués ». La couche d'eau, la réponse des feuillets, le coût de la déshydratation et la manière dont l'ion se coordonne au solide jouent tous un rôle.

La stabilisation a amélioré certaines paires voisines

Le changement le plus mis en avant concernait le lanthane et le néodyme : l'enrichissement est passé de **1,6** $\pm$ **0,1** sans stabilisation à **5,4** $\pm$ **0,1** avec stabilisation par le magnésium. Pour le lanthane face au praséodyme, il est passé de **1,5** $\pm$ **0,1** à **4,2** $\pm$ **0,1**. Pour le néodyme face au samarium, il est passé de **1,6** $\pm$ **0,1** à **2,9** $\pm$ **0,1**.



Chaque rangée compare trois protocoles de laboratoire distincts, et non des étapes successives d'un même procédé. Une valeur de 1 indique l'absence de préférence ; des valeurs plus élevées indiquent un enrichissement plus fort propre à la paire. Les points représentent les moyennes et les moustaches ± l'écart-type — n = 3.

The Clean Paper CC BY 4.0

À pH 2, la valeur lanthane-néodyme était de **5,6 ± 0,2**. Une multiplication par cinq du taux électrique, de 0,1C à 0,5C, l'a réduite de **5,4 ± 0,1** à **4,3 ± 0,4**. Le taux C compare le courant électrique appliqué à la capacité du matériau. Un taux plus élevé laisse moins de temps aux ions et au solide pour réagir.

Aucune valeur unique ne décrit universellement le matériau. L'enrichissement dépend de la paire, de la structure du solide, de l'acidité et de la vitesse de fonctionnement.

L'article a également mis le matériau à l'épreuve face à des ions non rares abondants. Les mélanges initiaux contenaient un ion de terre rare pour 1 000 ions concurrents. Les sélectivités rapportées étaient d'environ **1 200** face au sodium, **6 500** face au calcium et **1 700** face au magnésium.

C'est un indice utile que les ions courants ne submergent pas automatiquement la séparation dans ces conditions de laboratoire. Ce n'est pas un test sur un liquide complet issu d'un minerai avec tous ses métaux, son acidité et ses contaminants.

Enrichissement, facteur de séparation, pureté, appauvrissement et récupération sont des résultats différents

Plusieurs indicateurs de performance apparaissent dans l'article, et ils ne sont pas interchangeables.

Un **facteur d'enrichissement** compare le rapport de deux ions après séparation à leur rapport avant séparation. Une valeur de 5,4 signifie que le matériau capturé favorisait l'un des membres de la paire 5,4 fois plus fortement que le mélange initial.

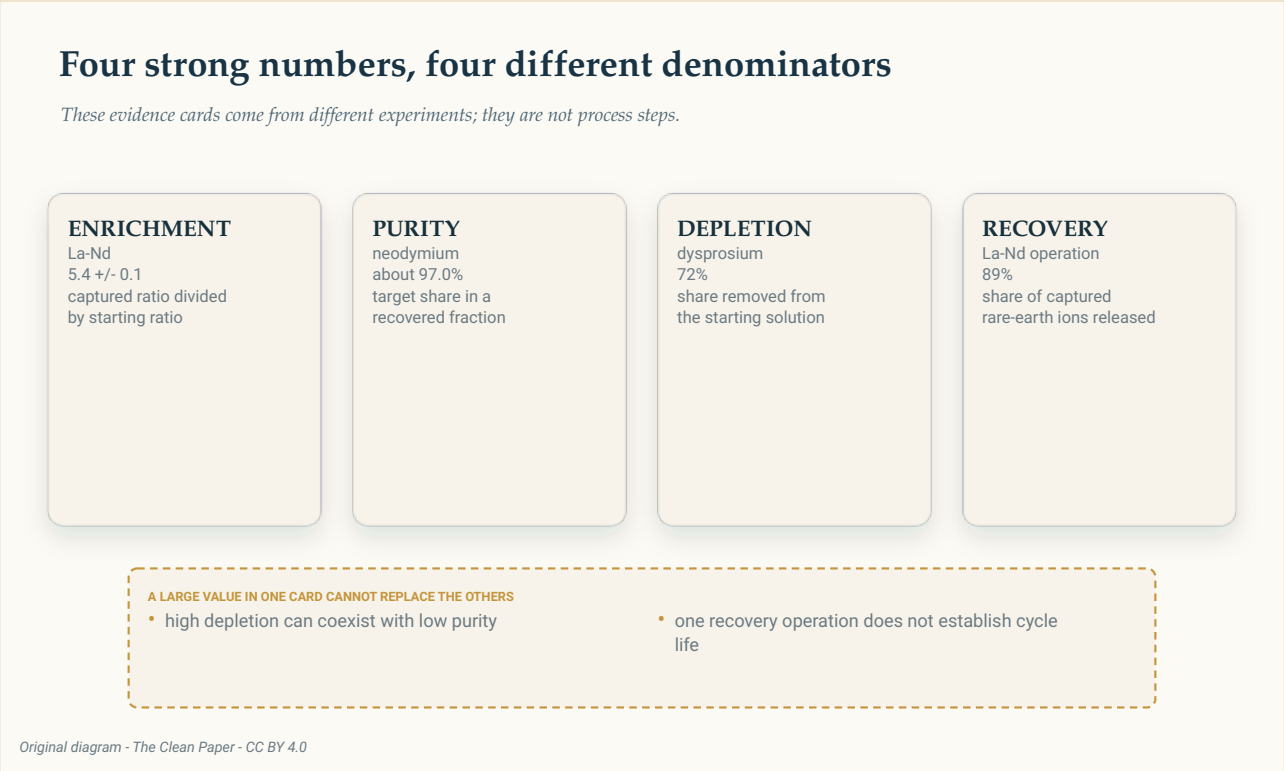
Un **facteur de séparation** tient aussi compte de ce qui reste dans le liquide : il compare, pour chaque ion, la quantité capturée à la quantité non capturée, puis compare ces deux bilans. Il peut donc augmenter à mesure qu'une plus grande quantité de matière est retirée, même lorsque le facteur d'enrichissement suit un autre comportement.

La **pureté** est la part d'un ion choisi dans une fraction récupérée. Des démonstrations en deux étapes ont atteint environ **97,0 % de pureté pour le néodyme** et **92,3 % pour le dysprosium** dans les parcours spécifiés.

L'**appauvrissement** est la fraction retirée de la solution initiale. Huit ajouts successifs de 10 milligrammes de poudre ont retiré **72 % du dysprosium** dans un essai néodyme-dysprosium et produit un facteur de séparation cumulé de 10,8.

La **récupération** demande quelle quantité d'un ion capturé peut ensuite être libérée. Un échange ionique inverse a récupéré **80 %** dans une opération néodyme-dysprosium. Un retrait électrochimique a récupéré **89 %** dans une opération lanthane-néodyme.

La récupération montre une réversibilité. Elle n'établit pas le nombre de fois qu'une électrode peut être réutilisée tout en conservant ses performances.



Quatre indicateurs rapportés utilisent des dénominateurs différents et proviennent d'expériences différentes. Ce sont des cartes de preuves, pas les étapes successives d'un même procédé.

The Clean Paper CC BY 4.0

> **Pourquoi deux pourcentages impressionnants peuvent-ils signifier des choses différentes ?**
>
> Supposons qu'un procédé retire 90 % d'un ion du liquide initial. C'est un appauvrissement élevé. Si beaucoup d'ions indésirables sont entraînés avec lui, le matériau récupéré peut tout de même avoir une faible pureté. À l'inverse, une très petite fraction extrêmement pure peut correspondre à une mauvaise récupération si la majorité de la cible est restée dans le liquide. L'évaluation d'un procédé exige tous ces bilans, pas seulement le plus grand nombre.

L'appareil démontré reste une expérience en bécher

Les essais électrochimiques orientés vers l'échelle ont commencé avec **5 millilitres** de solution contenant 25 millimoles par litre de chaque ion. Les électrodes portaient environ **25 à 40 milligrammes** de matériau actif.

Une électrode a retiré environ 40 % du néodyme. Trois électrodes utilisées en série ont atteint environ **90 % d'appauvrissement** et un facteur de séparation cumulé de **16,6 ± 0,4**. Selon le taux de fonctionnement, les réactions ont duré de **200 minutes à 13 heures**.

Ces dimensions et ces durées doivent faire partie du récit principal, car elles définissent ce qui a réellement été démontré.

Le supplément identifié aussi une limite de transfert de masse. Pour un objectif en bécher à concentration plus élevée, atteindre 50 % d'appauvrissement total nécessitait, selon les estimations, une **électrode de 266 milligrammes**, soit **532 milligrammes de matériau actif par centimètre carré**. Entasser autant de matériau sur la petite électrode rendrait difficile l'accès des ions dissous à toute sa masse. Les auteurs ont donc utilisé une solution plus diluée pour l'expérience en bécher.

Une cellule à flux hypothétique n'apparaît que comme projection. Pour une cellule supposée de 1,25 millilitre munie d'une électrode de 5 × 5 centimètres, le supplément estimé environ **20 minutes à 1C** ou **40 minutes à 0,5C** pour atteindre environ 90 % d'appauvrissement. Aucune expérience de ce type en cellule à flux n'est rapportée.

L'échelle se termine à une frontière : il existe des preuves de laboratoire binaires et par étapes, tandis que les temps en flux et les performances environnementales restent projetés ou fondés sur des scénarios plutôt que démontrés à l'échelle industrielle.

The Clean Paper CC BY 4.0

La comparaison environnementale est un scénario, pas un résultat d'usine

L'analyse de cycle de vie complémentaire compare des étapes de séparation aboutissant à des oxydes de terres rares et rapporte les intrants par **kilogramme d'oxyde de néodyme**.

Elle n'inclut ni l'extraction minière, ni le prétraitement du minerai, ni une chaîne complète de raf-

finage commercial. Le procédé de laboratoire est représenté au moyen d'hypothèses assemblées à partir de plusieurs sources. Les durées de vie des électrodes de **10, 20 et 100 cycles** sont des valeurs de scénario et de sensibilité, pas une durabilité mesurée dans cette étude. Le modèle suppose que la solution de récupération du magnésium peut être réutilisée jusqu'à une variation de concentration de 10 %, suppose un **recyclage de l'eau de 95 %**, et inclut une calcination à 450–600 °C pendant deux heures, alors que la calcination n'a pas été démontrée expérimentalement ici.

Une **analyse de cycle de vie** comptabilise les charges environnementales à l'intérieur d'une frontière de système déclarée. Sa réponse n'est aussi large que cette frontière et aussi fiable que son inventaire et ses hypothèses de mise à l'échelle.

L'analyse peut identifier l'importance de l'énergie, des matériaux et de la réutilisation. Elle ne peut pas prouver qu'une version commerciale aurait un impact environnemental inférieur à celui de l'extraction industrielle par solvant.

Un mécanisme, une plateforme et une longue route d'ingénierie

L'article établit que l'espacement et l'environnement chimique d'un solide hydraté en couches peuvent être contrôlés volontairement pour améliorer certaines séparations de lanthanides. Le magnésium n'a pas seulement ajouté un nouveau site de liaison chimique : il a contraint la structure que les ions entourés d'eau devaient traverser.

Ce résultat ouvre des questions pratiques. Les performances résisteront-elles à de vrais mélanges issus de minerais ? Peut-on fabriquer des électrodes avec une charge massique utilisable ? Quelle est la stabilité de l'oxyde de manganèse après de nombreux cycles d'insertion et de libération ? Une cellule continue peut-elle maintenir sélectivité, débit et bilan hydrique ? À quoi ressemblerait la comparaison environnementale avec des inventaires réellement mesurés à l'échelle pilote ?

L'expérience ne répond pas à ces questions. Elle les rend plus concrètes.

La réussite n'est pas une raffinerie de terres rares achevée. C'est la preuve que quelques ångströms d'espace rempli d'eau et contrôlé peuvent modifier une séparation difficile.

Résumé clair

Des chercheurs ont utilisé un oxyde de manganèse hydraté en couches pour séparer certaines paires d'ions lanthanides dans l'eau. L'espace libre du matériau mesurait environ 6,8 à 6,9 ångströms, proche du diamètre rapporté de 6,6 à 7,1 ångströms pour la première couche d'hydratation des ions. Le magnésium retenu a aidé à maintenir le canal et amélioré l'enrichissement propre à certaines paires, notamment de 1,6 à 5,4 pour lanthane-néodyme et de 1,5 à 4,2 pour lanthane-praséodyme. L'étude a également rapporté des tests face à des ions abondants, des opérations de pureté par étapes, d'appauvrissement séquentiel et de récupération. L'échelle démontrée restait celle de béchers de 5 millilitres, avec 25 à 40 milligrammes de matériau actif et des temps de réaction allant de 200 minutes

à 13 heures. Les temps en cellule à flux étaient projetés, la réutilisation sur de nombreux cycles n'a pas été testée, et la comparaison de cycle de vie dépendait d'hypothèses de laboratoire. L'article soutient un mécanisme de confinement et une plateforme de laboratoire, pas un remplacement industriel de l'extraction par solvant.

Mise au point

Ce que montre l'article : Maintenir avec du magnésium un espace d'oxyde de manganèse hydraté proche de 6,8–6,9 ångströms a modifié la séparation de certaines paires de lanthanides. Les mesures structurelles, l'électrochimie et les calculs soutiennent un mécanisme combinant confinement, déshydratation, coordination et liaison.

Ce qui a le mieux fonctionné : Dans les conditions spécifiées, l'enrichissement lanthane-néodyme a atteint **5,4** ± **0,1** et lanthane-praséodyme **4,2** ± **0,1**. Les autres paires avaient des valeurs différentes. Des expériences séparées ont rapporté pureté, appauvrissement et récupération, qui utilisent des dénominateurs différents.

Ce que l'étude ne montre pas : Un séparateur universel pour toutes les terres rares ; un fonctionnement sur un flux complet issu de minerai ; une cellule continue en flux démontrée ; des électrodes durables sur de nombreux cycles ; le remplacement de l'extraction par solvant ; ou une supériorité environnementale commerciale prouvée.

Principales limites d'échelle : Les essais démontrés ont utilisé 5 millilitres de solution, environ 25 à 40 milligrammes de matériau actif et de 200 minutes à 13 heures. Un objectif à concentration plus élevée impliquait un problème de charge de 532 milligrammes par centimètre carré. Les temps en flux étaient extrapolés. La durée de vie des électrodes et des intrants majeurs de recyclage dans l'analyse de cycle de vie étaient des hypothèses.

Quel niveau de confiance un lecteur non spécialiste devrait-il avoir ? Une forte confiance dans les mesures de laboratoire rapportées pour les paires et conditions nommées. Une confiance modérée dans l'interprétation moléculaire proposée, car elle combine structure et électrochimie directes avec des calculs. Une faible confiance dans le fait que les données actuelles prédisent le débit, la durée de vie ou les performances environnementales à l'échelle industrielle.

Sources

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