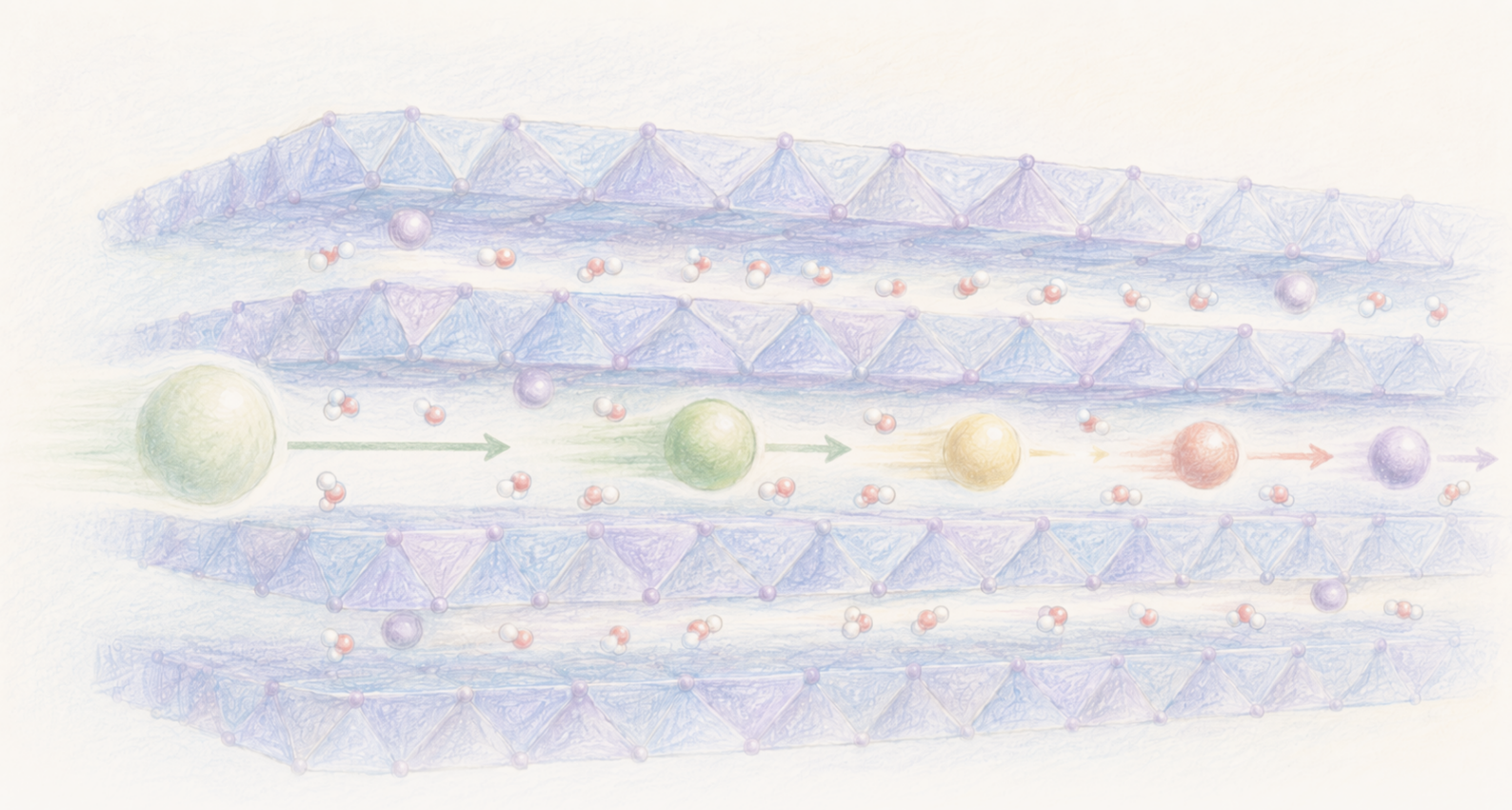


The Clean Paper

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

Fixarea unui canal mineral plin cu apă a ajutat la separarea unor ioni foarte asemănători de pământuri rare

Magneziul a menținut un spațiu hidratat din oxid de mangan la o lățime apropiată de cea a învelișului de apă al unui ion de lantanidă și a îmbunătățit îmbogățirea anumitor perechi în teste de laborator. Experimentele demonstrate au folosit mililitri de soluție și miligrame de material; funcționarea în flux, durata de viață pe multe cicluri și performanța ecologică la scară comercială rămân nedovedite.

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

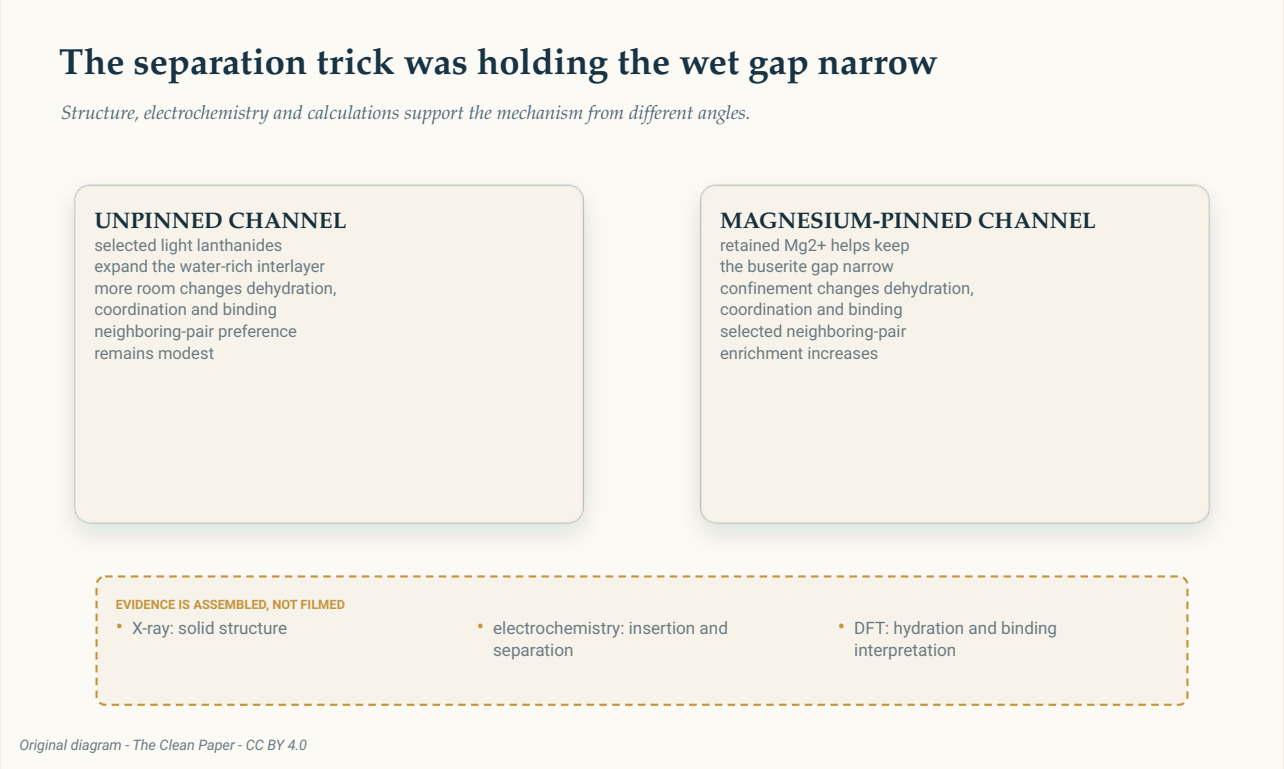
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Fixarea unui canal mineral plin cu apă a ajutat la separarea unor ioni foarte asemănători de pământuri rare

Ionii pământurilor rare sunt greu de separat din același motiv pentru care frații pot fi greu de deosebit de la distanță: diferențele sunt reale, dar mici.

Lantanidele sunt așezate una lângă alta în tabelul periodic și formează, de regulă, ioni cu aceeași sarcină electrică. Dimensiunile lor se modifică treptat de-a lungul seriei, în timp ce comportamentul chimic rămâne asemănător. Rafinarea industrială se bazează, prin urmare, pe numeroase etape de separare repetate.

Un nou studiu de laborator a abordat problema prin confinare. Cercetătorii au folosit foi suprapuse de oxid de mangan, separate de un spațiu umplut cu apă. Un ion de pământ rar se apropie de acest spațiu înconjurat de molecule de apă. Fără un element de sprijin, foile se pot depărta pentru a-i face loc. Ionii de magneziu au acționat ca o contravântuire: atunci când au rămas între foi, au ajutat la menținerea unui spațiu îngust. Diferiți ioni de pământuri rare au trebuit apoi să plătească costuri energetice diferite pentru a pierde o parte din apă, a intra în canal și a se lega de atomii de oxigen din solid.



Canalele nefixate și cele fixate cu magneziu sunt interpretări mecanistice susținute de date structurale, electrochimie și calcule. Niciun experiment singular nu a urmărit întreaga succesiune moleculară.

The Clean Paper CC BY 4.0

Pentru una dintre perechile testate, lantan și neodim, această **fixare** a crescut factorul de îmbogățire de la 1,6 la **5,4**. Pentru lantan și praseodim, a crescut de la 1,5 la **4,2**. Factorul de îmbogățire compară

raportul dintre cei doi ioni după separare cu raportul lor înainte de separare. O valoare de 1 ar însemna că nu există nicio preferință; 5,4 înseamnă că materialul capturat a favorizat neodimul față de lantan de 5,4 ori mai mult decât amestecul inițial.

Acestea sunt rezultate de laborator relevante pentru perechile respective. Nu sunt dovezi că toate pământurile rare pot fi acum separate selectiv și eficient, că a fost demonstrat un proces în flux sau că extracția cu solvenți poate fi înlocuită.

Ideea cea mai puternică a lucrării este mai mică decât o rafinărie: împiedicarea deschiderii unui spațiu mineral umed.

În apă, un ion este mai mare decât atomul neînconjurat de apă

Elementele numite pământuri rare includ lantanidele, plus scandiu și ytriu. Studiul a testat douăsprezece ioni pozitivi de lantanide, de la lantan la yterbiu. Ceriul a fost exclus deoarece își schimbă cu ușurință starea de oxidare, iar prometiul radioactiv a fost, de asemenea, exclus.

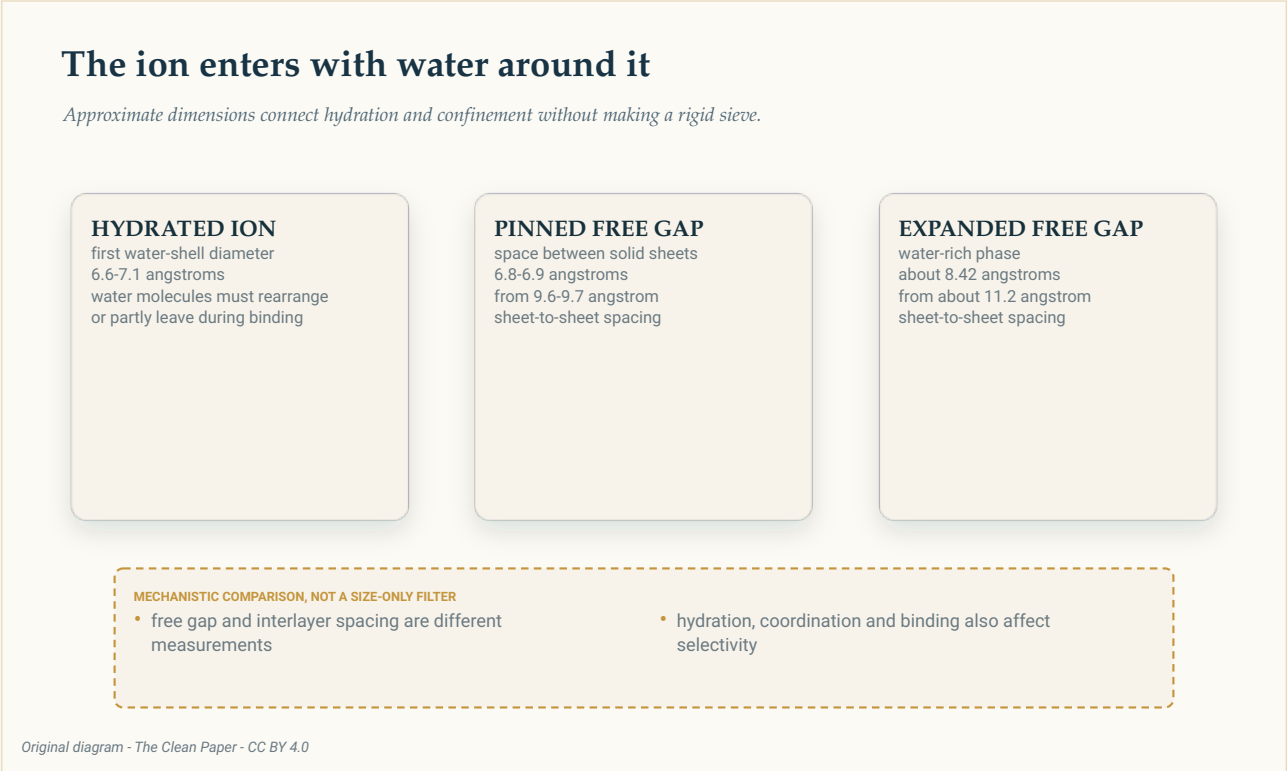
În apă, un ion nu se deplasează singur. Moleculele de apă se ordonează în jurul sarcinii sale și formează un **înveliș de hidratare**. Pentru a pătrunde într-un canal îngust și a se lega de un solid, ionul poate fi nevoit să rearanjeze sau să piardă o parte din acest strat de apă. Costul energetic depinde atât de ion, cât și de mediul său.

Dimensiunile sunt măsurate în **ångströmi (Å)**. Un ångström este a zecea miliarda parte dintr-un metru (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Diametrul primului înveliș de hidratare al lantanidelor testate a fost raportat ca fiind de aproximativ **6,6–7,1 Å**.

Cercetătorii au folosit un oxid de mangan stratificat și hidratat numit buserit. Foile sale suprapuse se aflau la o distanță de aproximativ **9,6–9,7 ångströmi**, măsurată de la poziția unei foi din structură la poziția corespunzătoare din următoarea repetare. Dar și foaia ocupă spațiu. Deschiderea liberă, plină cu apă, dintre foi era de numai aproximativ **6,8–6,9 ångströmi**.

Această distincție contează. O distanță interstrat de 9,7 ångströmi nu înseamnă un canal deschis de 9,7 ångströmi.

Unele lantanide mai ușoare au făcut structura să se dilate într-o fază mai bogată în apă. Acolo, distanța dintre foi era de aproximativ **11,2 ångströmi**, iar deschiderea liberă estimată de aproximativ **8,42 ångströmi**. O structură înrudită și mai îngustă, birnessitul, avea o deschidere liberă de aproximativ **4,42 ångströmi**.



Comparația se face între diametrul aproximativ al învelișului de hidratare și spațiul liber plin cu apă, nu între un ion nehidratat și distanța totală dintre foi. Dimensiunea este o parte a mecanismului, nu întreaga explicație.

The Clean Paper CC BY 4.0

Mineralul se poate adapta ionului

Fără fixarea cu magneziu, canalul nu este o sită rigidă: foile sale suprapuse se pot mișca. În experimente, ionii mai ușori de lantan, praseodim și neodim au făcut materialul să absoarbă mai multă apă și să se deschidă mai mult. Ionii mai grei, de la europiu la yterbiu, au tins să păstreze intact canalul mai îngust. Samariul s-a situat între aceste două tipuri de răspuns.

Lucrarea numește primul răspuns **Grupa I**, iar al doilea **Grupa II**. Acestea sunt etichete pentru modul în care ionii au făcut să răspundă acest material particular, nu numerele grupelor din tabelul periodic. Limita dintre ele s-ar putea modifica și în alte condiții experimentale.

Diferența structurală a ajutat la separarea perechilor din grupe diferite. În schimbul ionic direct, factorul de îmbogățire raportat a fost de **7,8** pentru lantan față de disprosiu, **5,7** pentru praseodim față de disprosiu, **4,5** pentru neodim față de disprosiu și **2,6** pentru neodim față de europiu.

Majoritatea perechilor vecine au fost mult mai greu de separat, cu factori de îmbogățire în jurul valorii de 1,1. Un factor apropiat de 1 înseamnă o preferință foarte mică. Materialul discrimina mai ușor între doi ioni care favorizau structuri diferite ale canalului decât între ioni apropiați din aceeași grupă de răspuns.

Magneziul fixează canalul

Cercetătorii au folosit apoi **intercalarea electrochimică**: o reacție electrică prin care ionii sunt introduși între straturile unui solid. Ionii de magneziu au rămas în canal în timp ce intrau ionii pământurilor rare. Magneziul reținut a ajutat la împiedicarea dilatării spațiului dintre straturile de buserit.

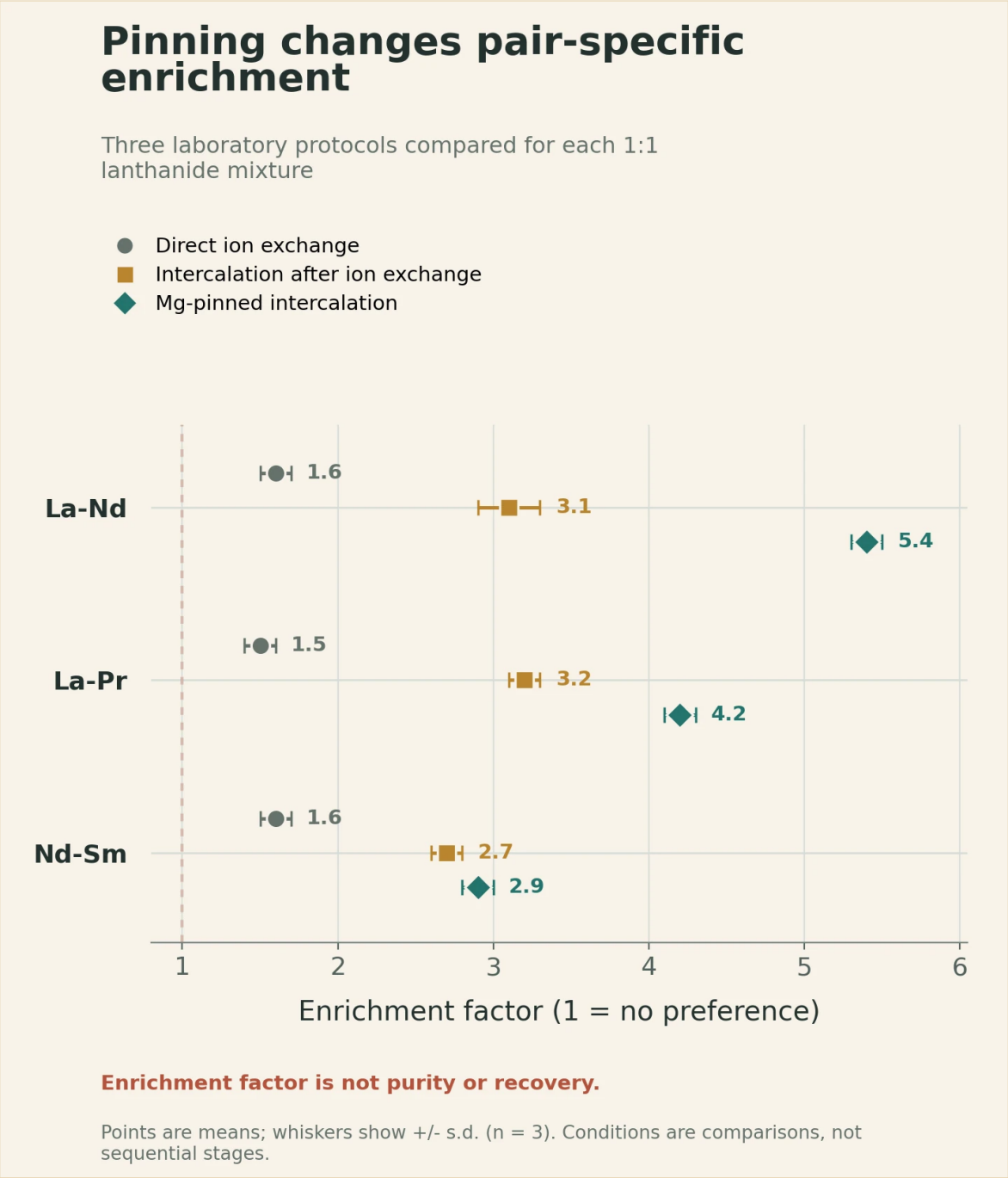
În interiorul acestui spațiu umed și mai îngust, un ion hidratat care pătrunde are mai puțin loc. Mecanismul propus combină confinarea, deshidratarea parțială, coordonarea și legarea. **Coordonarea** desemnează atomii din apropiere — adesea oxigen — care înconjoară direct ionul și interacționează cu el.

Dovezile provin din mai multe tipuri de analize. Măsurătorile cu raze X au urmărit structura solidului. Experimentele electrochimice au măsurat inserția și separarea. **Teoria funcționalei densității**, o metodă de calcul din mecanica cuantică, a comparat structuri, hidratarea și legarea. Calculele ajută la interpretarea mecanismului; ele nu constituie o filmare directă a unui ion care traversează canalul.

Mecanismul nu este nici atât de simplu precum „ionii mai mici trec, cei mai mari sunt opriți”. Contribuie învelișul de apă, modul în care răspund straturile, costul deshidratării și felul în care ionul se coordonează cu solidul.

Fixarea a îmbunătățit separarea unor perechi vecine

Cea mai mare schimbare evidențiată a fost pentru lantan și neodim: factorul de îmbogățire a crescut de la **1,6 +/- 0,1** fără fixare la **5,4 +/- 0,1** cu fixare prin magneziu. Pentru lantan față de praseodim, valoarea a crescut de la **1,5 +/- 0,1** la **4,2 +/- 0,1**. Pentru neodim față de samariu, a crescut de la **1,6 +/- 0,1** la **2,9 +/- 0,1**.



Fiecare rând compară trei protocoale de laborator separate, nu etape succesive ale aceluiași proces. Un factor de 1 înseamnă lipsa preferinței; valorile mai mari indică o îmbogățire mai puternică, specifică perechii. Punctele reprezintă mediile, iar liniile verticale arată +/- deviația standard (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

La pH 2, valoarea pentru lantan-neodim a fost de **5,6 +/- 0,2**. Creșterea de cinci ori a ratei electrice, de la 0,1C la 0,5C, a redus-o de la **5,4 +/- 0,1** la **4,3 +/- 0,4**. Rata C compară curentul electric aplicat cu capacitatea materialului. O rată mai mare le oferă ionilor și solidului mai puțin timp pentru a răspunde.

Nicio valoare singulară nu descrie materialul în mod universal. Îmbogățirea depinde de pereche, structura solidului, aciditate și rata de funcționare.

Lucrarea a testat materialul și în prezența unor cantități mari de ioni care nu sunt pământuri rare. Amestecurile inițiale conțineau un ion de pământ rar la fiecare 1.000 de ioni concurenți. Selectivitățile raportate au fost de aproximativ **1.200** față de sodiu, **6.500** față de calciu și **1.700** față de magneziu.

Aceste rezultate arată util că ionii obișnuiți nu copleșesc automat separarea în condițiile de laborator testate. Nu reprezintă însă un test cu un lichid complet provenit din minereu, care ar conține toate metalele, aciditatea și impuritățile sale.

Îmbogățirea, separarea, puritatea, eliminarea și recuperarea sunt rezultate diferite

Lucrarea folosește mai mulți indicatori de performanță, care nu pot fi înlocuiți unul cu altul.

Un **factor de îmbogățire** compară raportul dintre doi ioni după separare cu raportul lor înainte de separare. O valoare de 5,4 înseamnă că materialul capturat a favorizat unul dintre membrii perechii de 5,4 ori mai mult decât amestecul inițial.

Un **factor de separare** ține seama și de ceea ce rămâne în lichid: compară pentru fiecare ion cantitatea capturată cu cea necapturată, apoi compară cele două balanțe. Din acest motiv, el poate crește pe măsură ce se îndepărtează mai mult material, chiar dacă factorul de îmbogățire urmează un alt tipar.

Puritatea este proporția unui ion ales într-o fracție recuperată. Demonstrațiile în două etape au atins aproximativ **97,0% puritate a neodimului** și **92,3% puritate a disprosiului** pe traseele experimentale specificate.

Gradul de eliminare este fracția îndepărtată din soluția inițială. Opt adăugări succesive a câte 10 miligrame de pulbere au eliminat **72% din disprosiu** într-un test neodim-disprosiu și au produs un factor de separare cumulat de 10,8.

Recuperarea arată cât dintr-un ion capturat poate fi eliberat ulterior. Schimbul ionic invers a recuperat **80%** într-o operație neodim-disprosiu. Îndepărtarea electrochimică a recuperat **89%** într-o operație lantan-neodim.

Recuperarea demonstrează reversibilitatea. Nu stabilește de câte ori poate fi refolosit un electrod fără pierderea performanței.

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

Cei patru indicatori raportați folosesc numitori diferiți și provin din experimente diferite. Sunt fișe separate de dovezi, nu etape succesive ale unui singur proces.

The Clean Paper CC BY 4.0

Cum pot două procente impresionante să însemne lucruri diferite?

Să presupunem că un proces îndepărtează 90% dintr-un ion din lichidul inițial. Acesta este un grad mare de eliminare. Dacă odată cu el sunt capturați mulți ioni nedoriți, materialul recuperat poate avea totuși o puritate scăzută. Invers, o fracție mică foarte pură poate corespunde unei recuperări slabe dacă cea mai mare parte a țintei a rămas în urmă. Evaluarea unui proces necesită toate aceste bilanțuri, nu doar cel mai mare număr.

Aparatura demonstrată rămâne un experiment într-un pahar de laborator

Testele electrochimice orientate spre evaluarea scalei au pornit de la **5 mililitri** de soluție, conținând 25 de milimoli pe litru din fiecare ion. Electrozii purtau aproximativ **25–40 de miligrame** de material activ.

Un electrod a eliminat aproximativ 40% din neodim. Trei electrozi folosiți în serie au ajuns la un **grad de eliminare de aproximativ 90%** și la un factor de separare cumulat de **16,6 +/- 0,4**. În funcție de rata de funcționare, reacțiile au durat de la **200 de minute la 13 ore**.

Aceste dimensiuni și durate trebuie să facă parte din povestea principală, deoarece definesc ce anume a fost demonstrat.

Materialul suplimentar identifică și o limitare a transferului de masă. Pentru o țintă cu concentrație mai mare într-un pahar de laborator, s-a estimat că atingerea unui grad total de eliminare de 50% ar necesita un **electrod de 266 de miligrame**, adică **532 de miligrame de material activ pe centimetru pătrat**. Depunerea unei cantități atât de mari pe electrodul mic ar îngreuna accesul ionilor dizolvați la întregul material. De aceea, autorii au trecut la o soluție mai diluată pentru experimentul în pahar.

O celulă ipotetică în flux apare numai ca proiecție. Pentru o celulă presupusă de 1,25 mililitri, cu un electrod de 5 pe 5 centimetri, suplimentul estimează aproximativ **20 de minute la 1C** sau **40 de minute la 0,5C** pentru un grad de eliminare de circa 90%. Nu este raportat niciun experiment cu o asemenea celulă în flux.

Scara dovezilor se oprește la o limită: există rezultate binare și în etape la scară de laborator, în timp ce timpii pentru funcționarea în flux și performanța de mediu sunt proiectați sau bazați pe scenarii, nu demonstrați la scară industrială.

The Clean Paper CC BY 4.0

Comparația de mediu este un scenariu, nu un rezultat de instalație

Evaluarea ciclului de viață din materialul suplimentar compară etape de separare care se încheie cu oxizi de pământuri rare și raportează consumurile pentru **1 kilogram de oxid de neodim**.

Nu include exploatarea minieră, pretratarea minereului sau un lanț comercial complet de rafinare. Procesul de laborator este reprezentat prin ipoteze reunite din mai multe surse. Duratele de viață ale electrozilor de **10, 20 și 100 de cicluri** sunt valori de scenariu și de sensibilitate, nu durabilități măsurate în acest studiu. Modelul presupune că soluția de recuperare a magneziului poate fi reutilizată până când concentrația ei se modifică cu 10%, presupune **reciclarea a 95% din apă** și include calcinarea la 450–600 de grade Celsius timp de două ore, deși calcinarea nu a fost demonstrată experimental aici.

O **evaluare a ciclului de viață** contabilizează sarcinile asupra mediului în interiorul unei limite de sistem declarate. Răspunsul ei este numai atât de cuprinzător cât acea limită și atât de fiabil cât inventarul și ipotezele de scalare.

Analiza poate arăta unde contează energia, materialele și reutilizarea. Nu poate demonstra că o versiune comercială ar avea un impact de mediu mai mic decât extracția industrială cu solvenți.

Un mecanism, o platformă și un drum lung de inginerie

Lucrarea arată că distanța și mediul chimic dintr-un solid stratificat și hidratat pot fi controlate deliberat pentru a îmbunătăți separarea anumitor lantanide. Fixarea cu magneziu nu a adăugat doar un alt loc de legare chimică: a constrâns structura prin care trebuiau să treacă ionii înveliți în apă.

Rezultatul deschide întrebări practice. Poate fi menținută performanța în amestecuri reale provenite din minereu? Pot fi fabricați electrozi cu o încărcare de material compatibilă cu funcționarea? Cât de stabil este oxidul de mangan după numeroase cicluri de inserție și eliberare? Poate o celulă continuă să mențină selectivitatea, debitul și bilanțul apei? Cum arată comparația de mediu atunci când inventarele sunt măsurate la scară pilot?

Experimentul nu răspunde la aceste întrebări. Le face însă mai concrete.

Reușita nu este o rafinărie de pământuri rare gata de utilizare. Este dovada că doar câțiva ångströmi de spațiu controlat și umplut cu apă pot schimba o separare dificilă.

Pe scurt

Cercetătorii au folosit oxid de mangan hidratat și stratificat pentru a separa în apă anumite perechi de ioni de lantanide. Deschiderea liberă a materialului era de aproximativ 6,8–6,9 ångströmi, apropiată

de diametrul raportat de 6,6–7,1 ångströmi al primului înveliș de hidratare al ionilor. Magneziul reținut a ajutat la fixarea canalului și a îmbunătățit îmbogățirea specifică anumitor perechi, inclusiv lantan-neodim de la 1,6 la 5,4 și lantan-praseodim de la 1,5 la 4,2. Studiul a raportat și teste cu cantități mari de ioni concurenți, puritate în etape, eliminare secvențială și operații de recuperare. Scara demonstrată a rămas cea a unor teste în pahare cu 5 mililitri de soluție, 25–40 de miligrame de material activ și durate de reacție între 200 de minute și 13 ore. Timpul de funcționare al unei celule în flux a fost proiectat, reutilizarea pe multe cicluri nu a fost testată, iar comparația ciclului de viață a depins de ipoteze pentru scara de laborator. Lucrarea susține un mecanism de confinare și o platformă de laborator, nu un înlocuitor industrial pentru extracția cu solvenți.

Verificare fără exagerări

Ce arată lucrarea: Menținerea, cu magneziu reținut, a unui spațiu hidratat în oxidul de mangan la aproximativ 6,8–6,9 ångströmi a modificat separarea anumitor perechi de lantanide. Măsurătorile structurale, electrochimia și calculele susțin un mecanism care implică confinare, deshidratare, coordonare și legare.

Ce a funcționat cel mai bine: În condițiile specificate, îmbogățirea lantan-neodim a ajuns la 5,4 +/- 0,1, iar cea lantan-praseodim la 4,2 +/- 0,1. Valorile altor perechi au fost diferite. Experimente separate au raportat puritate, grad de eliminare și recuperare, indicatori care folosesc numitori diferiți.

Ce nu arată: Un separator universal pentru toate pământurile rare; funcționarea pe un flux complet provenit din minereu; o celulă continuă în flux demonstrată; electrozi durabili pe multe cicluri; înlocuirea extracției cu solvenți; sau o superioritate ecologică comercială dovedită.

Principalele limite de scară: Testele demonstrate au folosit 5 mililitri de soluție, aproximativ 25–40 de miligrame de material activ și durate de 200 de minute până la 13 ore. O țintă cu concentrație mai mare a implicat o problemă de încărcare de 532 de miligrame pe centimetru pătrat. Timpii de funcționare în flux au fost extrapolați. Durata de viață a electrozilor și principalele intrări de reciclare din evaluarea ciclului de viață au fost ipoteze.

Câtă încredere ar trebui să aibă un cititor obișnuit? Încredere mare în măsurătorile de laborator raportate pentru perechile și condițiile numite. Încredere moderată în interpretarea moleculară propusă, deoarece combină date structurale și electrochimice directe cu calcule. Încredere scăzută că datele actuale prezic debitul industrial, durata de viață sau performanța de mediu.

Surse

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