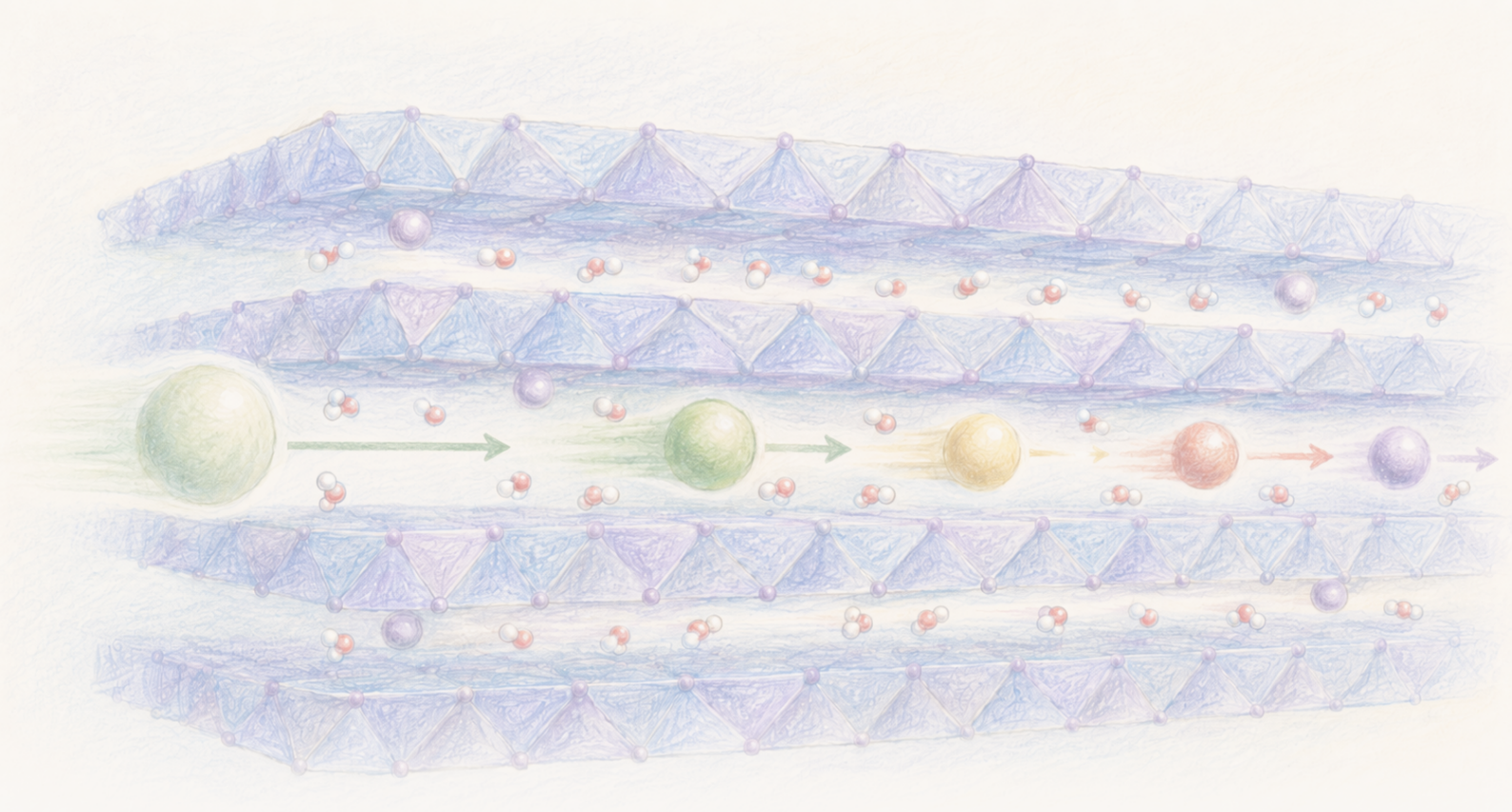


The Clean Paper

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

# 把充水的矿物通道“钉住”，帮助分离彼此很像的稀土离子

镁把水合锰氧化物的层间空隙维持在接近镧系离子水合壳层宽度的尺度，并在实验室测试中提高了若干离子对的富集效果。已演示的实验只用了毫升级溶液和毫克级材料；连续流动运行、长循环寿命以及商业尺度的环境表现都尚未得到证明。

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

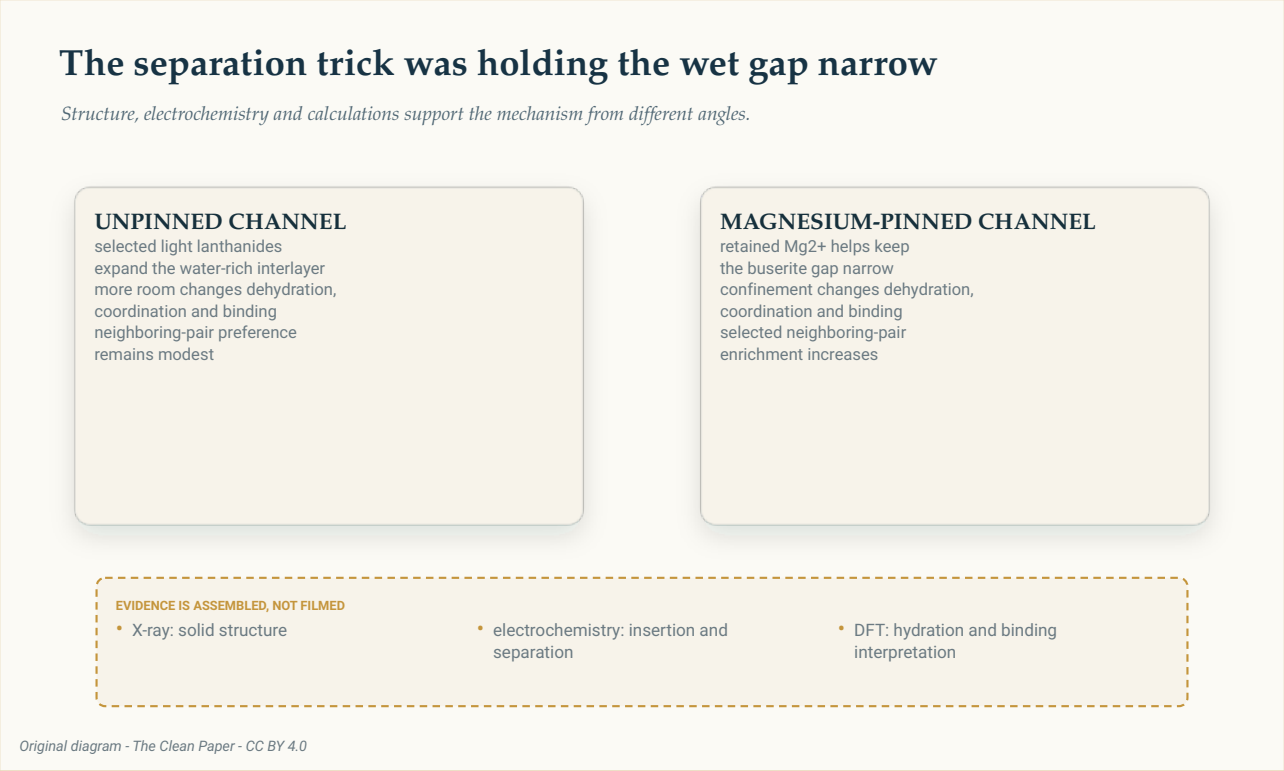
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

# 把充水的矿物通道“钉住”，帮助分离彼此很像的稀土离子

稀土离子难以分离，原因有点像远距离分辨长得相似的兄弟姐妹：差别确实存在，但很小。

镧系元素在元素周期表上彼此相邻，通常形成相同电荷的离子。沿着这一系列，离子尺寸只是逐渐变化，化学行为却依然很相似。因此，工业精炼往往需要反复进行许多次分离步骤。

一项新的实验室研究尝试从“限域”入手。研究人员使用由锰氧化物薄层堆叠形成的材料，层与层之间留有充水空隙。稀土离子接近这个空隙时，外面包着水分子。若没有支撑，层片可以向外张开以容纳离子。镁离子则像支撑件一样：当它们留在层间时，会帮助把通道维持在较窄状态。这样一来，不同稀土离子为了脱去部分水分、进入通道并与固体中的氧原子配位结合，就需要付出不同的能量代价。




未固定和镁固定的通道都是由结构测量、电化学和计算共同支持的机理解释。没有任何单一实验直接观察到完整的分子运动序列。

The Clean Paper CC BY 4.0

对于实验中的一组离子——镧和钕——这种**固定（pinning）**使富集因子从 1.6 提高到 **5.4**。镧和镨则从 1.5 提高到 **4.2**。富集因子比较的是分离后两种离子的比例与分离前比例之间的变化。数值为 1 表示没有偏好；5.4 表示，相比起始混合物，捕获到的材料对钕相对于镧的偏好增强了 5.4 倍。

这些是有意义、但只针对特定离子对的实验室结果。它们并不能证明所有稀土现在都能被干净分开，也不能证明连续流动工艺已经实现，更不能证明可以取代溶剂萃取。

论文最核心的发现不是一整套精炼工艺，而是一个尺度很小的结构控制：让充水的矿物层间隙不要继续张开。

# 离子在水里比 “裸离子” 更大

稀土元素包括镧系元素，以及钪和钇。研究测试了从镧到镱的 12 种带正电镧系离子。铈因为容易改变氧化态而被排除，具有放射性的钷也没有纳入。

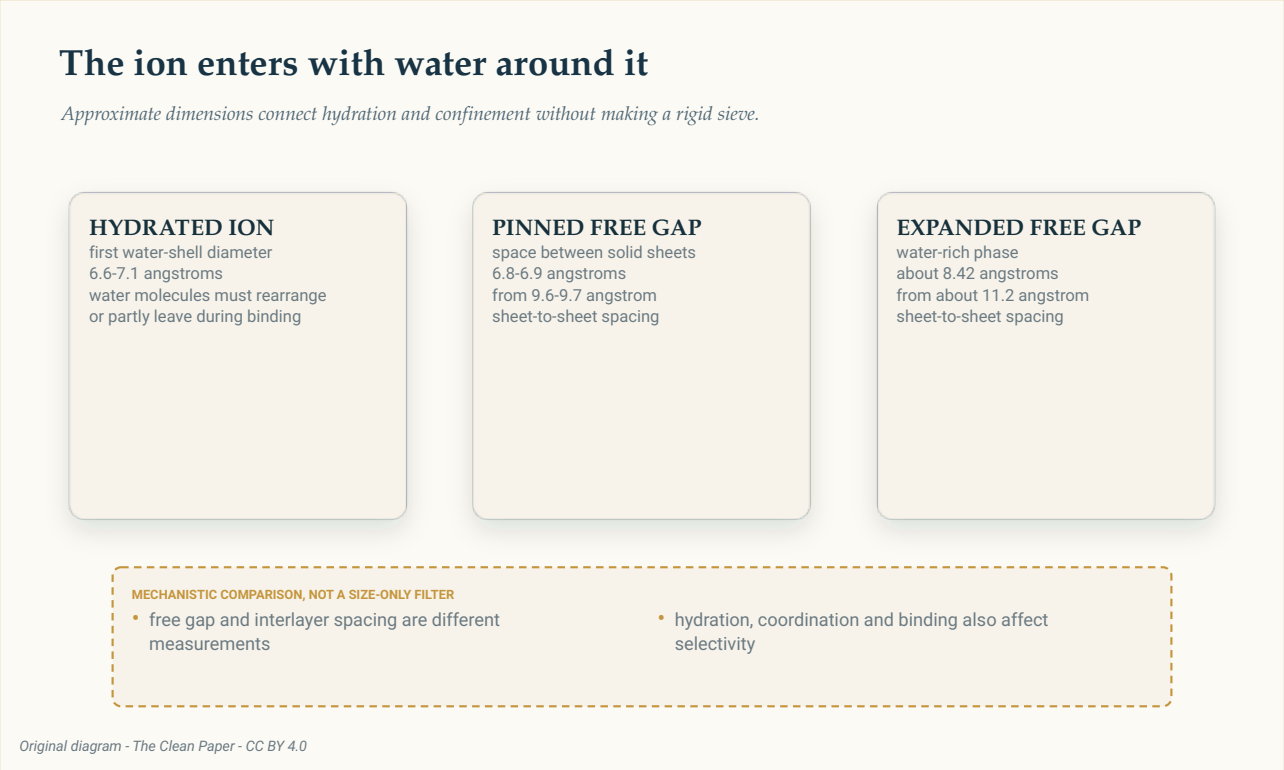
在水中，离子并不是单独移动的。水分子会围绕其电荷排列，形成**水合壳层**。要进入狭窄通道并与固体结合，离子可能需要重新排列，甚至脱去一部分这层水。这个过程需要多少能量，取决于离子本身和周围环境。

这里的尺寸用**埃（Å）**表示。1 埃等于一米的百亿分之一（**1 Å =** $10^{-10}$ **m**）。论文报告，这些镧系离子的第一水合壳层直径大约为 **6.6 至 7.1 Å**。

研究人员使用的是一种水合层状锰氧化物，称为布塞尔矿（buserite）。其堆叠层片的重复位置之间相距约 **9.6 至 9.7 埃**。但层片本身也占据空间，因此层间真正可供水和离子进入的自由空隙只有约 **6.8 至 6.9 埃**。

这一差别很重要。9.7 埃的层间距，并不等于一个 9.7 埃宽的开放通道。

一些较轻的镧系离子会使结构吸入更多水并扩张。在这种更富水的相中，层片之间的间距约为 **11.2 埃**，估算的自由空隙约为 **8.42 埃**。另一种相关但更窄的结构——水钠锰矿（birnessite）——自由空隙约为 **4.42 埃**。




这里比较的是近似的水合壳层直径与自由充水空隙，而不是裸离子与完整的层片间距。尺寸是机理的一部分，但不是全部解释。

The Clean Paper CC BY 4.0

# 矿物会随离子而改变

没有镁固定时，这个通道并不是刚性筛网：堆叠的层片可以移动。实验中，较轻的镧、镨和钕会让材料吸收更多水并张得更开。较重的离子——从铕到镱——则倾向于让较窄的通道保持不变。钐的反应介于两者之间。

论文把第一类反应称为 **Group I**，第二类称为 **Group II**。这里的 “组” 只是描述这些离子如何让该材料响应，并不是元素周期表中的族号；在其他实验条件下，这条边界也可能改变。

这种结构差异有助于分离跨组离子对。在直接离子交换中，论文报告镧/镝的富集因子为 **7.8**，镨/镝为 **5.7**，钕/镝为 **4.5**，钕/铕为 **2.6**。

多数相邻离子对要难得多，富集因子接近 1.1。接近 1 意味着偏好很弱。与同一响应组中彼此相邻的离子相比，如果两种离子分别偏好不同的通道结构，这种材料更容易区分它们。

# 镁把通道固定住

随后，研究人员采用**电化学插层**：通过电化学反应把离子插入固体层之间。稀土离子进入时，镁离子仍留在通道中。这些被保留的镁帮助阻止布塞尔矿层间距继续扩张。

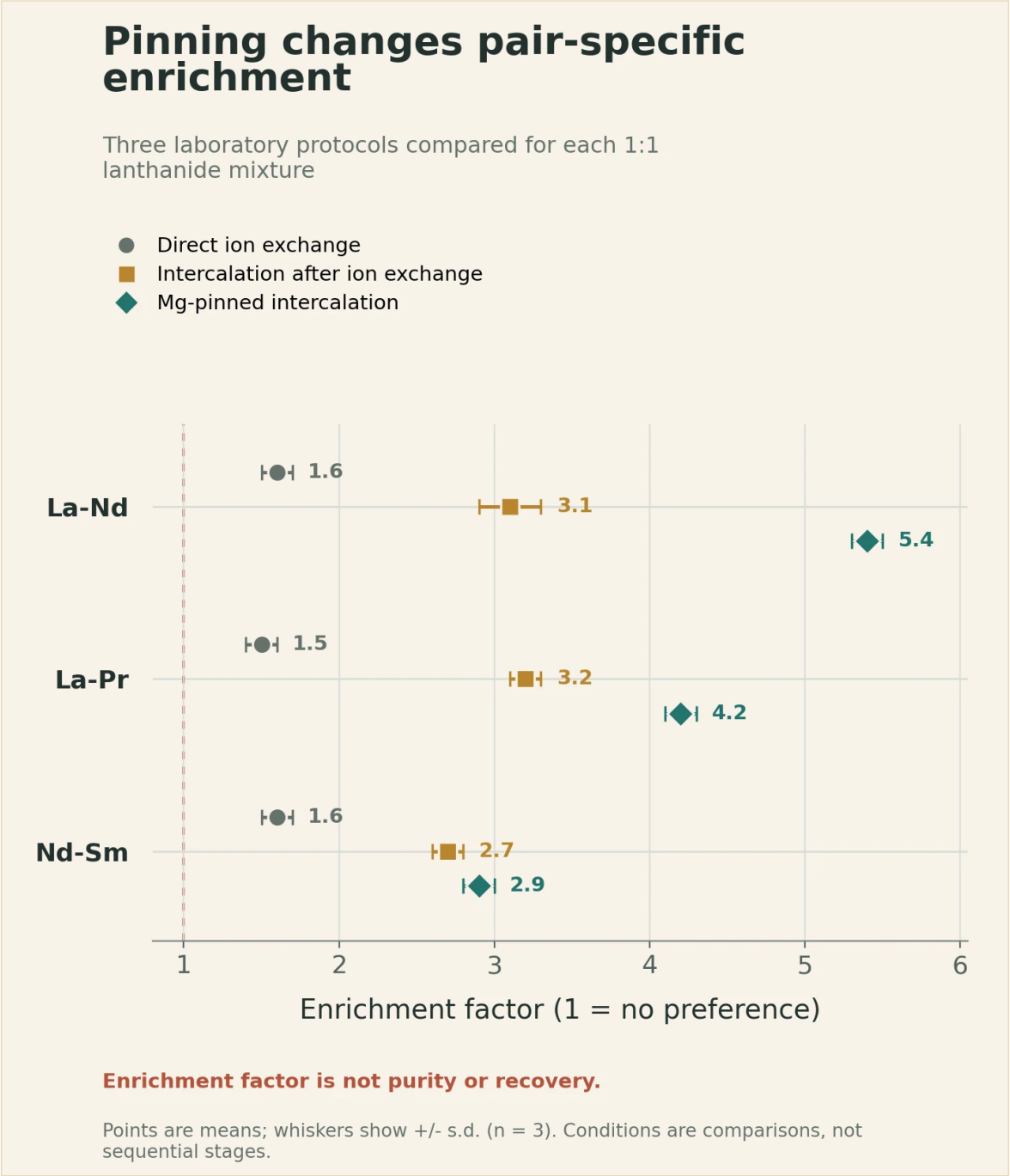
在这个更狭窄、仍含水的空隙里，进入的水合离子可用空间更少。论文提出的机理结合了限域、部分脱水、配位和结合。这里的**配位**是指直接围绕离子并与其相互作用的邻近原子，通常包括氧原子。

这一解释来自多类证据。X 射线测量追踪固体结构；电化学实验测量离子插入和分离；**密度泛函理论**这种量子力学计算方法则比较不同结构、水合状态和结合情况。计算帮助研究者理解机理，但它并不是一段直接拍摄到单个离子穿过通道的 “影片”。

这个机理也不能简化成 “较小的离子能通过，较大的会被挡住”。水合壳层、层片如何响应、脱水需要多少能量，以及离子如何与固体配位，都会共同影响结果。

# 固定通道改善了若干相邻离子对

最醒目的变化来自镧和钕：没有固定时富集因子为 **1.6 +/- 0.1**，镁固定后提高到 **5.4 +/- 0.1**。镧/镨从 **1.5 +/- 0.1** 提高到 **4.2 +/- 0.1**。钕/钐从 **1.6 +/- 0.1** 提高到 **2.9 +/- 0.1**。




每一行比较三种彼此独立的实验方案，并不是同一流程依次经过的三个阶段。富集因子为 1 表示没有偏好；数值越高，表示对该离子对的选择性富集越强。点表示均值，误差线表示 +/- 标准差（n = 3）。

The Clean Paper CC BY 4.0

在 pH 2 时，镧/钕的富集因子为 **5.6 +/- 0.2**。把电化学倍率从 0.1C 提高到 0.5C，也就是增加五倍后，该数值从 **5.4 +/- 0.1** 降到 **4.3 +/- 0.4**。C 倍率（C-rate）把施加的电流与材料容量联系起来；倍率越高，离子和固体可用于响应的时间越短。

没有一个数值能够普遍代表这种材料。富集效果取决于离子对、固体结构、酸度和操作倍率。

论文还在大量非稀土离子存在时测试了材料。起始混合物中，每 1 个稀土离子对应 1,000 个竞争离子。报告的选择性大约为：相对于钠 **1,200**，相对于钙 **6,500**，相对于镁 **1,700**。

这说明在这些实验室条件下，常见离子并不会自动压倒稀土分离。但这并不是对真实矿石浸出液的完整测试，因为真实体系还可能含有其他金属、不同酸度和污染物。

# 富集、分离、纯度、去除率和回收率不是同一个结果

论文使用了几种性能指标，它们不能互相替代。

**富集因子**比较分离后两种离子的比例与分离前的比例。数值 5.4 表示，相比起始混合物，捕获材料对这一离子对中的某一成员的偏好增强了 5.4 倍。

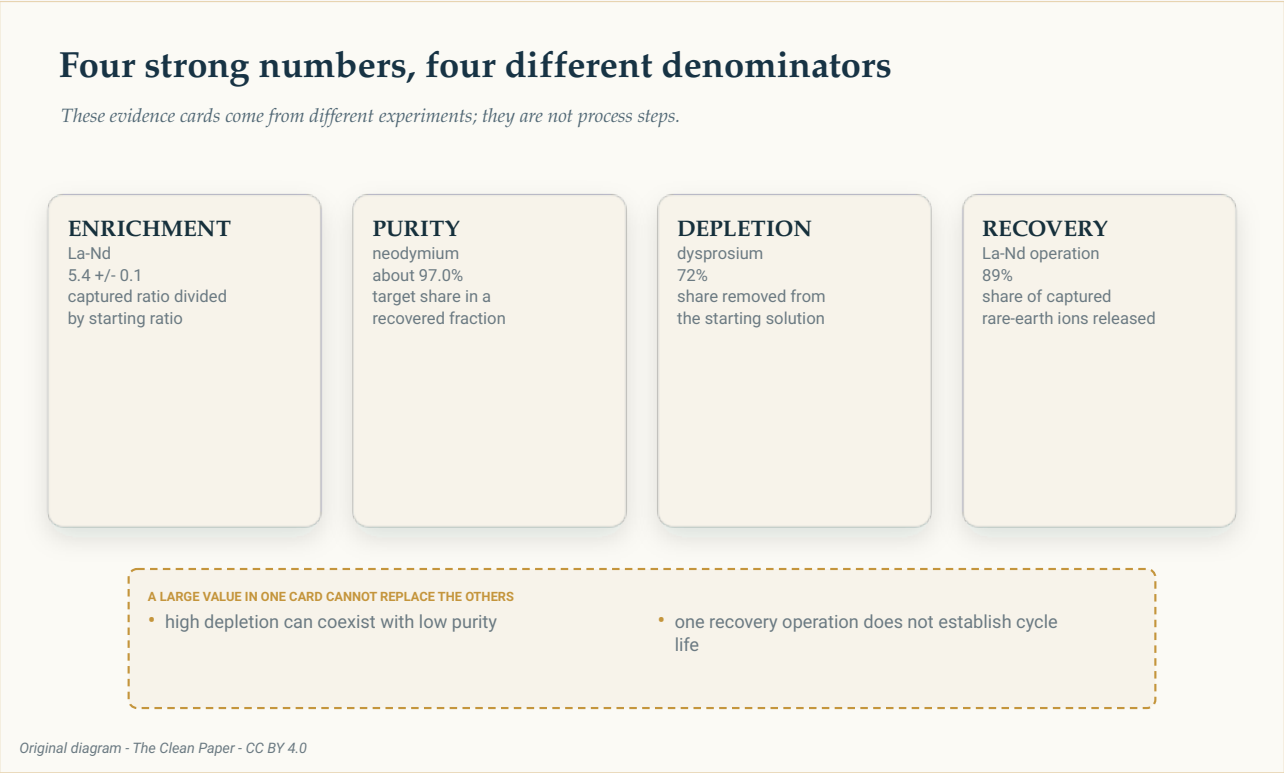
**分离因子**还把留在液体中的部分考虑进去：先比较每种离子被捕获和未被捕获的量，再比较两种离子的这两个平衡。因此，即使富集因子的变化方式不同，随着更多材料被移除，分离因子仍可能上升。

**纯度**是回收组分中目标离子所占的比例。两阶段演示在各自指定流程中达到了约 **97.0% 的钕纯度**和 **92.3% 的镝纯度**。

**去除率**是从起始溶液中移除的比例。在一次钕—镝测试中，连续加入 8 次、每次 10 毫克粉末，最终移除了 **72% 的镝**，累计分离因子达到 10.8。

**回收率**则问：已经被捕获的离子中，有多少之后还能释放出来。一次钕—镝操作通过反向离子交换回收了 **80%**；一次镧—钕操作通过电化学去除回收了 **89%**。

回收率说明过程具有一定可逆性，但它并不能说明一支电极在保持性能的前提下可以重复使用多少次。




这里的四个指标使用不同分母，而且来自不同实验。它们是彼此独立的证据卡片，不是同一流程的连续阶段。

The Clean Paper CC BY 4.0

> **为什么两个看起来很漂亮的百分比可能表示完全不同的事?**
>
> 假设一个过程从起始液体中去除了某种离子的 90%。这是很高的去除率。但如果同时带走了大量不需要的离子，回收产物的纯度仍然可能很低。反过来，一个非常纯但很小的回收组分，也可能意味着回收率很差，因为大部分目标离子仍留在原液中。评估一个分离过程，需要把这些物料平衡都看清，而不是只挑最大的那个数字。

# 已演示的装置仍然只是烧杯实验

面向尺度问题的电化学测试从 **5 毫升**溶液开始，其中每种离子的浓度为 25 毫摩尔/升。电极上承载的活性材料大约为 **25 至 40 毫克**。

一支电极去除了约 40% 的钕。三支电极串联使用时达到约 **90% 去除率**，累计分离因子为 **16.6 +/- 0.4**。根据操作倍率不同，反应时间从 **200 分钟到 13 小时**不等。

这些体积和时间必须放在结果的主叙述里，因为它们界定了研究真正演示到什么尺度。

补充材料还指出了一个传质限制。对于更高浓度的烧杯目标，研究人员估算，要达到总量 50% 的去除率，需要一支 **266 毫克的电极**，相当于**每平方厘米 532 毫克活性材料**。把这么多材料堆在小电极上，会让溶液中的离子很难接触到所有活性材料。因此，实际烧杯实验改用了更稀的溶液。

论文中的连续流动池只停留在假设性推算。对于一个假定体积为 1.25 毫升、使用 5 × 5 厘米电极的流动池，补充材料估算，若想达到约 90% 去除率，在 1C 时大约需要 **20 分钟**，在 0.5C 时大约需要 **40 分钟**。论文没有报告这样的连续流动池实验。

这条证据阶梯最后停在一个边界上：二元离子对和分阶段的实验室证据已经存在；连续流动时间和环境表现仍只是推算或情景分析，并未在工厂尺度得到演示。

The Clean Paper CC BY 4.0

# 环境比较是情景分析，不是工厂实测结果

补充材料中的生命周期评价比较了最终得到稀土氧化物的分离步骤，并以生产 **1 千克氧化钕**所需投入来报告结果。

它没有包括采矿、矿石预处理，也没有覆盖完整的商业精炼链。实验室过程由多个来源的数据和假设拼接建模。电极寿命设为 **10、20 和 100 个循环**，这些只是情景与敏感性分析中的取值，并不是本研究测得的耐久性。模型假设镁回收液可以重复使用，直到其浓度变化 10%；假设**水循环利用率为 95%**；还纳入了 450–600 摄氏度、持续两小时的煅烧步骤，尽管本研究并没有实际演示这一步。

**生命周期评价（LCA）**是在一个明确的系统边界内计算环境负担。结论能覆盖多大范围，取决于这个边界有多宽，也取决于清单数据和尺度假设有多可靠。

这项分析可以指出能源、材料和重复利用可能在哪些环节重要，但它不能证明未来商业化版本的环境影响一定低于工业溶剂萃取。

# 一种机理、一个实验平台，以及很长的工程道路

这篇论文表明，可以有意控制水合层状固体的层间距和化学环境，从而改善若干镧系离子对的分离。镁固定所做的不只是增加一个新的化学结合位点；它还限制了被水包裹的离子必须穿过的结构。

由此也提出了一系列工程问题。性能在真实矿石来源的复杂混合液中还能保持吗？能否制造出具有可行质量负载的电极？锰氧化物在多次插入和释放循环后有多稳定？连续流动池能否同时维持选择性、处理量和水量平衡？如果使用实际中试尺度的物料清单，环境比较又会变成什么样？

这项实验没有回答这些问题，但它让这些问题变得更具体。

成果并不是一座已经完成的稀土精炼厂，而是证据：把充水空间的几埃宽度控制住，确实能改变一种困难的分离。

# 简明总结

研究人员使用水合层状锰氧化物，在水中分离若干指定的镧系离子对。材料的自由空隙约为 6.8–6.9 埃，与论文报告的离子第一水合壳层直径 6.6–7.1 埃接近。被保留的镁帮助固定通道，并提高了特定离子对的富集效果，包括把镧—钕从 1.6 提高到 5.4、把镧—镨从 1.5 提高到 4.2。研究还报告了大量竞争离子条件下的测试、分阶段纯度、连续去除和回收实验。实际演示仍停留在 5 毫升烧杯、25–40 毫克活性材料、200 分钟至 13 小时的尺度。连续流动池时间只是估算；多循环重复使用没有被测试；生命周期比较也依赖实验室尺度的假设。论文支持的是一种限域机理和一个实验室平台，而不是对工业溶剂萃取的现成替代方案。

# 不绕弯检查

**论文真正显示了什么：**被保留的镁把水合锰氧化物的自由空隙维持在约 6.8–6.9 埃，改变了若干指定镧系离子对的分离表现。结构测量、电化学和计算共同支持一种涉及限域、脱水、配位和结合的机理。

**表现最好的是哪些结果：**在指定条件下，镧—钕富集因子达到 5.4 +/- 0.1，镧—镨达到 4.2 +/- 0.1。其他离子对的数值不同。另一些独立实验报告了纯度、去除率和回收率，但这些指标使用不同的分母。

**论文没有显示什么：**它没有证明存在适用于所有稀土的通用分离器；没有在完整矿石来源的液流上运行；没有演示连续流动池；没有证明电极在大量循环后仍耐久；没有证明可取代溶剂萃取；也没有证明商业尺度下环境表现一定更优。

**主要尺度限制：**实验使用 5 毫升溶液、约 25–40 毫克活性材料，反应时间为 200 分钟至 13 小时。较高浓度目标推算出每平方厘米 532 毫克的负载问题。连续流动时间来自外推。生命周期评价中的电极寿命和主要循环利用参数是模型假设。

**普通读者应该有多大把握？**对论文在指定离子对和条件下报告的实验室测量，可以有较高信心。对所提出的分子机理，可以有中等信心，因为它结合了直接结构、电化学证据和计算解释。至于目前的数据能否预测工业处理量、寿命或环境表现，信心应当较低。

# 来源

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