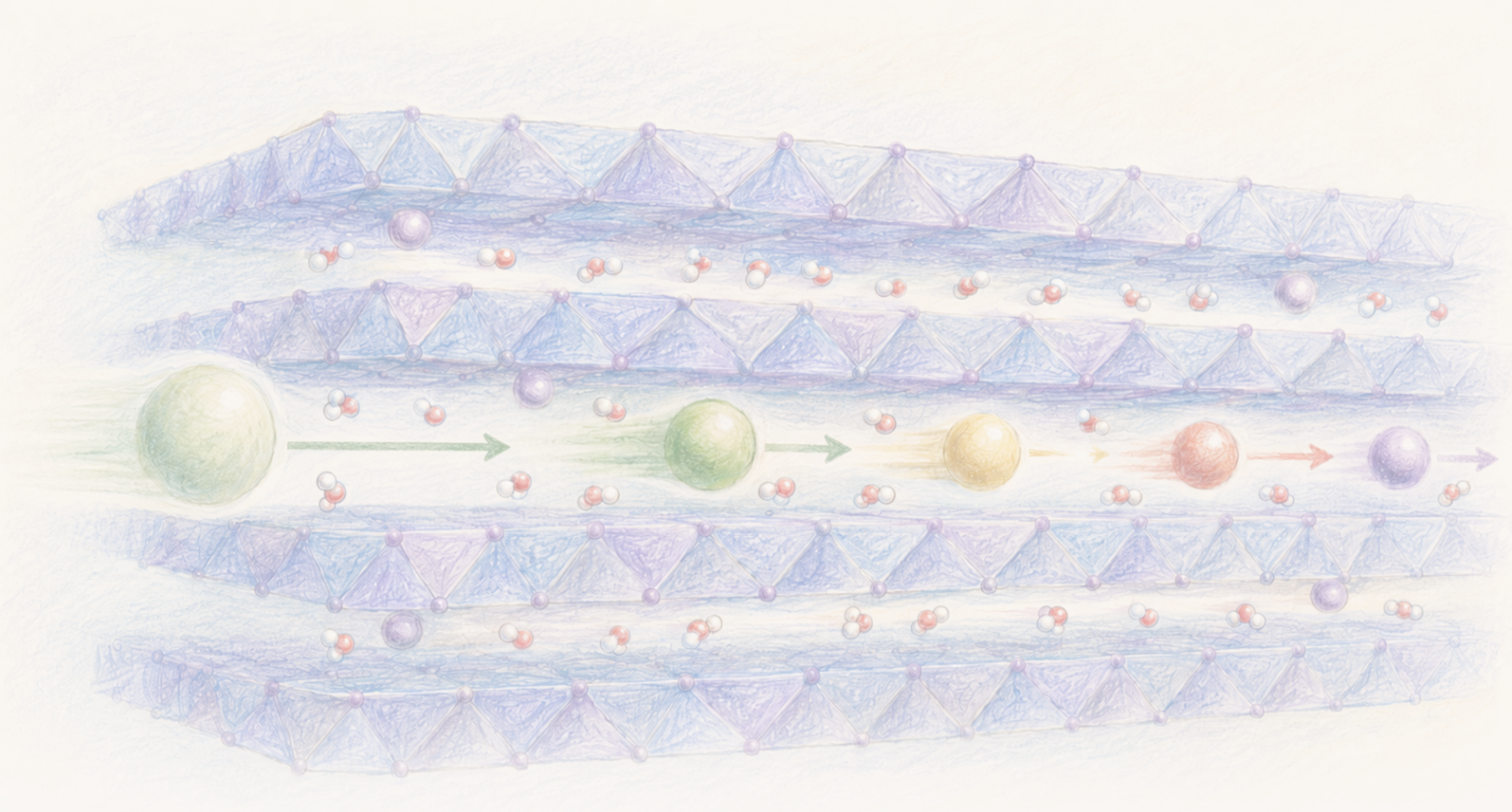


The Clean Paper

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

# 把充水的礦物通道「釘住」，幫助分離彼此很像的稀土離子

鎂把水合錳氧化物的層間空隙維持在接近鑭系離子水合殼層寬度的尺度，並在實驗室測試中提高了若干離子對的富集效果。已演示的實驗只用了毫升級溶液和毫克級材料；連續流動運行、長循環壽命以及商業尺度的環境表現都尚未得到證明。

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

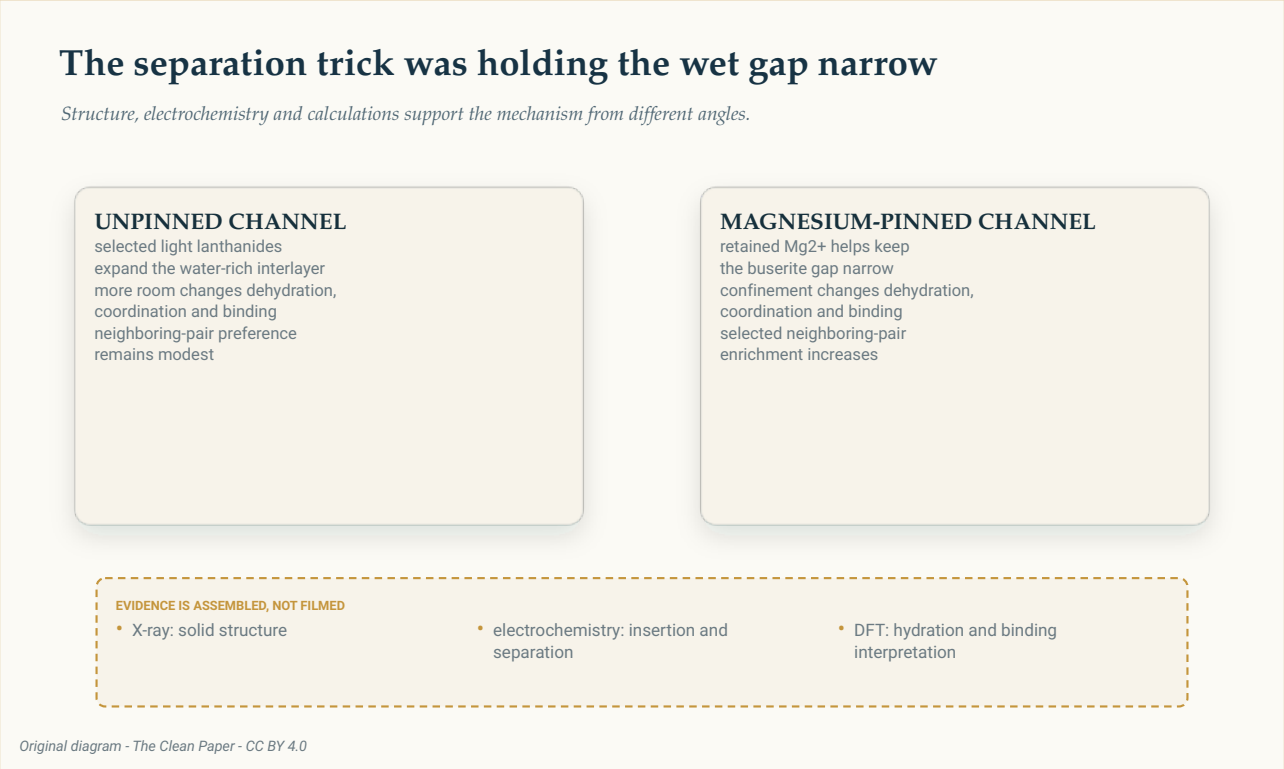
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

# 把充水的礦物通道「釘住」，幫助分離彼此很像的稀土離子

稀土離子難以分離，原因有點像遠距離分辨長得相似的兄弟姐妹：差別確實存在，但很小。

鑭系元素在元素週期表上彼此相鄰，通常形成相同電荷的離子。沿著這一系列，離子尺寸只是逐漸變化，化學行為卻依然很相似。因此，工業精煉往往需要反覆進行許多次分離步驟。

一項新的實驗室研究嘗試從「限域」入手。研究人員使用由錳氧化物薄層堆疊形成的材料，層與層之間留有充水空隙。稀土離子接近這個空隙時，外面包著水分子。若沒有支撐，層片可以向外張開以容納離子。鎂離子則像支撐件一樣：當它們留在層間時，會幫助把通道維持在較窄狀態。這樣一來，不同稀土離子為了脫去部分水分、進入通道並與固體中的氧原子配位結合，就需要付出不同的能量代價。




未固定和鎂固定的通道都是由結構測量、電化學和計算共同支持的機理解釋。沒有任何單一實驗直接觀察到完整的分子運動序列。

The Clean Paper CC BY 4.0

對於實驗中的一組離子——鑭和釹——這種**固定（pinning）**使富集因子從 1.6 提高到 **5.4**。鑭和鐠則從 1.5 提高到 **4.2**。富集因子比較的是分離後兩種離子的比例與分離前比例之間的變化。數值為 1 表示沒有偏好；5.4 表示，相比起始混合物，捕獲到的材料對釹相對於鑭的偏好增強了 5.4 倍。

這些是有意義、但只針對特定離子對的實驗室結果。它們並不能證明所有稀土現在都能被乾淨分開，也不能證明連續流動製程已經實現，更不能證明可以取代溶劑萃取。

論文最核心的發現不是一整套精煉製程，而是一個尺度很小的結構控制：讓充水的礦物層間隙不要繼

續張開。

# 離子在水裡比「裸離子」更大

稀土元素包括鑭系元素，以及釔和鈧。研究測試了從鑭到鐿的 12 種帶正電鑭系離子。鈰因為容易改變氧化態而被排除，具有放射性的鉕也沒有納入。

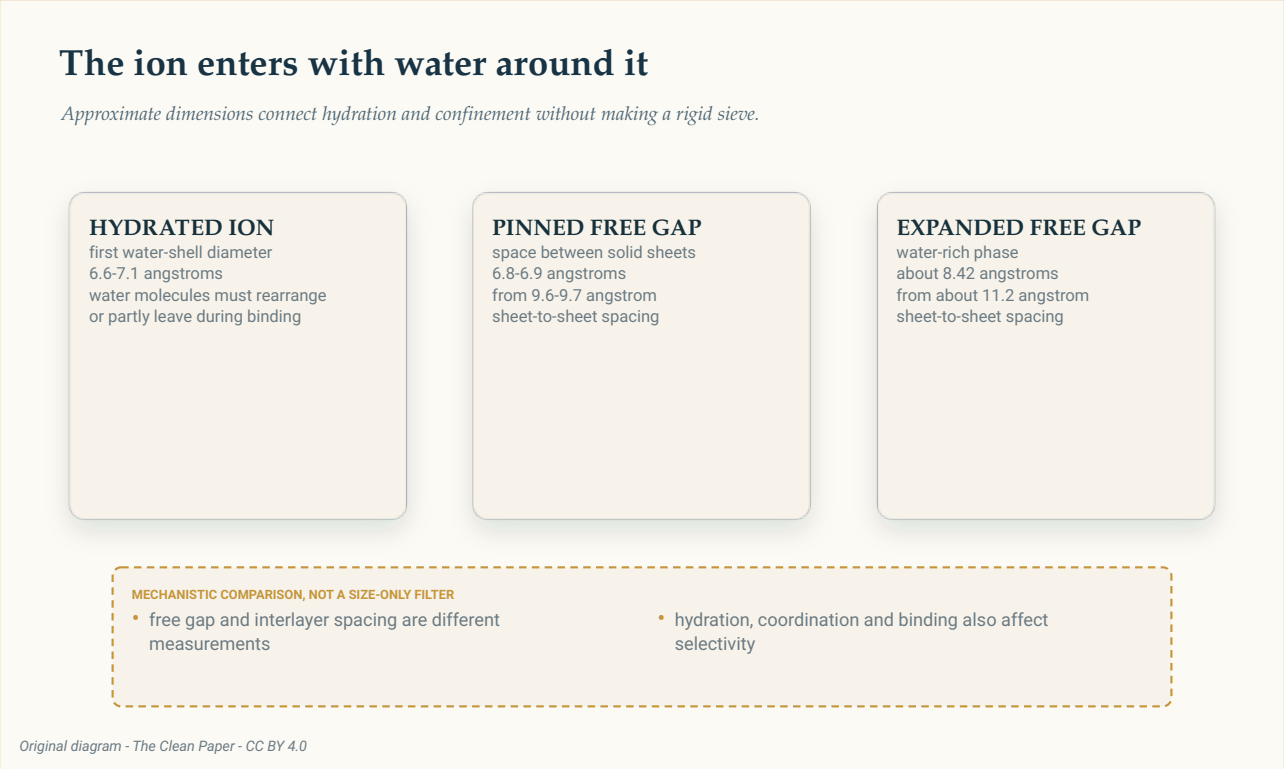
在水中，離子並不是單獨移動的。水分子會圍繞其電荷排列，形成**水合殼層**。要進入狹窄通道並與固體結合，離子可能需要重新排列，甚至脫去一部分這層水。這個過程需要多少能量，取決於離子本身和周圍環境。

這裡的尺寸用**埃（Å）**表示。1 埃等於一米的百億分之一（**1 Å =** $10^{-10}$ **m**）。論文報告，這些鑭系離子的第一水合殼層直徑大約為 **6.6 至 7.1 Å**。

研究人員使用的是一種水合層狀錳氧化物，稱為布塞爾礦（buserite）。其堆疊層片的重複位置之間相距約 **9.6 至 9.7 埃**。但層片本身也佔據空間，因此層間真正可供水和離子進入的自由空隙只有約 **6.8 至 6.9 埃**。

這一差別很重要。9.7 埃的層間距，並不等於一個 9.7 埃寬的開放通道。

一些較輕的鑭系離子會使結構吸入更多水並擴張。在這種更富水的相中，層片之間的間距約為 **11.2 埃**，估算的自由空隙約為 **8.42 埃**。另一種相關但更窄的結構——水鈉錳礦（birnessite）——自由空隙約為 **4.42 埃**。




這裡比較的是近似的水合殼層直徑與自由充水空隙，而不是裸離子與完整的層片間距。尺寸是機理的一部分，

但不是全部解釋。

The Clean Paper CC BY 4.0

# 礦物會隨離子而改變

沒有鎂固定時，這個通道並不是剛性篩網：堆疊的層片可以移動。實驗中，較輕的鑭、鐠和釹會讓材料吸收更多水並張得更開。較重的離子——從銪到鐿——則傾向於讓較窄的通道保持不變。釤的反應介於兩者之間。

論文把第一類反應稱為 **Group I**，第二類稱為 **Group II**。這裡的「組」只是描述這些離子如何讓該材料響應，並不是元素週期表中的族號；在其他實驗條件下，這條邊界也可能改變。

這種結構差異有助於分離跨組離子對。在直接離子交換中，論文報告鑭/鏑的富集因子為 **7.8**，鐠/鏑為 **5.7**，釹/鏑為 **4.5**，釹/銪為 **2.6**。

多數相鄰離子對要難得多，富集因子接近 1.1。接近 1 意味著偏好很弱。與同一響應組中彼此相鄰的離子相比，如果兩種離子分別偏好不同的通道結構，這種材料更容易區分它們。

# 鎂把通道固定住

隨後，研究人員採用**電化學插層**：透過電化學反應把離子插入固體層之間。稀土離子進入時，鎂離子仍留在通道中。這些被保留的鎂幫助阻止布塞爾礦層間距繼續擴張。

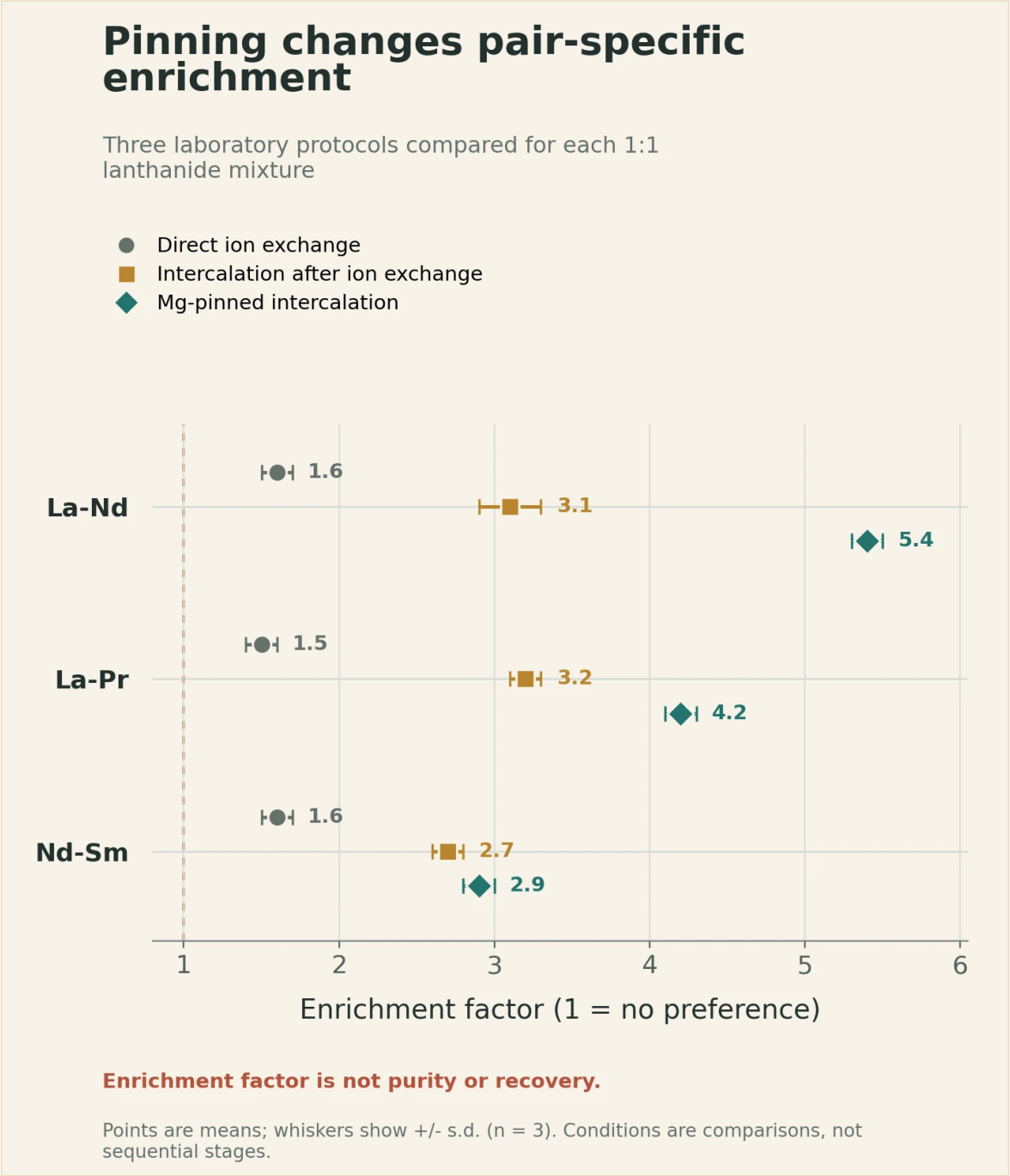
在這個更狹窄、仍含水的空隙裡，進入的水合離子可用空間更少。論文提出的機理結合了限域、部分脫水、配位和結合。這裡的**配位**是指直接圍繞離子並與其相互作用的鄰近原子，通常包括氧原子。

這一解釋來自多類證據。X 射線測量追蹤固體結構；電化學實驗測量離子插入和分離；**密度泛函理論**這種量子力學計算方法則比較不同結構、水合狀態和結合情況。計算幫助研究者理解機理，但它並不是一段直接拍攝到單個離子穿過通道的「影片」。

這個機理也不能簡化成「較小的離子能通過，較大的會被擋住」。水合殼層、層片如何響應、脫水需要多少能量，以及離子如何與固體配位，都會共同影響結果。

# 固定通道改善了若干相鄰離子對

最醒目的變化來自鑭和釹：沒有固定時富集因子為 **1.6 +/- 0.1**，鎂固定後提高到 **5.4 +/- 0.1**。鑭/鐠從 **1.5 +/- 0.1** 提高到 **4.2 +/- 0.1**。釹/釤從 **1.6 +/- 0.1** 提高到 **2.9 +/- 0.1**。




每一行比較三種彼此獨立的實驗方案，並不是同一流程依次經過的三個階段。富集因子為 1 表示沒有偏好；數值越高，表示對該離子對的選擇性富集越強。點表示平均值，誤差線表示 +/- 標準差（n = 3）。

The Clean Paper CC BY 4.0

在 pH 2 時，鑭/釹的富集因子為 **5.6 +/- 0.2**。把電化學倍率從 0.1C 提高到 0.5C，也就是增加五倍後，該數值從 **5.4 +/- 0.1** 降到 **4.3 +/- 0.4**。C 倍率（C-rate）把施加的電流與材料容量聯繫起來；倍率越高，離子和固體可用於響應的時間越短。

沒有一個數值能夠普遍代表這種材料。富集效果取決於離子對、固體結構、酸度和操作倍率。

論文還在大量非稀土離子存在時測試了材料。起始混合物中，每 1 個稀土離子對應 1,000 個競爭離子。報告的選擇性大約為：相對於鈉 **1,200**，相對於鈣 **6,500**，相對於鎂 **1,700**。

這說明在這些實驗室條件下，常見離子並不會自動壓倒稀土分離。但這並不是對真實礦石浸出液的完整測試，因為真實體系還可能含有其他金屬、不同酸度和污染物。

# 富集、分離、純度、去除率和回收率不是同一個結果

論文使用了幾種性能指標，它們不能互相替代。

**富集因子**比較分離後兩種離子的比例與分離前的比例。數值 5.4 表示，相比起始混合物，捕獲材料對這一離子對中的某一成員的偏好增強了 5.4 倍。

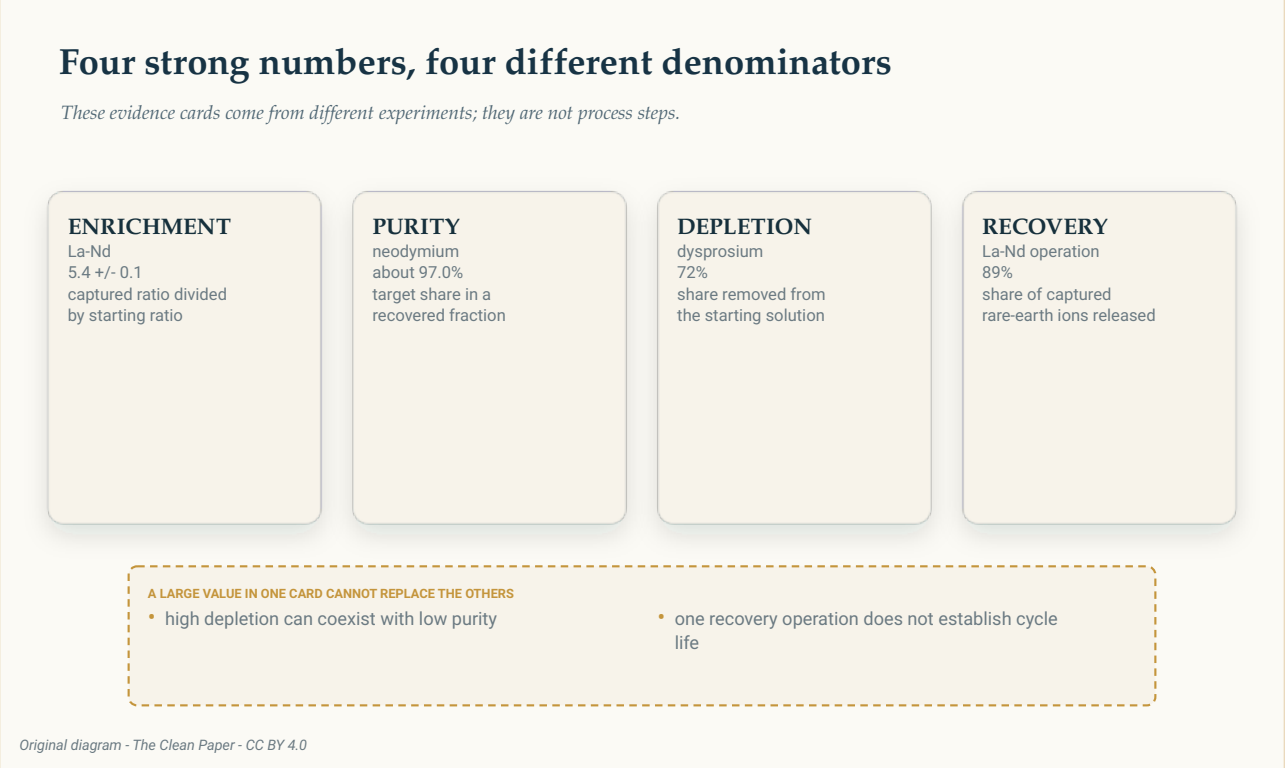
**分離因子**還把留在液體中的部分考慮進去：先比較每種離子被捕獲和未被捕獲的量，再比較兩種離子的這兩個平衡。因此，即使富集因子的變化方式不同，隨著更多材料被移除，分離因子仍可能上升。

**純度**是回收組分中目標離子所佔的比例。兩階段演示在各自指定流程中達到了約 **97.0% 的釹純度**和 **92.3% 的鏑純度**。

**去除率**是從起始溶液中移除的比例。在一次釹—鏑測試中，連續加入 8 次、每次 10 毫克粉末，最終移除了 **72% 的鏑**，累計分離因子達到 10.8。

**回收率**則問：已經被捕獲的離子中，有多少之後還能釋放出來。一次釹—鏑操作透過反向離子交換回收了 **80%**；一次鑭—釹操作透過電化學去除回收了 **89%**。

回收率說明過程具有一定可逆性，但它並不能說明一支電極在保持性能的前提下可以重複使用多少次。



這裡的四個指標使用不同分母，而且來自不同實驗。它們是彼此獨立的證據卡片，不是同一流程的連續階段。

The Clean Paper CC BY 4.0

> **為什麼兩個看起來很漂亮的百分比可能表示完全不同的事？**
>
> 假設一個過程從起始液體中去除了某種離子的 90%。這是很高的去除率。但如果同時帶走了大量不需要的離子，回收產物的純度仍然可能很低。反過來，一個非常純但很小的回收組分，也可能意味著回收率很差，因為大部分目標離子仍留在原液中。評估一個分離過程，需要把這些物料平衡都看清，而不是只挑最大的那個數字。

# 已演示的裝置仍然只是燒杯實驗

面向尺度問題的電化學測試從 **5 毫升**溶液開始，其中每種離子的濃度為 25 毫摩爾/升。電極上承載的活性材料大約為 **25 至 40 毫克**。

一支電極去除了約 40% 的鈸。三支電極串聯使用時達到約 **90% 去除率**，累計分離因子為 **16.6 +/- 0.4**。根據操作倍率不同，反應時間從 **200 分鐘到 13 小時**不等。

這些體積和時間必須放在結果的主敘述裡，因為它們界定了研究真正演示到什麼尺度。

補充材料還指出了一個傳質限制。對於更高濃度的燒杯目標，研究人員估算，要達到總量 50% 的去除率，需要一支 **266 毫克的電極**，相當於**每平方公分 532 毫克活性材料**。把這麼多材料堆在小電極上，會讓溶液中的離子很難接觸到所有活性材料。因此，實際燒杯實驗改用了更稀的溶液。

論文中的連續流動池只停留在假設性推算。對於一個假定體積為 1.25 毫升、使用 5 × 5 公分電極的流動池，補充材料估算，若想達到約 90% 去除率，在 1C 時大約需要 **20 分鐘**，在 0.5C 時大約需要 **40 分鐘**。論文沒有報告這樣的連續流動池實驗。

這條證據階梯最後停在一個邊界上：二元離子對和分階段的實驗室證據已經存在；連續流動時間和環境表現仍只是推算或情景分析，並未在工廠尺度得到演示。

The Clean Paper CC BY 4.0

# 環境比較是情景分析，不是工廠實測結果

補充材料中的生命週期評估比較了最終得到稀土氧化物的分離步驟，並以生產 **1 千克氧化釹**所需投入來報告結果。

它沒有包括採礦、礦石預處理，也沒有覆蓋完整的商業精煉鏈。實驗室過程由多個來源的資料和假設拼接建模。電極壽命設為 **10、20 和 100 個循環**，這些只是情景與敏感性分析中的取值，並不是本研究測得的耐久性。模型假設鎂回收液可以重複使用，直到其濃度變化 10%；假設**水循環利用率為 95%**；還納入了 450–600 攝氏度、持續兩小時的煅燒步驟，儘管本研究並沒有實際演示這一步。

**生命週期評估（LCA）**是在一個明確的系統邊界內計算環境負擔。結論能覆蓋多大範圍，取決於這個邊界有多寬，也取決於清單資料和尺度假設有多可靠。

這項分析可以指出能源、材料和重複利用可能在哪些環節重要，但它不能證明未來商業化版本的環境影響一定低於工業溶劑萃取。

# 一種機理、一個實驗平台，以及很長的工程道路

這篇論文表明，可以有意控制水合層狀固體的層間距和化學環境，從而改善若干鑭系離子對的分離。鎂固定所做的不只是增加一個新的化學結合位點；它還限制了被水包裹的離子必須穿過的結構。

由此也提出了一系列工程問題。性能在真實礦石來源的複雜混合液中還能保持嗎？能否製造出具有可行質量負載的電極？錳氧化物在多次插入和釋放循環後有多穩定？連續流動池能否同時維持選擇性、處理量和水量平衡？如果使用實際中試尺度的物料清單，環境比較又會變成什麼樣？

這項實驗沒有回答這些問題，但它讓這些問題變得更具體。

成果並不是一座已經完成的稀土精煉廠，而是證據：把充水空間的幾埃寬度控制住，確實能改變一種困難的分離。

# 重點摘要

研究人員使用水合層狀錳氧化物，在水中分離若干指定的鑭系離子對。材料的自由空隙約為 6.8–6.9 埃，與論文報告的離子第一水合殼層直徑 6.6–7.1 埃接近。被保留的鎂幫助固定通道，並提高了特定離子對的富集效果，包括把鑭—釹從 1.6 提高到 5.4、把鑭—鐠從 1.5 提高到 4.2。研究還報告了大量競爭離子條件下的測試、分階段純度、連續去除和回收實驗。實際演示仍停留在 5 毫升燒杯、25–40 毫克活性材料、200 分鐘至 13 小時的尺度。連續流動池時間只是估算；多循環重複使用沒有被測試；生命週期比較也依賴實驗室尺度的假設。論文支持的是一種限域機理和一個實驗室平台，而不是對工業溶劑萃取的現成替代方案。

# 務實檢視

**論文真正顯示了什麼：**被保留的鎂把水合錳氧化物的自由空隙維持在約 6.8–6.9 埃，改變了若干指定鑭系離子對的分離表現。結構測量、電化學和計算共同支持一種涉及限域、脫水、配位和結合的機理。

**表現最好的是哪些結果：**在指定條件下，鑭—釹富集因子達到 5.4 +/- 0.1，鑭—鐠達到 4.2 +/- 0.1。其他離子對的數值不同。另一些獨立實驗報告了純度、去除率和回收率，但這些指標使用不同的分母。

**論文沒有顯示什麼：**它沒有證明存在適用於所有稀土的通用分離器；沒有在完整礦石來源的液流上運行；沒有演示連續流動池；沒有證明電極在大量循環後仍耐久；沒有證明可取代溶劑萃取；也沒有證明商業尺度下環境表現一定更優。

**主要尺度限制：**實驗使用 5 毫升溶液、約 25–40 毫克活性材料，反應時間為 200 分鐘至 13 小時。較高濃度目標推算出每平方公分 532 毫克的負載問題。連續流動時間來自外推。生命週期評估中的電極壽命和主要循環利用參數是模型假設。

**普通讀者應該有多大把握？**對論文在指定離子對和條件下報告的實驗室測量，可以有較高信心。對所提出的分子機理，可以有中等信心，因為它結合了直接結構、電化學證據和計算解釋。至於目前的資

料能否預測工業處理量、壽命或環境表現，信心應當較低。

## 來源

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