

引用本文: 陆黄杰, 程思媛, 钱俊峰, 何明阳, 陈群, 张致慧. 将钍与镧系元素结晶分离研究引入无机与配位化学教学的探索 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 528-536.

Citation: LU Huang-jie, CHENG Si-yuan, QIAN Jun-feng, HE Ming-yang, CHEN Qun, ZHANG Zhi-hui. Exploration of Introducing the Crystallization-Based Separation of Thorium and Lanthanide into the Teaching of Inorganic and Coordination Chemistry [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 528-536.

· 教学 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0528-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025060528

将钍与镧系元素结晶分离研究引入无机与配位化学教学的探索*

陆黄杰, 程思媛, 钱俊峰, 何明阳, 陈群, 张致慧**

(常州大学石油化工学院, 常州 213164)

摘要: 钍 (Th) 与镧系元素因离子半径和配位环境高度相似, 在稀土矿物分离及核燃料循环过程中长期面临显著挑战。近年来, 选择性结晶分离作为一种绿色高效的分离手段, 逐渐成为解决这一难题的重要研究方向。文章立足于晶体学与配位化学的教学需求, 结合最新科研进展, 探讨如何将钍/镧系元素分离的机理、实验方法及应用实例引入研究生无机化学与配位化学课程。通过案例驱动的教学与实验平台建设, 学生不仅能够认识结晶分离在资源回收与核能利用中的价值, 还能系统理解分子识别、晶格差异放大与结构调控等跨学科核心原理。在研究实践中, 将 2,2'-联吡啶-6,6'-二甲酸 (H_2BDA) 作为配体, 在水热条件下成功合成 3 种金属有机配合物 $Gd(BDA)(NO_3)(H_2O)_3$ 、 $Ln_2(BDA)_3(H_2O)_3 \cdot H_2O$ 和 $Th(BDA)_2(H_2O)_2 \cdot H_2O$ (简称为 Ln-1、Ln-2 和 Th-1), 揭示了相同反应条件下的镧系元素结晶规律。进一步的二元及多元 Th/Ln (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho) 体系结晶分离实验表明, Th-1 能够优先沉淀结晶, 实现 Th^{4+} 的一步高效分离, 其在 Th/Ln 体系中的分离因子高达 920.2。研究表明, 将前沿科研问题与教学深度融合, 不仅能够直观展示结晶分离的科学规律与应用前景, 而且有助于培养研究生在复杂化学问题上的科研创新能力与跨学科综合素养。

关键词: 钍, 镧系元素, 选择性结晶分离, 配位化学, 综合实验教学

中图分类号: O6 **文献标志码:** A

1 前言

近年来, 结晶分离作为稀土与镧系元素精细分离的重要前沿策略, 逐渐引起了科研与教学领域的共同关注^[1]。稀土资源的高效利用与核燃料循环中放射性元素的去除, 均依赖于对元素间细微晶格差异与分子识别效应的深入理解^[2-4]。然而, 传统实验教学往往局限于验证性实验, 缺乏对复杂化学问题的探究与创新实践, 这在一定程度上削弱了学生跨学科思维与科研能力的培养。将前沿科研成果转化为探究式实验教学案例, 为突破这一困境提供了新的思路。

通过设计基于结晶分离的实验项目, 学生不仅能够真实科研情境中学习配位化学、晶体学和分离化学的基本原理, 还能在实验过程中探索如何通过分子识别、配体调控与结晶动力学来实现复杂金属离子的高效分离。此类科教融合的模式不仅提升了学生解决实际问题的能力, 也使教学反馈为科研提供新的启发与思路, 形成良性的“科研—教学”互动循环。因此, 在结晶分离这一新兴研究方向的推动下, 探索如何将其有效引入研究生的无机化学与配位化学课程中, 不仅能够促进其专业技能与创新能力的培养, 还将为稀土资源开发、核能应用与绿

* 收稿日期: 2025-08-29

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(项目号 12175024)

作者简介: 陆黄杰(1993—), 理学博士, 讲师, 研究方向吸附分离。

**通信作者: 张致慧, E-mail: zhangzh@cczu.edu.cn.

色分离技术的发展储备人才。

钍(Th)与稀土元素在自然界中往往共存,特别是在独居石(monazite)、氟碳铈矿(bastnäsite)等重要稀土矿物中^[5-6]。由于Th⁴⁺与Ln³⁺在离子半径、配位行为以及化学稳定性方面高度相似,二者在选矿和后续湿法冶金过程中难以有效分离。这不仅降低了稀土的纯度和利用效率,也给稀土产业的绿色发展带来挑战。另外,钍作为一种潜在的核燃料,因其丰富的储量和可在核反应堆中转化为裂变性²³³U的特性,被视为下一代核能的重要资源^[7-8]。然而,如果不能从稀土中实现钍的高效分离,其开发利用及稀土材料的高纯应用都会受到限制。从环境与安全角度来看,钍是一种弱放射性元素,其在稀土矿物提取与分离过程中往往形成难以避免的放射性副产物^[9]。若钍未能在初始阶段与稀土有效分离,则不仅增加放射性废物处理的难度,还会加剧环境风险和资源浪费。因此,开发高效、绿色且具有选择性的Th/Ln分离策略,对于稀土产业链的清洁生产和核能可持续发展都具有重要意义。

在这一背景下,选择性结晶分离方法因其能够放大离子半径与配位化学上的细微差异^[10-11],为钍与稀土的高效区分提供了新的解决途径,通过精确控制反应参数,如配体、金属配体比、pH值、溶剂组成、温度和添加剂^[12-13],选择性结晶促进了目标离子优先形成不同的晶相或形态。与溶剂萃取和离子交换等传统方法相比,选择性结晶具有多种优势,包括减少对大量有机溶剂和复杂仪器的依赖,从而符合绿色化学原则和可持续加工目标^[14-15]。选择性结晶分离方法还具有实际优势,例如通过简单的过滤轻松分离固体产物。此外,即使离子半径差异很小,它也能获得高分离因子,并且仔细调整结晶动力学和热力学,有助于通过简化的工作流程进行多级纯化。此外,选择性结晶可以产生分离物质的单晶,从而能够对其晶体结构进行详细的分子水平表征。

将钍与稀土元素结晶分离的最新科研成果转化为综合性实验教学内容,具有重要的教育价值^[16-17]。一方面,这类实验项目能够突破传统实验“重验证、轻探究”的局限,使学生在真实的科研情境中学习如何分析复杂体系中的

元素分离问题,从而提升其科研素养与独立思考能力。另一方面,结晶分离实验涉及晶体化学、配位化学、热力学与动力学等多学科知识,能够帮助学生在实验过程中实现跨学科知识的有机融合与应用。同时,结合核能开发、资源回收与环境治理等实际应用背景,还能强化学生对科学研究社会价值的认识,培养其责任感与创新精神。因此,将前沿分离技术引入教学平台,不仅有助于深化学生对无机化学和配位化学原理的理解,也为未来创新型科研人才的培养提供新思路和新路径。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器:单晶X射线衍射仪(德国布鲁克公司,D8-Venture衍射仪);X射线衍射仪(日本理学株式会社,Rigaku Ultima IV);扫描电子显微镜(卡莱蔡司股份公司,SUPRA-55场发射扫描电子显微镜);电感耦合等离子体发射光谱(安捷伦科技有限公司,Agilent 5110)。

试剂:硝酸镧六水合物(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铈六水合物(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸镨六水合物(Pr(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸钆六水合物(Nd(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸钷六水合物(Sm(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铕六水合物(Eu(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸钆六水合物(Gd(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铽五水合物(Tb(NO₃)₃·5H₂O)、硝酸镝六水合物(Dy(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铥五水合物(Ho(NO₃)₃·5H₂O)、硝酸镱六水合物(Er(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸镱六水合物(Tm(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸镱六水合物(Yb(NO₃)₃·6H₂O)和硝酸镱六水合物(Lu(NO₃)₃·6H₂O)由阿拉丁化学试剂有限公司提供;2,2'-联吡啶-6,6'-二甲酸(H₂BDA)购自上海毕得医药股份有限公司;硝酸钍四水合物(Th(NO₃)₄·4H₂O)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

2.2 水热合成

本实验采用分组协作模式,将学生分为两个小组,分别选择不同的镧系元素或钍的有机配体体系,在相同的水热条件下反应得到晶体,并进行结构解析与相成分分析。随后,获得该反应体系下的镧系周期律。

2.2.1 水热反应法

(1) Ln-1和Ln-2的合成

称取 22.57 mg 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (21.75 mg) 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 22.83 mg 的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 22.05 mg 的 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 12.21 mg H_2BDA , 同时溶于 1 mL 去离子水中, 并置于 5 mL 加盖小玻璃瓶中, 在 100 °C 恒温烘箱内加热反应 1 d。反应完成后, 冷却至室温, 将固体产物取出, 用去离子水以及乙醇溶液洗涤, 洗涤后在室温下干燥, 即可获得晶体粉末。

(2) Th-1 的合成

称取 27.61 mg 的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 12.21 mg 的 H_2BDA , 溶于 1 mL 去离子水中, 并置于 5 mL 加盖小玻璃瓶中, 在 100 °C 恒温烘箱内加热反应 1 d。反应完成后, 冷却至室温, 将固体产物取出, 用去离子水以及乙醇溶液洗涤, 洗涤后在室温下干燥, 即可获得晶体粉末。

2.2.2 晶相分析及结构解析

(1) 所得晶体单晶通过单晶 X 射线衍射 (SCXRD) 进行结构解析, 确定其空间群、配位环境及晶体构筑特征。

(2) 在此基础上, 利用单晶数据对产物进行粉末衍射模拟, 得到理论粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱。随后, 采用 PXRD 对批量结晶产物进行实测, 所得衍射峰的位置及强度与模拟结果进行对照分析。

(3) 结果表明, 实测 PXRD 图谱与理论模拟图谱高度一致, 峰位吻合良好, 仅在部分相对强度上存在轻微差异, 这可能源于晶体取向效应与样品结晶度差异。该结果可证明所得晶体产物的相纯度, 可进一步排除杂相的存在, 为后续结晶分离选择性实验提供可靠的结构依据。

2.3 结晶分离研究

分离实验中, 各小组对所得晶体产物进行固体相组成分析, 随后分组选择二元及多元结晶分离实验, 通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 分析固相和液相中元素含量, 并比较 Th^{4+} 在多元结晶分离体系中的选择性与分离效率。

2.3.1 Th/Ln 二元分离

称取 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, $x=5$ 或 6)、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、 H_2BDA (0.1 mmol), 置于 5 mL 带盖小玻璃瓶中, 加入去离子水 (1 mL)。随后将密封的小玻璃瓶在 100 °C 下加热 1 d, 取出小玻璃瓶冷却至室温。所得产物经乙

醇洗涤后自然风干, 通过 PXRD 进行粉末纯相分析。之后, 将所得晶体溶于浓硝酸中, 并稀释至 5% 硝酸溶液, 再使用 ICP-OES 进行定量分析。同时, 对洗涤液和反应后溶液的混合样品进行分析, 确定每种离子在固体和液体中的物质的量, 从而确定分离因子。

根据分离因子计算公式 (式 (1)) 可计算 Th^{4+} 的分离因子:

$$\text{SF} = (n_{\text{Th}}/n_{\text{Ln}})_c \times (n_{\text{Ln}}/n_{\text{Th}})_w \quad (1)$$

式中: SF 为结晶分离的分离因子; n_{Th} 和 n_{Ln} 分别为 Th^{4+} 和 Ln^{3+} 的物质的量, mol; 下角 w 代表液相 (反应液和洗液); 下角 c 代表固相; $(n_{\text{Th}}/n_{\text{Ln}})_c$ 为固相产物中离子的摩尔比 ($\text{Th}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$); $(n_{\text{Ln}}/n_{\text{Th}})_w$ 为液相产物中离子的摩尔比 ($\text{Ln}^{3+}/\text{Th}^{4+}$)。

2.3.2 Th/Ln 多元分离

称取 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mmol 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mmol 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mmol 的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mmol 的 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $x=5$ 或 6)、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05 或 0.1 mmol)、 H_2BDA (0.1 或 0.2 mmol), 置于 5 mL 带盖小玻璃瓶中, 加入去离子水 (1 mL)。随后将密封的小玻璃瓶在 100 °C 下加热 1 d, 取出小玻璃瓶冷却至室温。所得产物经乙醇洗涤后自然风干, 通过 PXRD 进行粉末纯相分析。之后, 将所得晶体溶于浓硝酸中, 并稀释至 5% 硝酸溶液, 再使用 ICP-OE 进行定量分析。同时, 对洗涤液和反应后溶液的混合样品进行分析, 确定每种离子分别在固体和液体中的物质的量, 从而确定分离因子。根据式 (1) 可计算 Th^{4+} 的分离因子, 式中, n_{Th} 代表 Th^{4+} 的物质的量, n_{Ln} 代表所有 Ln^{3+} 的总物质的量。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及结晶周期律

在相同的水热反应条件下, 本文将所有的镧系硝酸盐以及硝酸钍化合物进行单独的水热反应, 结果发现 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Tm、Yb 和 Lu 并没有获得固体产物或者晶体产物, 反应后溶液呈澄清状。然而, Th、Gd、Tb、Dy 和 Ho 可以获得晶体。镧系元素中除了通过初步分析, 结合单晶 X 射线衍射数据解析的结构, 也可以获得 Ln-1、Ln-2 (Ln=Gd, Tb,

Dy, Ho) 以及 Th-1 三相结构, 分子式分别为 $\text{Gd}(\text{BDA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Ln}_2(\text{BDA})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Th}(\text{BDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。单晶 X 射线衍射结果表明, Ln-1 为单斜晶系空间群 $P2_1/c$, 其结构由 1 个晶体学独立的 Gd^{3+} 多面体、1 个 BDA^{2-} 配体、1 个 NO_3^- 以及 3 个配位水分子构成。如图 1(b) 所示, Gd^{3+} 呈现九配位加帽三角穹窿几何多面体构型, BDA^{2-} 配体与 NO_3^- 分别与同一个 Gd^{3+} 螯合, 形成零维孤立的单体结构, 单体结构间通过范德华相互作用形成三维骨架结构 (图 1(d))。Ln-2 晶体为单斜晶系空间群 $P2_1/c$, Ln^{3+} 呈现九配位加帽三角穹窿几何多面体以及扭曲的正方形反棱镜多面体构型, 八配位的单个 Ln^{3+} 分别由 2 个 BDA^{2-} 配体螯合形成, 九配位的 Ln^{3+} 与 1 个 BDA^{2-} 配体、3 个配位水以及 1 个羧酸上的氧原子配位 (BDA^{2-} 配体), 两种晶体学独立的

Ln^{3+} 多面体通过 1 个 BDA^{2-} 配体上的羧酸桥联, 形成 1 个零维 $\text{Ln}_2(\text{BDA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 分子结构, 分子间通过 $\pi-\pi$ 堆积以及范德华相互作用形成三维骨架, 骨架空隙内有序分布着 1 个游离的晶格水分子 (图 1(d))。而 Th-1 则是三斜晶系空间群 $P-1$, 其结构由 1 个晶体学独立的 Th^{4+} 多面体、2 个 BDA^{2-} 配体以及 2 个配位水分子构成。如图 1(b) 所示, Th^{4+} 呈现十配位加帽三角穹窿几何多面体构型, 同样地, 单体结构间通过 $\pi-\pi$ 堆积以及范德华相互作用形成三维骨架, 骨架空隙内有序分布着一个游离的晶格水分子 (图 1(d))。Gd-1、Dy-2 和 Th-1 的晶体学数据见表 1。

表 1 Gd-1、Dy-2 和 Th-1 的晶体学数据。

Table 1 The crystallographic data of Gd-1, Dy-2 and Th-1.

项目	Gd-1	Dy-2	Th-1
CCDC	2490594	2490595	2490596
Mass	1029.98	4440.48	770.47
Color and habit	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
Spaces group	monoclinic	monoclinic	triclinic
a (Å)	13.8967 (15)	19.3604 (17)	7.6358 (8)
b (Å)	9.1408 (9)	18.2639 (14)	10.0643 (11)
c (Å)	24.702 (2)	23.019 (2)	16.5723 (18)
α (°)	90	90	91.117 (4)
β (°)	99.004 (3)	108.061 (3)	98.219 (4)
γ (°)	90	90	107.882 (3)
V (Å ³)	3099.2(5)	7738.5 (11)	1196.9 (2)
Z	4	2	2
T (K)	296	296	296
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Maximum 2θ (°)	48.98	52.18	55.28
ρ (g/cm ³)	2.207	1.906	2.138
Gof	1.099	1.075	1.034
R_1	0.0443	0.0256	0.0240
wR_2	0.1083	0.0644	0.0558

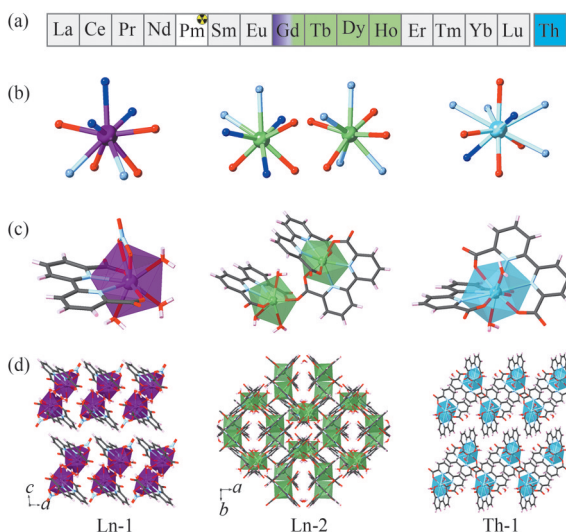


图 1 (a) 镧系元素结晶周期律; (b) Ln^{3+} 和 Th^{4+} 离子配位构型和配位数; (c) Ln-1、Ln-2 和 Th-1 的零维结构模型图; (d) Ln-1、Ln-2 和 Th-1 的三维骨架结构图。

(配位的 H_2O 为深蓝色球, N 原子为淡蓝色球, O 原子为红色球, C 原子为深灰色球棍, H 原子为粉色, 金属中心为紫色、绿色或亮蓝色多面体)

Figure 1 (a) Periodic crystallization trend of lanthanide elements; (b) Coordination geometries and coordination numbers of Ln^{3+} and Th^{4+} ions; (c) Zero-dimensional structural models of Ln-1, Ln-2, and Th-1; (d) Three-dimensional framework structures of Ln-1, Ln-2, and Th-1. (Coordinated H_2O molecules are represented as dark blue spheres, N atoms as light blue spheres, O atoms as red spheres, C atoms as dark gray sticks, H atoms as pink spheres, and metal centers as polyhedra in purple, green, or light blue).

如图 2 所示, 通过粉末 X 射线衍射测试分析, 获得了粉末晶体材料的相纯度, 并且可以确定镧系元素周期性结晶规律。粉末 X 射线衍射测试显示, Gd 的反应可以获得 Ln-1 和 Ln-2 混合相, Tb、Dy 和 Ho 的反应生成了 Ln-2 的纯相, Th 的反应单独生成了 Th-1 的纯相。这些结果不仅证实了反应的周期性结晶规律, 而且为下一步结晶分离提供了思路。

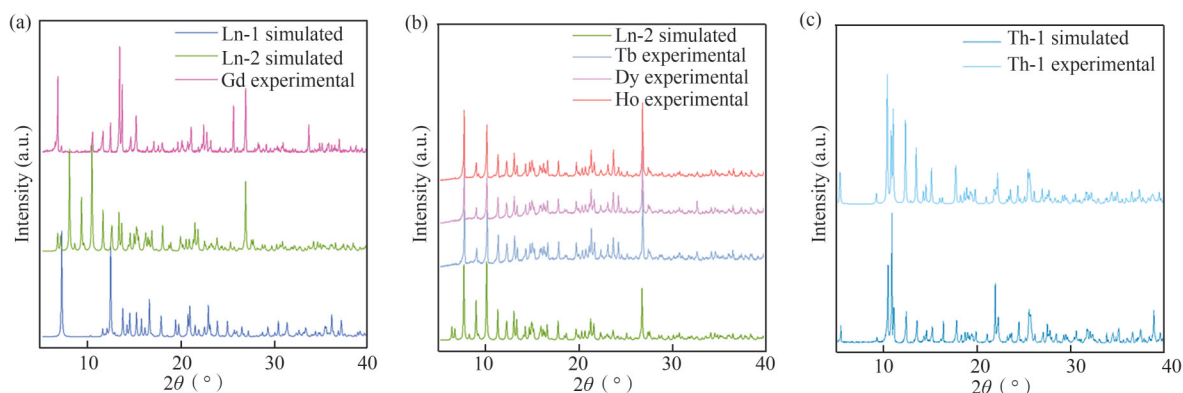


图2 (a) Gd反应的粉末衍射图; (b) Tb、Dy和Ho反应的粉末衍射图; (c) Th反应的粉末衍射图。

Figure 2 (a) Powder X-ray diffraction pattern of the Gd reaction; (b) Powder X-ray diffraction patterns of the Tb, Dy, and Ho reactions; (c) Powder X-ray diffraction pattern of the Th reaction.

3.2 结晶分离测试与分析

对于二元 Th/Ln 分离体系，首先对获得的固体粉末进行晶体相成分分析，由粉末 X 射线衍射数据 (图 3(a)) 可知，Th/Gd、Th/Tb、Th/Dy 和

Th/Ho 分离体系都生成了 Th-1 晶体结构，因此可采用固/液分离的方法 (图 3(c)) 对混合物进行分离。为检测溶液和固体中金属元素的摩尔比，采用 ICP-OES 进行分析。

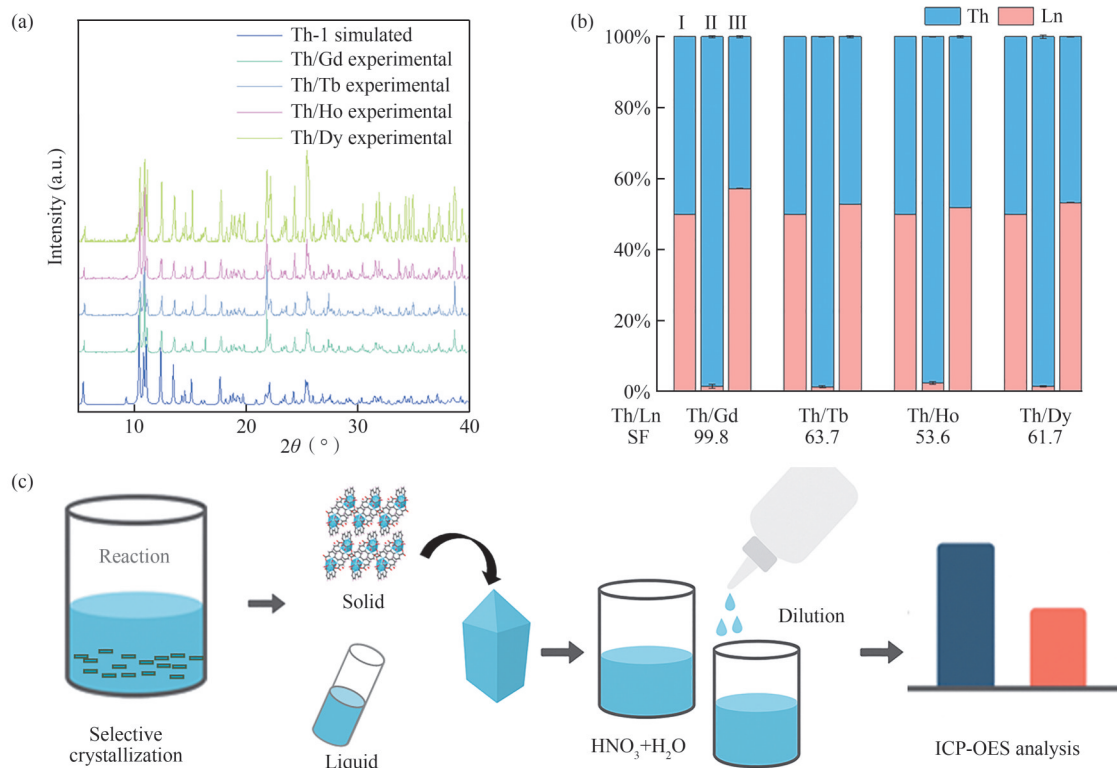


图3 (a) Th/Ln反应的粉末衍射图; (b) Th/Ln结晶分离的结果 (I、II、III列分别代表初始物料、固体产物、反应溶液); (c) 钍/镧系元素的选择性结晶分离策略及固液分离图示。

Figure 3 (a) Powder X-ray diffraction patterns of Th/Ln reactions; (b) Results of Th/Ln crystallization separation (columns I, II, and III represent the initial materials, solid products, and reaction solution, respectively); (c) Schematic illustration of the selective crystallization-separation strategy for Th/lanthanide elements and the subsequent solid-liquid separation process.

ICP-OES结果 (表2) 显示，固体产物中主要是 Th^{4+} ，产生 Th-1 结构产物的晶格内只含有少量的镧

系离子，镧系离子几乎都保留在液相中，因此分离出的 Th 晶体的纯度都达到 97% 以上。同时，通过

SEM-EDS数据(表3)分析, 验证了晶体中钍元素的含量达到约100%。由于Th的结晶率较低, 因此

Th/Ln的分离因子都明显偏低, 分别为99.8 (Th/Gd)、63.7 (Th/Tb)、53.6 (Th/Dy)和61.7 (Th/Ho)。

表2 Th/Ln分离的ICP-OES数据.

Table 2 ICP-OES data of Th/Ln separation.

项目	element	original (mmol)	solution (mmol)	solid (mmol)	removal rate (%)	SF
Th/Gd	Th	0.1 ± 0.005	0.048±1×10 ⁻⁴	0.051±6×10 ⁻⁵	51	99.8
	Gd	0.1 ± 0.005	0.094±3×10 ⁻⁵	0.001±2×10 ⁻⁴	—	
Th/Tb	Th	0.1 ± 0.005	0.060±8×10 ⁻⁵	0.039±2×10 ⁻⁵	39	63.7
	Tb	0.1 ± 0.005	0.098±3×10 ⁻⁵	0.001±6×10 ⁻⁶	—	
Th/Dy	Th	0.1 ± 0.005	0.064±8×10 ⁻⁵	0.035±3×10 ⁻⁴	35	53.6
	Dy	0.1 ± 0.005	0.098±2×10 ⁻⁵	0.001±7×10 ⁻⁵	—	
Th/Ho	Th	0.1 ± 0.005	0.061±2×10 ⁻⁵	0.038±8×10 ⁻⁵	38	61.7
	Ho	0.1 ± 0.005	0.099±4×10 ⁻⁵	0.001±7×10 ⁻⁵	—	

表3 Th/Ln分离的晶体SEM-EDS数据.

Table 3 SEM-EDS data of the Th/Ln separated crystals.

项目	element	weight (%)	项目	element	weight (%)
Th/Gd	C	77.85	Th/Tb	C	84.8
	O	18.32		O	12.97
	N	0		N	0
	Gd	0		Gd	0
	Th	3.84		Th	2.23
Th/Dy	C	68.1	Th/Ho	C	79.81
	O	7.97		O	17.48
	N	0.67		N	0
	Gd	0		Gd	0
	Th	4.83		Th	2.71

基于以上结论, 可认为该水热合成体系为钍与稀土元素的分离提供了一条有效途径。钍元素能够在一步法条件下从稀土体系中选择性结晶沉

淀出来, 并且通过简单的固液分离即可获得高纯度的钍基化合物。该策略不仅验证了在温和水热条件下实现钍分离的可行性, 还为后续多元镧系元素中钍的分离提供了潜在的可能性。

通过对多元Th/Ln体系的系统性研究发现, 反应体系中钍的结晶行为对反应物比例极为敏感。逐步减少Th的物质的量或增加配体物质的量(Th/H₂BDA摩尔比减小), 可有效提高Th的结晶率。结晶体中总的镧系元素含量升高, 使得晶体中的钍纯度略有降低(94%~97%), 但较高的结晶率使得钍在溶液中的去除率明显提高, 最高达到920.2(去除率为96%), 而反应液中Ln³⁺的残留量基本保持不变, 最终导致钍与多元镧系元素之间分离因子的明显差异(图4和表4)。由此可见, 优化Th含量与配体含量的双重调控策略, 不仅能够显著提高钍

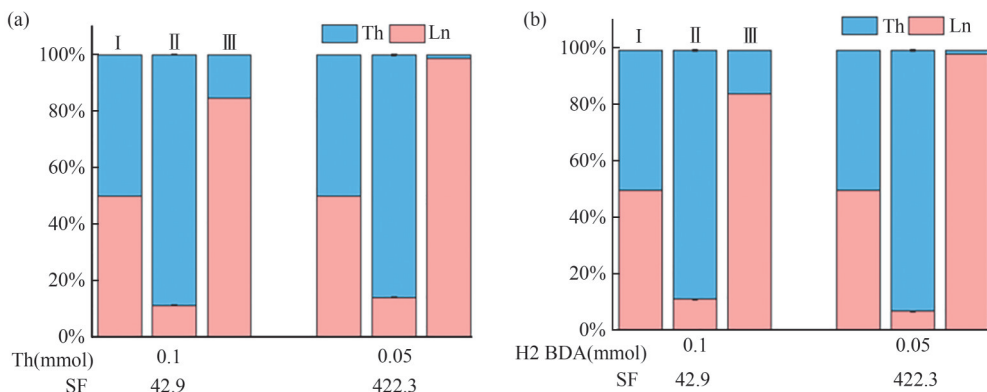


图4 (a)多元Th/Ln(调控Th的物质的量)结晶分离的结果; (b)多元Th/Ln(调控配体的物质的量)结晶分离的结果(I、II、III列分别代表初始物料、固体产物、反应溶液).

Figure 4 (a) Results of multicomponent Th/Ln crystallization separation by tuning the molar ratio of Th; (b) Results of multicomponent Th/Ln crystallization separation by tuning the molar ratio of the ligand (columns I, II, and III represent the initial materials, solid products, and reaction solution, respectively).

的结晶率, 还可有效提升 Th/Ln 体系的分离因子, 为实现多元体系中更高效、选择性更高的

锕系元素/镧系元素分离提供实验依据与理论支撑。

表4 Th/Ln 多元分离的 ICP-OES 数据.

Table 4 ICP-OES data of multi-element Th/Ln separation.

项目	element	original (mmol)	solution (mmol)	solid (mmol)	removal rate (%)	SF
Th/Ln	Th	0.05±0.003	0.0039±6×10 ⁻⁵	0.0458±2×10 ⁻⁶	92	422.3
Ligand: 0.1 mmol	Ln	0.1±0.005	0.0971±3×10 ⁻⁵	0.0027±2×10 ⁻⁶	—	
Th/Ln	Th	0.1±0.005	0.0496±4×10 ⁻⁶	0.0501±2×10 ⁻⁶	50	42.9
Ligand: 0.1 mmol	Ln	0.1±0.005	0.0976±4×10 ⁻⁵	0.0023±3×10 ⁻⁶	—	
Th/Ln	Th	0.1±0.005	0.0039±6×10 ⁻⁵	0.0458±2×10 ⁻⁶	96	920.2
Ligand: 0.2 mmol	Ln	0.1±0.005	0.0971±3×10 ⁻⁵	0.0027±2×10 ⁻⁶	—	

4 结 论

本文通过对二元 Th/Ln 结晶分离的初步探索以及在多元 Th/Ln 结晶分离体系中引入可控变量调节策略 (包括钍的物质的量与配体的摩尔比), 系统地考察了其对结晶行为与分离性能的影响。结果表明, 适当提高配体与 Th 的摩尔比可显著促进 Th 基晶相的优先成核与生长, 从而推动钍的优先结晶与选择性富集。在此调控作用下, Th/Ln (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho) 体系的分离因子显著提升, 最高可达 920.2, 远超未调控体系所得的结果。本文不仅揭示了钍/镧系元素结晶分离过程中的配位化学规律和结晶动力学特征, 而且提出了一种通过成分调控策略实现高效钍/镧系元素分离的思路, 为放射性元素钍与稀土元素的精细化分离提供了实验依据与理论指导。同时, 该实验体系具有现象直观、参

数易控和结果可量化等优势, 可作为无机化学与配位化学实验教学中的理想案例, 不仅能够帮助学生更深刻地理解金属离子选择性配位与晶相调控的本质, 而且能够在实验设计与结果分析过程中训练其科学思维与数据解读能力。为进一步验证结晶分离实验的教学效果, 对参与实验的研究生开展了结构化的教学反馈调查, 主要评估学生对结晶原理的理解程度、分离技术的应用能力以及实验过程的参与度。此外, 还设计了一个简短的实验后测评, 用于定量分析学习成果, 重点考察学生解决问题的能力和对配位化学原理的掌握程度。结果显示, 超过 95% 的学生认为自己选择性结晶及其在锕系元素/镧系元素分离中的应用理解得到了提升, 约 90% 的学生认同定量数据分析 (如 ICP-OES、分离因子计算) 的引入帮助他们更好地将理论知识与实验实践相结合。

参考文献

- Zhang H, Li A, Li K, et al. Ultrafiltration separation of Am(VI)-polyoxometalate from lanthanides [J]. *Nature*, **2023**, 616(7957): 482-487.
- Chen J, Lu H, Lin J. Selective crystallization strategies for lanthanide-lanthanide and lanthanide-actinide separations [J]. *Chemical Communications*, **2025**, 61(70): 13066-13079.
- Jordens A, Cheng Y P, Waters K E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals [J]. *Minerals Engineering*, **2013**, 41: 97-114.
- Zhu Z, Pranolo Y, Cheng C Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production—A review [J]. *Minerals Engineering*, **2015**, 77: 185-196.
- Yin X, Wang Y, Bai X, et al. Rare earth separations by selective borate crystallization [J]. *Nature Communications*, **2017**, 8: 14438.
- Wang Y, Lu H, Dai X, et al. Facile and efficient decontamination of thorium from rare earths based on selective selenite crystallization [J]. *Inorganic Chemistry*, **2018**, 57(4): 1880-1887.
- Zou C Y, Cai C Z, Yu C G, et al. Transition to thorium fuel cycle for TMSR [J]. *Nuclear Engineering and Design*,

- 2018, 330: 420-428.
- 8 Yang J, Bai Y, Zhang G, et al. From separation to photothermal conversion: Selective crystallization of thorium from lanthanides [J]. *Chemical Communications*, **2025**, 61(58): 10776-10779.
 - 9 Vengosh A, Coyte R M, Podgorski J, et al. A critical review on the occurrence and distribution of the uranium-and thorium-decay nuclides and their effect on the quality of groundwater [J]. *Science of The Total Environment*, **2022**, 808: 151914.
 - 10 Yang H, Peng F, Schier D E, et al. Selective crystallization of rare-earth ions into cationic metal-organic frameworks for rare-earth separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60(20): 11148-11152.
 - 11 Zhao X, Wong M, Mao C, et al. Size-selective crystallization of homochiral camphorate metal-organic frameworks for lanthanide separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136(36): 12572-12575.
 - 12 Lu H, Guo X, Wang Y, et al. Size-dependent selective crystallization using an inorganic mixed-oxoanion system for lanthanide separation [J]. *Dalton Transactions*, **2019**, 48(34): 12808-12811.
 - 13 Yin X, Wang Y, Li Y, et al. Selective crystallization separation driven by structural divergence in lanthanide mixed-organic systems [J]. *Inorganic Chemistry*, **2025**, 64(12): 5816-5820.
 - 14 Li Y, Lu H, Du Y, et al. Highly efficient separation of high-valent actinide ions from lanthanides via fractional crystallization [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **2025**, 44(4): 100562.
 - 15 Lu H, Du Y, Lin P, et al. Separation of americium from lanthanides based on oxidation state control [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **2024**, 43(10): 100344.
 - 16 Guo X G, Qiu S, Chen X T, et al. Postsynthesis modification of a metallosalen-containing metal-organic framework for selective Th(IV)/Ln(III) Separation [J]. *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56(20): 12357-12361.
 - 17 Xiong Y, Gao Y, Guo X, et al. Water-stable metal-organic framework material with uncoordinated Terpyridine site for selective Th(IV)/Ln(III) separation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2019**, 7(3): 3120-3126.

Teaching

Exploration of Introducing the Crystallization-Based Separation of Thorium and Lanthanide into the Teaching of Inorganic and Coordination Chemistry

LU Huang-jie, CHENG Si-yuan, QIAN Jun-feng, HE Ming-yang, CHEN Qun, ZHANG Zhi-hui*
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract Thorium (Th) and lanthanide elements, owing to their highly similar ionic radii and coordination environments, have long posed significant challenges in rare-earth mineral separation and nuclear fuel cycle processes. In recent years, selective crystallization separation has emerged as an important research direction, offering a green and efficient strategy to address this issue. This paper, grounded in the pedagogical needs of crystallography and coordination chemistry, explores how the mechanisms, experimental methodologies, and application cases of Th/lanthanide elements separation can be integrated into postgraduate courses in inorganic and coordination chemistry, drawing upon the latest advances in research. Through case-driven teaching and the development of experimental platforms, students are not only able to appreciate the value of crystallization separation in resource recovery and nuclear energy utilisation, but also gain a systematic understanding of interdisciplinary core principles such as molecular recognition, lattice differentiation amplification, and structural modulation. In research practice, three metal-organic complexes, namely $\text{Gd}(\text{BDA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Ln}_2(\text{BDA})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Th}(\text{BDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (abbreviated as Ln-1, Ln-2, and Th-1, respectively), were successfully synthesised under hydrothermal conditions using 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (H_2BDA) as the ligand, thereby revealing the crystallization patterns of lanthanide elements under identical reaction conditions. Further binary and multicomponent Th/Ln crystallization separation experiments demonstrated that Th-1 preferentially precipitates, achieving efficient one-step separation of Th^{4+} , with separation factors as high as 920.2 in Th/Ln (Ln

=Gd, Tb, Dy, Ho) systems. This study illustrates that the deep integration of cutting-edge scientific problems into teaching not only provides an intuitive demonstration of the scientific principles and application prospects of crystallization separation, but also fosters postgraduate students' innovative research capabilities and interdisciplinary competence in tackling complex chemical challenges.

Keywords Thorium, Lanthanide elements, Selective crystallization separation, Coordination chemistry, Integrated laboratory teaching

* **Corresponding author:** ZHANQ Zhi-hui, E-mail:zhangzh@cczu.edu.cn.