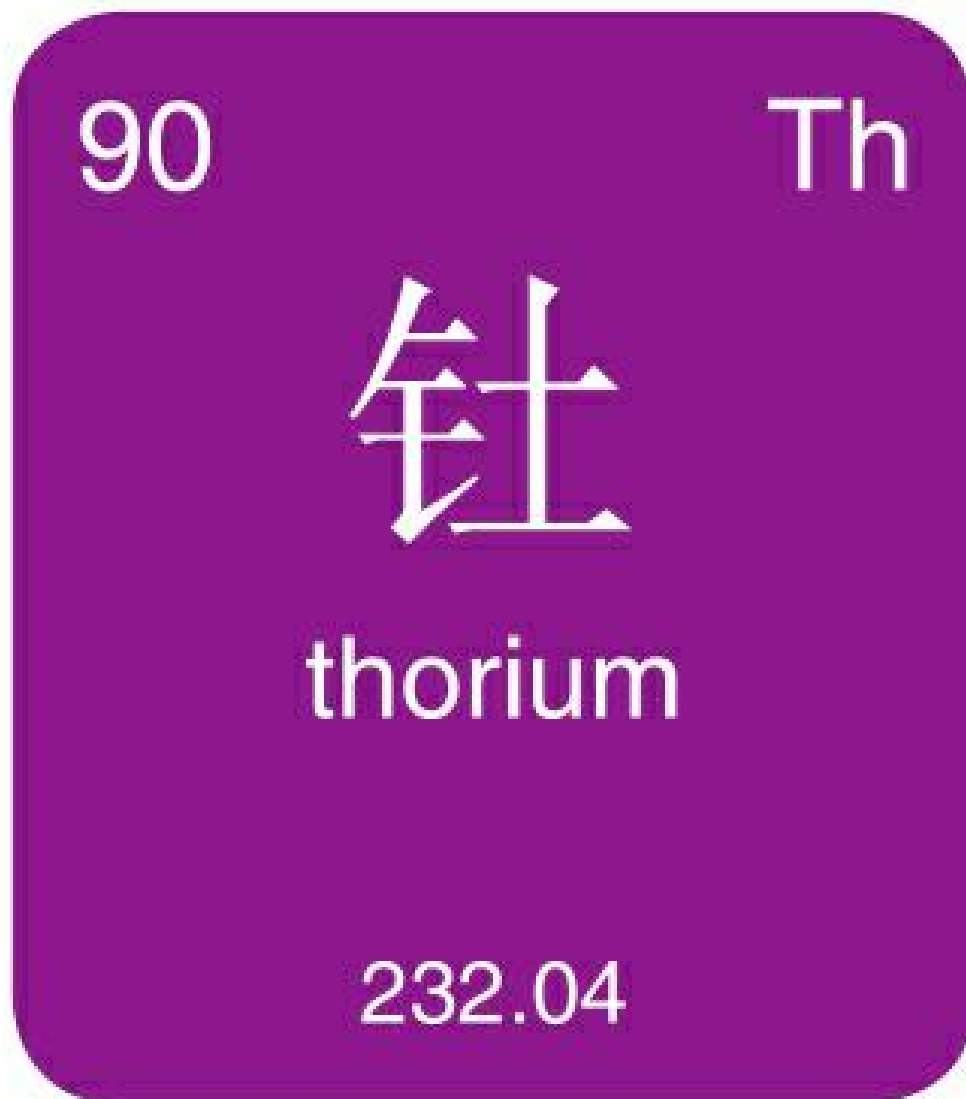


驰援核能的钍

原文作者：

约翰·阿诺德（John Arnold）、托马斯·L. 贾内蒂（Thomas L. Gianetti）和亚奈·卡什坦（Yannai Kashtan），美国加州大学伯克利分校化学系。



阿诺德、贾内蒂和卡什坦回顾了钍元素化学的发展，并期待能早日利用它的核能潜力。

1828年，化学家贝采利乌斯收到一块待鉴定的不寻常矿石，他将之命名为“thoria”（氧化钍），得名于北欧神话中的雷神和战神托尔（Thor）。后来从中分离出来的金属被命名为“thorium”（钍）并沿用至今，不过上述矿石的名称已稍稍调整为“thorite”（钍石）。天然钍具有放射性，但它目前几乎所有的用途都只利用了其化学特性，而非其核性能。

在贝采利乌斯发现钍63年之后，钍迎来了第一个实际用途。韦尔斯巴赫发现，煤气灯火焰在99%的二氧化钍和1%的二氧化铈制成的白炽灯罩下，比无遮蔽时辐射白光更高效，这种煤气灯技术迅速传遍整个欧洲。虽然煤气灯已被取代，但目前钍化合物仍被用作石油裂解、硫酸合成以及奥斯特瓦尔德法硝酸合成的催化剂。由于它在高温下强度高、抗蠕变能力强，它还被用来制备飞机和火箭发动机所使用的镁-钍合金。另外，二氧化钍的折射率高、散射率低，因此可用于制造高品质光学透镜^[1]。

它具有诸多卓越的化学和物理性质，金属钍的熔点 to 沸点的温度范围是所有元素中最广的，并且二氧化钍是所有已知的氧化物^[2]中熔点最高的。作为第一个真正的锕系元素，钍元素仍具有空的5f轨道，因此四价钍是最稳定并且储量最大的氧化态。由于原子尺寸大，钍的配位化学也极不寻常，硝酸钍五水合物 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 是第一个被报道拥有11个配位键的配位化合物^[3]。另外，三价钍也是可获得的氧化态，有报道^[4]指出游离的三价钍离子存在于四氯化钍和氢叠氮酸（ HN_3 ）的水溶液中。借助配体稳定存在的三价钍配位化合物也已经被发现，其中包括三环戊二烯基钍（ ThCp_3 ）以及双-三甲基硅烷基和环戊二烯基配位的类似络合物^[5]。有趣的是，实验和计算结构都表明，三环戊二烯基钍配位化合物中那个未成对的电子不是位于5f轨道，而是在 $6d_{z^2}$ 轨道上^[6]、^[7]。遗憾的是，尽管三价钍确实存在，但尚未观察到钍的氧化还原反应。

最近的研究发现了一些很有潜力的钍基材料，例如钍和铜掺杂的四氧化三铁，可用于催化小分子的活化。这些材料最终可以取代传统的铬和铜掺杂的四氧化三铁催化剂，用于将一氧化碳和水转变为二氧化碳和氢气^[8]。在其他类似的研究方向上，若干研究团队已经合成出精心设计的钍配位化合物，以研究它们的成键及反应活性。最近的报道包括使用卟咯配位^[9]的钍络合物的合成与表征，以及配体为反式-杯

[2]芳烃[2]吡咯的二卤钼络合物，其在被还原时配体会发生双芳基金属化^[10]。

尽管目前大多数研究围绕其化学特性展开，但也许钼最具颠覆性的潜在用途在其核化学中，基于钼的核反应堆理论的可行性早已得到公认。然而，技术上的困难以及倾向于使用铀反应堆的意愿（有些人认为根本原因在于铀反应堆在生成裂变核弹所需的钚原料方面更具优势）阻碍了钼反应堆的商业化发展。自然界的钼几乎全部是钼-232，因此不需要采用成本高昂的同位素富集工艺，相比现今的铀反应堆，这将带来显著的潜在利益。

或许钼反应堆的最大优点是它们的安全性以及对环境相对较小的危害性。与产生的废料数千年后仍有害的铀反应堆不同，拟建中的液态氟化钼反应堆产生的83%的废料可在10年内实现无害化，而剩余的17%在300年后也可无害化。钼反应堆也不仅仅是一个抽象的概念，印度政府对钼能有浓厚的兴趣，因为印度拥有世界上大约1/3的钼储量，2002年印度政府批准了一座快中子增殖反应堆示范电厂的开工建设。

钼元素早已在催化剂和高折射材料中证明了自己。随着全球气候变化的影响逐年增加，希望更多的研究和资源配置助力钼发挥其巨大的尚待挖掘的潜力，并成为我们能源经济中真正的革命性物质。

-
- [1] Patnaik, P. Handbook of Inorganic Chemicals 931 (McGraw-Hill, 2003).
- [2] Gray, T. & Field, S. Elements Vault 88-89 (2011).
- [3] Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. Chemistry of the Elements 2nd edn, 1276 (Butterworth-Heinemann, 1997).
- [4] Klapötke, T. M. & Schulz, A. Polyhedron 16, 989-991 (1997).
- [5] Blake, P. C., Lappert, M. F., Atwood, J. L. & Zhang, H. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1148-1149 (1986).
- [6] Kot, W. K., Shalimoff, G. V., Edelstein N. M., Edelman, M. A. & Lappert, M. F. J. Am. Chem. Soc. 110, 986-987 (1988).
- [7] Bursten, B. E., Rhodes, L. F. & Strittmatter, R. J. J. Am. Chem. Soc. 111, 2756-2758 (1988).
- [8] Costa, J. L., Marchetti, G. S. & Rangel, M. C. Catal. Today 77, 205-213 (2002).
- [9] Ward, A. L., Buckley, H. L., Lukens, W. W. & Arnold, J. J. Am. Chem. Soc. 135, 13965-13971 (2013).
- [10] Arnold, P. L. et al. Chem. Sci. 5, 756-765 (2014).

“镆”朔迷离

原文作者：

理查德·威尔逊（Richard Wilson），美国阿贡国家实验室。