

镜头下的铈

原文作者：

埃里克·J. 赛尔特（Eric J. Schelter），美国宾夕法尼亚大学化学系。



赛尔特在本文中探究了铈令人困惑的氧化还原活性，以及利用这一特性而衍生出的各种应用。

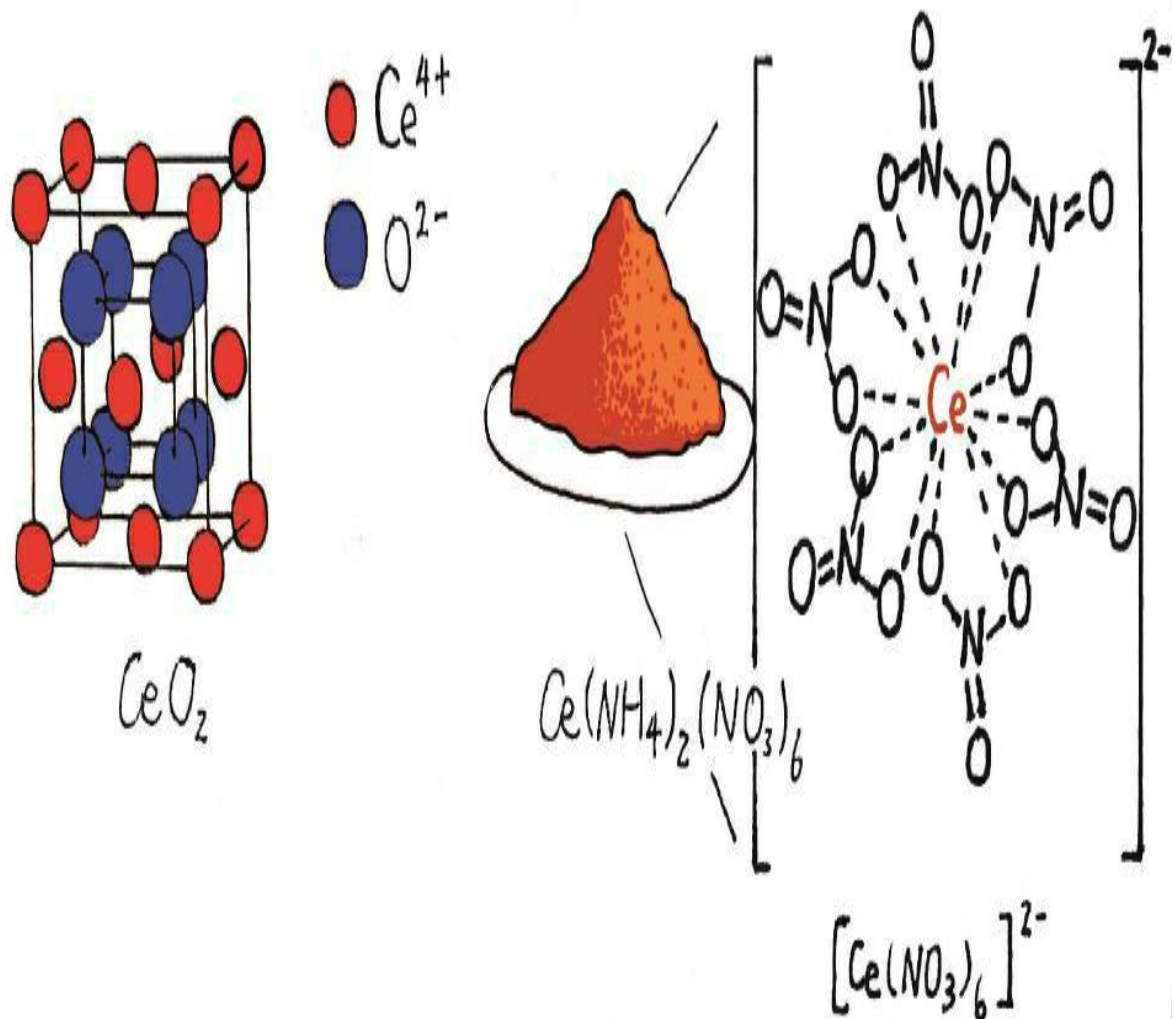
铈是17个稀土金属元素（包括钪、钇以及镧系的镧到镥）之一。虽然名叫稀土金属元素，但是铈的丰度相当高，在地壳中含量仅比铜少一点。第58号元素在现代生活中比表面上看起来更常见。含有铈土（二氧化铈）的水浆液被用于对微电子设备晶片、电子显示器、眼镜片和其他光学材料表面进行化学机械抛光。通过与材料表面碱性位点的化学反应，铈土可以提供比简单的机械方法更好的抛光率。

铈的很多应用是基于三价铈（含有1个4f电子）与四价铈（含有0个4f电子）氧化态之间的转换，在稀土金属中这也是相当独特的性质。铈（III/IV）的氧化还原化学使其氧化物可以存储和释放氧，因此铈氧化物可用于非均相催化。非化学计量比的氧化铈体系 CeO_{2-x} 具有异常高的离子迁移率，这部分归功于其晶格八面体中的氧空位^[1]。

铈氧化物还可以用于促进工业中重要的水气变换反应，它也被应用于固态氧化物燃料电池中。碳氢化合物燃料在其利用周期的开始和结束时都会遇到第58号元素：浸渍了铈和镧的沸石（八面体沸石）可以作为精炼过程中的石油裂解催化剂；有害的燃料废气在使用氧化铈和贵金属的汽车三元触媒转换器中被转化为氮气、二氧化碳和水。因为可以吸收活性氧物种，人们正在探索如何在抗氧化剂疗法中利用氧化铈纳米颗粒的医学应用。

对合成化学家来说，铈常见于作为强力氧化剂的硝酸铈铵（CAN）中。这是氧化反应中的一个极端“核选项”。与铈氧化物的效用及在有机和无机化学中均应用广泛的单电子氧化剂硝酸铈铵相比，四价铈的配位化学和有机金属化学没有什么特别的发展。

将三价铈的配位化合物氧化为四价铈产物，再将产物高效分离出来的过程出乎意料的困难。这或许导致了与四价铈配位化合物相关研究的缺乏。造成这一困难的可能原因之一是这些氧化反应的速率很低，这又是由于在制备含单个铈阳离子的离散配合物时，空间位阻不可或缺。最近我们研究组通过异种双核金属配合物^[2]来尝试控制金属配位范围，从而解决了这个问题。锂阳离子和芳香醚配体所组成的链锁式柔性结构围绕着铈原子并保持它可以被接近，这也使铈原子能快速、容易地转换为四价铈。这一结果支持了铈氧化反应为动力学所控制这一观点。



第58号元素因其氧化还原活性产生的另一个有趣之处是，它的一些化合物具有非常规的、有争议的电子结构；比如双环辛四烯合**铈**，它是一个8次对称的重叠型三明治式配合物，其中**铈**离子的准确价态情况仍没有十分确定的答案^[3]。能量分解分析表明，**铈**中心与每个环辛四烯环之间存在强烈的离子相互作用；X射线吸收光谱表明，双环辛四烯合**铈**的基态是很明显的多组态^[4]，以至于这一化合物目前被描述为“中间化合价的”。它的电子结构处于三价**铈**和四价**铈**之间，三价和四价的电子结构从量子力学意义上混合并组成了一个非常稳定的开壳层单重态基态^{[4], [5]}。

这个看似简单的化合物代表了一个趣味盎然的案例，人为定义的形式氧化态概念在这个例子中未能捕获到一个分子的基本本质。双环

辛四烯合**铈**的4*f*电子同时拥有的局域和非局域性让人联想到f区元素的超导行为^[6]，对**铈**化合物的研究将使我们了解局域行为是如何产生奇异的材料性能的。

除这些成果丰硕的学术研究之外，**铈**化学研究也有出色的实用意义。在自然界中，**铈**和其他一些轻稀土元素，比如钕，共同存在于氟碳**铈**矿和独居石矿中。钕由于能用于生产Nd₂Fe₁₄B（具有多种用途的永磁体，如用于风力发电机）而具有相当高的价值。在典型的稀土金属分离过程中，质量含量有钕三倍多的**铈**，却被作为副产物移除和废弃。再考虑到稀土金属元素开采的稀少利润，现在正是探寻“废物”**铈**新应用、增加其价值的绝好时机。

-
- [1]. Trovarelli, A. (ed.) Catalysis by Ceria and Related Materials Ch. 2, 16 (Catalytic Science Series Vol. 2, Imperial College Press, 2002).
 - [2]. Robinson, J. R., Carroll, P. J., Walsh, P. J. & Schelter, E. J. Angew. Chem. Int. Ed. 51, 10159–10163 (2012).
 - [3]. Edelstein, N. M. et al. J. Am. Chem. Soc. 118, 13115–13116 (1996).
 - [4]. Booth, C. H., Walter, M. D., Lukens, W. W. & Andersen, R. A. Phys. Rev. Lett. 95, 267202 (2005).
 - [5]. Kerridge, A. & Kaltsoyannis, N. C. R. Chim. 13, 853–859 (2010).
 - [6]. Hegger, H. Phys. Rev. Lett. 84, 4986–4989 (2000).

独锱难现

原文作者：

阿德里安·丁格尔（Adrian Dingle），《元素：百科全书式的元素周期表之旅》（*The Elements: An Encyclopedic Tour of the Periodic Table*）的作者，同时任教于美国佐治亚州亚特兰大市威斯敏斯特学校。