

# 我国变价稀土化学与物理研究现状及展望

韩万书

苏 锵

(国家自然科学基金委员会) (中科院长春应用化学研究所)

**[摘要]** 稀土变价或价态浮动是指稳定的正三价以外的价态。目前已发现9个非三价稀土元素。通过对变价稀土材料的合成,新材料的物理化学性质和价态转变过程的研究,人们发现变价稀土具有与正常正三价稀土迥然不同的特异性能和用途,变价稀土离子的研究已成为稀土物理化学中最活跃的学科分支之一。

本文概述了我国在变价稀土的合成与分析,稀土价态转换规律,变价稀土的性能等方面的研究及取得的成果,提出了今后变价稀土研究课题的建议。

我国稀土储量占世界第一位。稀土元素因其具有丰富的光、电、磁性质,吸引越来越多的化学、物理、材料等科学家的研究兴趣。变价稀土离子的研究是稀土物理化学中最为活跃的领域之一。稀土变价或价态浮动是指稳定的正三价以外的价态。变价稀土具有与正常正三价稀土迥然不同的特异性能和用途。变价稀土化学与物理研究的深入开展对稀土化学、材料科学的发展具有非常重要的意义。

稀土元素的主体——镧系元素原子的电子层结构为  $[\text{Xe}] 4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ , 当其失去两个  $6s$  和一个  $5d$  或  $4f$  电子后,形成了最常见的  $\text{Ln}^{3+}$ , 其中  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  及  $\text{Lu}^{3+}$  的  $4f$  亚层分别为全空、半充满和全充满状态。根据洪特规则,这些状态都是稳定的。位于它们两侧的  $\text{Ln}^{3+}$  都有获得或失去电子以达到或接近上述稳定状态的趋势。这就使位于  $\text{La}$ ,  $\text{Gd}$  和  $\text{Lu}$  旁边的镧系元素产生了变价。如  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  有继续失去电子达到或接近  $4f^0$  或  $4f^7$  的趋势,从而形成了四价;而  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , 则有获得电子达到或接近  $4f^7$  或  $4f^{14}$  的趋势,而形成二价。在15个镧系元素中,目前已发现有  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{4+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  等9个非正三价稀土元素。至今尚未得到稳定的+1价稀土离子化合物。

我国变价稀土的研究已有一定基础。中科院长春应用化学研究所、北京大学、兰州大学、吉林大学、北京师范大学、中科院长春物理研究所等单位都有较强的研究队伍。当前,变价稀土的研究集中在下述几个方面:

## 1. 变价稀土的合成与分析

大多数变价稀土离子  $\text{Ln}^{2+}$  和  $\text{Ln}^{4+}$  分别具有极强的还原性或氧化性,具有不易制备、稳定性差以及测试方面的局限性,因而变价稀土的研究工作一直做得不够深入,近年来,由于采

本文于1992年10月9日收到

取化学试剂及光等各种强氧化或还原的办法,并采取各种稳定变价稀土离子的措施,如采用了在水溶液和非水溶液中的合成、固态合成、非氧介质中的合成和在高真空或高温高压下的合成等方法,合成了一系列低价稀土卤化物和复合卤化物以及高价稀土的高碘酸盐。例如在水溶液中可以稳定  $Tb^{4+}$  和  $Pr^{4+}$ , 并首次实现了  $Tb$  和  $Pr$  的光氧化;在固相中可稳定  $Sm^{2+}$  等。采取适当措施可以比较好地实现  $Ce^{4+}$  的萃取和沉淀,  $Eu^{2+}$  的沉淀等。价态分析多采用化学法、磁化学法、荧光光谱法和光电子能谱法等。正确运用这些方法,可以得到满意的结果。

## 2. 稀土价态转换规律

长春应用化学研究所对镧系离子的电负性、电荷迁移带、标准还原电位与价态转换及光谱化学表征等进行了系统深入的研究,获得了有较高学术价值的成果。他们的电负性数据比现用周期表的数据更系统,更合理、更能反映镧系离子对电子亲和力的变化规律和价态改变规律。镧系离子的电负性越大,对电子的吸引力越强,电子从配体迁移至镧系离子所需的能量越小,使电荷迁移带的位置移向长波,标准还原电位移向更大的正值,因而还原型的离子变得更稳定。在镧系离子中,电负性大的可以形成稳定的二价还原型,电负性小的可以形成稳定的四价氧化型。

根据光学电负性与标准还原电位之间的关系,观察到稀土价态变化与其基态光谱项的总轨道量子数  $L$  之间存在着奇偶数变化规律,可变价稀土的总轨道量子数  $L$  均为奇数 ( $L=5$  的  $H$  项和  $L=3$  的  $F$  项),特别是  $L=3$  的  $F$  项最易变价。组态的相对稳定性存在如下的顺序:

$$f^1, f^6, f^9, f^{13} < f^2, f^5, f^8, f^{12}, < f^3, f^4, f^7, f^{11} \ll f^0, f^7, f^{14} \\ L = 3(F \text{ 项}) < 5(H \text{ 项}) < 6(I \text{ 项}) \ll 0(S \text{ 项})$$

从上述的  $4f^n$  电子组态的相对稳定性可阐明有些稀土性质(如萃取的分配系数)随  $4f$  电子数  $n$  或原子序的变化存在  $f^0-f^3, f^4-f^7, f^7-f^{10}$  和  $f^{11}-f^{14}$  四部分的双-双效应和四分族效应,把镧系分为  $La^{3+}-Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}-Gd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}-Ho^{3+}$  和  $Er^{3+}-Lu^{3+}$  四个分族。

## 3. 变价稀土的性能研究

变价稀土的物理与化学研究虽然属基础研究,但有着十分诱人的应用前景。从发展稀土科学的基础研究出发,要求有结构特殊的样品作为研究对象;从应用角度出发,要求有大量新性能的化合物,作为发展高新技术的新材料来源。变价稀土兼具这两方面的条件。

大量的基础研究指出,镧系离子在光学特性上反映出区域特征:靠近  $4f$  电子半充满  $Gd^{3+}$  的  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  及  $Eu^{3+}$ , 主要用于发光;靠近  $4f$  电子全空  $La^{3+}$  的  $Ce^{3+}$  及靠近  $4f$  电子全充满  $Lu^{3+}$  的  $Yb^{3+}$ , 主要用于敏化;处于二者之间的  $Nb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  及  $Dy^{3+}$  ( $Dy^{2+}$ ),  $Sm^{3+}$  ( $Sm^{2+}$ ),  $Tm^{3+}$  ( $Tm^{2+}$ ) 等,主要用于激光或上转换。而  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  及  $Lu^{3+}$  主要用作基质。这就为发光材料的研制提供了理论依据。

目前,与特殊发光材料、信息储存材料和超导材料有关的变价稀土的发光性能、烧孔性能和在高温超导体内的性能研究,都在积极进行。光谱烧孔可能用于光存储,实现比现行光存储高几个数量级的存储密度,因而受到各国科学家的重视。稀土离子掺杂材料是重要的光

谱烧孔材料之一。长春物理研究所利用掺  $\text{Sm}^{2+}$  的氟卤化物，实现了常温光谱烧孔、热填孔、激光填孔，做出了一些具有我国特色的工作。

对非三价稀土元素的发现与研究远未结束。近年来，国际上仍在积极探寻新的变价稀土及合成方法，对 Ce, Sm, Yb 等金属间化合物、重费米子化合物和硫属化合物开展了大量有关价态浮动的研究工作。对低价稀土金属有机化合物的研究和对  $\text{Sm}^{2+}$  等低价稀土在有机合成中的应用等工作都取得了引人瞩目的成果。我国变价稀土的研究受到国外同行的重视。但我国对变价稀土金属间化合物、有机合成及在超导中的应用有待进一步开展研究。今后，变价稀土离子研究应主要围绕变价理论、电荷迁移及稳定性开展，并针对材料的功能，对缺陷及色心、强光与极化相互作用进行研究，以便合成更多具有新结构及新性能的变价稀土离子，发现新材料，预期不久的将来一定会取得更多的和具有突破性的成果。人们已认识到稀土是 21 世纪的材料。变价稀土是其中很重要的一大类。稀土元素价态的化学与物理研究，对新材料的预测、设计与合成具有重要意义。我们应该抓住这个楔机，大力开展研究，为使我国真正成为稀土大国作出贡献。

## RECENT DEVELOPMENTS AND PERSPECTIVES ON THE PYSOCO-CHEMICAL PROPERTIES STUDY OF THE VARIABLE VALENT RARE EARTH IN CHINA

Han Wanshu

(*Department of Chemistry, NSFC*)

Su Qiang

(*Institut of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences*)

### Abstract

Valence change and valence fluctuation of rare earths refer to the valences other than the most stable trivalent states. Now, nine non-trivalent rare earth elements are known in solid state. Through the investigation on the synthesis, physico-chemical properties and valence change process of variable valent rare earth materials, special properties and applications are discovered, which are different completely from those of normal trivalent rare earths. Research on the variable valent rare earth ions has become one of the most active disciplinary branch in the field of physics and chemistry of rare earths. This paper describes briefly the research work that has been carried out in our country and the achievements obtained on the synthesis, analysis, properties and the regularity of valence change for the variable valent rare earths, and offers some suggestions on their future research topics.