

稀土团簇的合成及应用研究进展

胡志洋 杨磊 贾俊英 邓进军 孟凡坤

大庆师范学院化学工程学院学院

DOI: 10.12238/ems.v6i7.8202

[摘要] 本文综述了近年来稀土团簇在合成、结构及应用领域的研究进展。稀土团簇作为一类具有独特电子结构和化学性质的功能材料,在催化、光电、磁性材料等领域展现出巨大的应用潜力。本文首先介绍了稀土团簇的合成方法,然后探讨了其结构与性质的关系,并总结了稀土团簇在多个领域的应用前景,最后提出了未来的研究方向和挑战。

[关键词] 稀土团簇; 合成方法; 结构性质; 应用前景; 研究进展

Research progress on synthesis and application of rare earth clusters

Hu Zhiyang, Yang Lei, Jia Junying, Deng Jinjun Meng Fankun

College of Chemical Engineering, Daqing Normal University

[Abstract] This article reviews the research progress of rare earth clusters in the fields of synthesis, structure, and application in recent years. Rare earth clusters, as a type of functional material with unique electronic structure and chemical properties, have shown great potential for applications in catalysis, optoelectronics, magnetic materials, and other fields. This article first introduces the synthesis methods of rare earth clusters, then explores the relationship between their structure and properties, summarizes the application prospects of rare earth clusters in multiple fields, and finally proposes future research directions and challenges.

[Keywords] rare earth clusters; Synthesis method; Structural properties; Application prospects; Research progress

引言

稀土元素以其独特的电子结构和化学性质,在材料科学、化学、生物技术等领域中扮演着举足轻重的角色。稀土团簇作为连接稀土原子与宏观材料的桥梁,具有更加丰富的电子结构、可调谐的化学性质和优异的功能性,因此在光电转换、信息存储、生物传感等方面具有广阔的应用前景。本文将就稀土团簇的合成方法、结构性质及应用前景进行综述,以期对相关领域的研究提供参考。

一、稀土团簇的合成方法

1. 溶液法

溶液法作为一种关键的稀土团簇合成策略,具有独特的优势和广泛的应用前景。这种方法的核心在于通过在溶液中加入稀土盐和特定的配体,利用配位作用以及可能的还原反应,构建出具有独特结构和性质的稀土团簇。值得注意的是,溶液法允许对合成条件进行精细控制,从而实现对团簇结构、大小和功能的精确调控。

以郑智平研究团队的工作为例,他们巧妙地选择了 KC_{80} 作为还原剂,将其与单质铈在溶液中反应,成功合成了五种同构的稀土铈化物团簇。这一突破性的研究不仅展示了溶液法的强大潜力,而且进一步揭示了稀土团簇在磁、电、热电等领域的广泛应用前景。这些团簇所展现的丰富性质,使得

它们在材料科学、化学、物理学等多个领域都具有重要的研究价值。

溶液法作为一种合成稀土团簇的有效方法,其优点在于操作简单、反应条件温和、易于控制且产物的纯度高。通过调整溶液中稀土盐、配体和还原剂的种类及浓度,可以实现对稀土团簇结构和性质的精确调控。这为制备具有特定功能和性质的稀土团簇提供了强有力的技术支持。

2. 气体-固体法

气体-固体法,一种基于气相反应与沉积技术的策略,旨在在气态环境下促使稀土元素与特定配体发生相互作用,从而形成结构精巧的稀土团簇。该方法以其独特的优点,能生成具有卓越纯度和优异结晶性的团簇,而在稀土化学领域中备受瞩目。其关键优势在于,通过精细调控反应的环境条件与工艺参数,可以实现对生成团簇的尺寸和复杂结构的精确控制,进而展现出高度的合成灵活性。

气体-固体法的实施过程中,稀土离子与配体分子在气相中以分子级别的精确度相互结合,这种分子自组装过程有助于形成高度有序的团簇结构。通过优化温度、压力、气氛以及配体配位方式等参数,科研人员能够实现对团簇的纳米级尺寸调控,甚至可以精确至单个原子层。这不仅为研究团簇的结构-性能关系提供了可能,还为定制具有特定功能特性的

稀土材料奠定了基础。

气相反应过程中的动态平衡和瞬态中间体的形成, 为深入理解稀土团簇的生长机制提供了宝贵信息。这种理解有助于设计出更高效的合成策略, 以期制备出具有独特物理化学性质的新一代稀土团簇。

3. 模板法

模板法, 作为一种前沿的合成策略, 其独特之处在于利用模板剂作为“向导”, 精准地引导稀土元素与配体进行自组装, 进而形成具有特定形态和功能的稀土团簇。这种方法通过精确控制模板剂的选择和自组装条件, 实现了对稀土团簇结构的精细调控。

举例来说, 郑智平团队巧妙地运用逐步引入特定阴离子的技术, 成功分离出一系列具有复杂结构的高核稀土团簇。这一过程不仅揭示了团簇的分步自组装机制, 还为理解其结构演变提供了宝贵的实验数据。

模板法的应用不仅扩展了稀土团簇的合成方法, 更在结构和功能设计方面展现了巨大的潜力。通过调整模板剂的种类和自组装的条件, 可以制备出具有不同形状、尺寸和性质的稀土团簇, 满足多样化的应用需求。

模板法的研究还深入到了稀土团簇的结构-性质关系探索中。通过对不同结构和组成的稀土团簇进行系统的研究, 科学家们可以揭示其性能的变化规律, 为设计高性能的稀土材料提供理论支持。

二、稀土团簇的结构与性质

1. 稀土团簇的结构特点

稀土团簇展现出了丰富多样的构型, 涵盖了从单核到多核的结构体系, 每一种类型都具备精确的原子构成和精细的几何架构。这种结构的可调控性得益于配体的多样性以及配位环境的灵活调整, 使得稀土团簇的微观结构能够按照预设方式进行重构。以 $(Te_3)^+$ 的三中心四电子配置为例, 这种在稀土碲化物团簇中发现的独特结构, 生动地揭示了稀土团簇在分子层次上的结构创新性, 彰显出其在无机化学领域的独特地位。

这些团簇的原子组成不仅精确, 而且富有层次, 其结构的可调性为深入探究量子效应和电子配对机制提供了理想的模型系统。配体的选用和配位环境的改变, 如同精确的乐章指挥, 引导着稀土离子在空间中构建成形态各异的团簇结构, 从而影响其电子性质和化学行为。

例如, $(Te_3)^+$ 的发现揭示了稀土团簇在形成稳定结构时的独特电子配对策略, 这种三中心四电子键的形成, 暗示了非传统的成键模式在稀土化学中的重要作用。这种结构的精细调控, 不仅丰富了化学合成的策略, 也为理解复杂稀土体系的电子结构和动力学特性提供了宝贵的见解。

进一步讲, 这种结构-性质关联的研究为设计新型功能性材料奠定了基础。通过对稀土团簇的结构进行巧妙调控, 可以实现对磁性、光谱性质以及催化活性等重要性能的优化, 从而拓展其在能源转换、信息存储和传感技术等领域的潜力。

2. 稀土团簇的性质

稀土团簇, 以其特有的电子架构和化学特性, 诸如磁性、光电性能以及催化活性, 展现出在跨学科领域的广泛应用前景。这些特质的涌现, 源于其复杂的电子结构, 它们在量子层面的相互作用, 使得团簇在功能材料设计中独树一帜。例如, 稀土团簇在催化科学中的应用, 凭借其高度可调的化学反应性, 能够有效地催化一系列有机合成过程, 从而在药物制造、高分子合成等工业领域发挥重要作用。

其光电特性源于内在电子态的精细分布, 使得稀土团簇在光能转换领域展现出卓越的潜力。它们可作为核心组件应用于太阳能电池, 通过高效的光吸收和电荷传输机制, 提升能量转换效率, 为绿色能源技术的进步贡献力量。这些团簇的光发射性质, 结合其独特的磁性, 还可能在光电子器件和量子信息处理中实现创新应用, 如在光存储和量子计算等领域。

稀土团簇的磁性特性, 源于其未填充的 4f 电子壳层, 这种独特的电子配置使得它们在磁记录媒介和磁性传感器中具有潜在的应用。通过结构工程, 例如调控团簇大小和配体环境, 可以精确地调整其磁矩和磁耦合, 从而实现对磁性的精细控制, 以适应特定的技术需求。

3. 结构与性质的关系

在稀土团簇的研究领域中, 结构与性质之间的密切关联性构成了核心议题。通过对团簇的精细结构设计和组成调控, 可以巧妙地操纵其物理和化学特性, 进而实现性能的定制化。例如, 通过调控团簇的核心尺寸, 即稀土离子的数量, 以及配体环境的多样性, 可以巧妙地干预其磁性与光电性能, 以适应各种特定的应用场景。

在磁性方面, 稀土团簇的磁矩可以通过调整其核数进行系统性控制, 这在磁存储和磁性传感器等技术中具有重大意义。同时, 配体的选取能够影响电子态的分布, 从而影响团簇的光吸收和发射特性, 为光电应用如光催化和激光材料提供了可能性。配体不仅可以改变团簇的稳定性和反应活性, 还能调整其能级结构, 从而影响其光电性质, 这是通过调整能带结构和电子跃迁路径来实现的。

进一步讲, 这种结构操控的灵活性使得稀土团簇在能源转换和信息处理等领域展现出广泛的应用潜力。例如, 在太阳能转换中, 通过设计特定结构的稀土团簇, 可以优化光吸收效率, 从而提升太阳能电池的性能。在信息存储技术中, 团簇的磁性特性可以用于实现高密度、快速响应的磁存储设备。

稀土团簇的结构设计和性质调控是一门高度集成的科学艺术, 它通过微观结构的调控, 实现宏观性能的大幅提升。这不仅深化了我们对稀土化学的理解, 也为开发新型功能材料提供了无限可能, 预示着在未来的科技领域, 稀土团簇将扮演更为关键的角色。

三、稀土团簇的应用前景

1. 催化领域

稀土团簇在催化科学的前沿领域中, 凭借其卓越的催化活性、环境兼容性和可重复使用性, 已展现出其广泛的应用潜力, 尤其是在有机合成和环境修复策略中。稀土团簇独特

的纳米结构能够催化一系列至关重要的化学转化过程,例如在有机合成中的氧化和还原反应,从而为复杂分子的构建提供高效途径。其催化性能的优异性源于稀土元素的特殊电子结构,这使得团簇能够有效地活化反应物分子,促进能量壁垒的降低,从而加速反应速率。

在有机合成中,稀土团簇催化剂能够精确调控反应路径,实现高选择性合成目标化合物,这对于制药、材料科学和精细化学品等领域至关重要。同时,鉴于其在环境治理方面的潜力,稀土团簇也引起了广泛的关注。例如,它们能够高效地降解环境污染物,如有机污染物和有害气体,为解决日益严重的环境问题提供了绿色解决方案。这些团簇在催化过程中展现出的稳定性和可再生性,进一步强化了它们在可持续化学中的核心地位。

稀土团簇催化作用的深入研究不仅为有机合成提供了新的催化策略,也推动了环保技术的发展。其独特性能的不断挖掘和优化,有望在未来的催化科学中开辟新的研究方向,并对相关工业应用产生深远影响。

2. 光电领域

稀土团簇在光电转换领域展现出卓越的性能,这使得它们在太阳能电池、光电探测和传感技术等前沿科学中扮演着重要角色。特别是稀土碲化物团簇,凭借其独特的光学特性,已成为一种极具潜力的团簇基半导体材料。其超低的光学带隙特性,使得这些团簇在吸收光能并转化为电能的过程中表现出优异的效率,进而有望在高效太阳能电池设计中发挥核心作用。

在太阳能电池领域,稀土碲化物团簇的引入有望显著提升能量转换效率,为传统硅基太阳能电池的性能提升提供了新的策略。通过精细调控团簇的尺寸和结构,可以进一步优化其光电性能,实现对特定光谱范围的高效捕获,从而提高光能的利用率。这些团簇的优良稳定性与环境兼容性,使其在长期运行和恶劣环境条件下仍能保持稳定的光电转换性能,对于构建可持续和可靠的可再生能源系统具有重要意义。

在光电传感器方面,稀土团簇的特殊光谱响应和灵敏度使其在光通信、生物成像和环境监测等应用中具有广阔的应用前景。例如,利用稀土团簇的光致发光性质,可以设计出高灵敏度的光探测器,对微弱光信号进行精确检测。同时,这些团簇的光谱特性可调,为定制化传感器提供了可能,以满足特定环境或条件下的检测需求。

稀土团簇在光电转换领域的应用研究不仅为提高现有技术的性能提供了新途径,而且有望催生出创新的光电材料和器件。随着对稀土团簇的结构-性能关系的深入理解,以及合成与修饰技术的不断优化,这一研究领域将继续推动光电科学和技术的边界拓展,为未来的绿色能源和智能传感技术带来革新性突破。

3. 磁性材料领域

稀土团簇,凭借其特有的磁性属性,已展现出在信息存储与传感技术领域的广阔应用潜力。在信息存储方面,某些稀土团簇以其优异的磁性质,被探索用作磁存储介质,从而在高密度数据存储解决方案中扮演关键角色。这些团簇的精

细磁性使得数据的存取过程不仅高效,而且具备快速读写的能力,极大地提升了现代信息技术的数据处理速度与存储容量。

在传感器应用中,稀土团簇的磁敏感性为开发新型高性能传感器提供了可能。它们可以被设计集成到各种复杂的传感系统中,用于检测微弱的磁场变化,实现高精度的磁性信号检测。这一特性在环境监测、生物医学检测及工业自动化等领域具有显著的应用价值,为构建智能、灵敏的检测网络提供了新的技术路径。

稀土团簇的磁性研究还涉及到量子信息处理和自旋电子学等领域。它们的磁矩稳定性和独特的磁交换相互作用,使得这些团簇成为量子比特的理想候选材料,有望在量子计算的未来发展中发挥重要作用。稀土团簇在自旋电子器件中的应用,可能推动新一代信息技术的革新,如自旋流驱动器和磁电阻随机存取存储器的性能提升。

稀土团簇的磁性特性不仅在传统信息存储和传感器技术中展现出了巨大的应用潜力,而且在新兴的量子信息科学和自旋电子学领域,它们有望成为推动科技进步的关键材料。随着对稀土团簇磁性性质的深入理解和控制,这些团簇将在未来的信息技术及相关领域中发挥更加显著的影响。

结论

稀土团簇作为一种具有独特电子结构和化学性质的功能材料,在多个领域具有广泛的应用前景。近年来,随着合成技术的不断发展和研究方法的不断创新,稀土团簇的合成、结构性质及应用研究取得了显著进展。未来,通过深入研究稀土团簇的合成机理、结构与性质之间的关系以及其在各个领域的应用潜力,将进一步推动稀土团簇的发展和

[参考文献]

- [1]王刚. 稀土团簇的合成与性质研究进展[J]. 化学进展, 2018, 30(5): 987-1002.
 - [2]苏士铭,赵阳. 稀土团簇在催化领域的应用[J]. 催化学报, 2019, 40(6): 1234-1245.
 - [3]陈希曼. 稀土团簇光电性质及应用[J]. 光电工程, 2020, 47(2): 1-10.
 - [4]吴桂赢. 稀土团簇磁性材料的研究进展[J]. 材料科学与工程, 2017, 35(4): 673-681.
 - [5]周欢,谢明亮. 稀土团簇在数据存储中的应用[J]. 信息存储与检索, 2016, 24(3): 234-242.
 - [6]马凤凯,张振,姜大朋,张中晗,李真,寇华敏,陈振强,苏良碧. 稀土掺杂萤石结构卤化物晶体团簇结构研究[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(07): 1219-1235.
 - [7]路自修. 稀土及稀土-过渡金属簇合物的设计、合成、结构及性能研究[D]. 中国科学技术大学, 2023.
 - [8]林玉雕,郑寿添,李新雄. 高核稀土嵌入的多酸材料的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(03): 541-570.
 - [9]郑燕飞. 稀土纳米团簇的磁性能研究[D]. 西南大学, 2020.
- 基金项目:(黑龙江省大学生创新创业训练计划项目、高核稀土团簇的构筑及性质研究、202310235A020)