



稀土硫化物的制备与应用

娄晨杰¹, 傅继澎^{1*}, 唐明学^{1*}, 李成宇², 张洪杰²

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: jipeng.fu@hpstar.ac.cn; mingxue.tang@hpstar.ac.cn

收稿日期: 2020-11-23; 接受日期: 2021-01-04; 网络版发表日期: 2021-04-27

国家自然科学基金面上项目(编号: 21974007)、国家自然科学基金联合基金项目(编号: U1930401)、浙江自然科学基金探索项目(编号: LQ21E020006)和稀土资源利用国家重点实验室(长春应用化学研究所)开放课题基金(编号: RERU2018012)资助

摘要 稀土硫化物是一类新型功能材料, 具有复杂的晶体结构和独特的光、电、磁性能, 可作为无毒环保颜料、新能源材料以及光催化材料等。此外, 稀土硫化物在热电材料、磁性材料等领域有着广阔的应用前景, 成为近些年的研究热点。本文介绍了近年来稀土硫化物在制备方法、晶体结构调控、复合结构构筑等方面的研究进展, 并结合本课题组在该领域的工作, 重点关注了稀土硫化物在无机颜料、新能源和光催化等应用领域的突破, 探讨了稀土硫化物结构和性能的构效关系以及性能增强改性的策略, 并对稀土硫化物的研究中存在的问题进行了概述, 对其未来发展进行了展望。

关键词 稀土硫化物, 制备方法, 晶体结构调控, 性能, 构效关系, 应用

1 引言

稀土硫化物的研究历史悠久, 早在1899年研究人员就实现了稀土硫化物的合成, 但由于条件限制, 对稀土硫化物结构和性质的认识比较浅薄, 随着X射线衍射等技术的发展, 20世纪中后期研究人员对稀土硫化物的结构进行了研究^[1]。相比于稀土氧化物和稀土盐, 稀土硫化物具有更复杂的结构, 稀土倍半硫化物 RE_2S_3 (RE为稀土元素, 下同)具有正交、四方、立方和单斜等多种晶型结构, 三元和多元稀土硫化物结构更为丰富。与此同时, 对稀土硫化物性质和应用也进行了大量研究, 最初对稀土硫化物的研究是为了获得新型耐热材料^[2]。随后, 由于稀土硫化物具有低热导

率、高Seebeck系数和高电导率, 研究人员对稀土硫化物的热电性质进行了研究, 成为热电材料的研究热点和亮点^[3,4]。在20世纪80年代, 因环保和健康需求日益增长, 法国Rhodia公司制备了 Ce_2S_3 系列产品, 并将其作为镉系和铅系无机颜料的替代品。近几十年来, 随着稀土硫化物晶格结构和能带结构认识的逐渐深入, 对稀土硫化物晶格中空位、缺陷和稀土格位等调控手段也逐渐丰富, 为此稀土硫化物在光电领域的研究日趋增多, 稀土硫化物应用领域也逐步拓展至新能源、光催化、近红外反射、磁、光和电化学分析检测等领域。

近几年, 稀土硫化物的研究取得了显著进展。作为无机颜料, 稀土硫化物面临大规模制备困难、稳定性

引用格式: Lou C, Fu J, Tang M, Li C, Zhang H. Preparation and application of rare earth sulfides. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 803–830, doi: [10.1360/SSC-2020-0219](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0219)

和色度性能较差等问题, 研究人员在稀土硫化物制备、复合材料构筑、晶体结构调控方面开展了一系列研究, 有效提高了稀土硫化物颜料宏量制备效率、硫化物稳定性和着色性能, 为稀土硫化物颜料产业化应用提供了宝贵的技术方案^[5]. 在超级电容器、二次电池的应用中, 硫化物电极在电循环后容易产生多硫化物, 发生穿梭效应, 加之该类材料存在体积膨胀变化大等缺点^[6,7], 导致电池容量快速衰减、循环稳定性较低, 本文对稀土硫化物复合结构构筑、比容量和循环稳定性优化等方面的研究进展进行了分析总结. 光催化应用中, 常见光催化剂存在可见光吸收差和光腐蚀等问题, 本文总结了稀土硫化物与其他半导体的复合结构构筑方法, 寻求有效提高光催化性能的材料设计思路.

本文概述了近年来稀土硫化物的制备方法, 在无机颜料、能源材料、光催化材料和热电材料等方面应用的研究进展, 归纳了稀土硫化物晶体结构以及光、电、磁等功能特性. 结合本课题组的一些工作基础, 对稀土硫化物存在的问题及未来的研究重点进行了总结与评述.

2 稀土硫化物简介

稀土硫化物指由稀土元素和硫元素组成的化合物, 以及在此基础上掺杂而得到的衍生化合物.

在稀土硫化物中, 稀土倍半硫化物 RE_2S_3 的研究最多, 应用最为广泛. RE_2S_3 通常存在不同的相态结构, 如图1所示^[8]. 轻稀土 RE_2S_3 存在 α 、 β 及 γ 三种晶态结构^[9-11], α 相具有正交结构, 在低温下稳定, 属 $Pnma$ 空间群; β 相为含氧硫化物, 具有四方结构, 实际为

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	(Y)	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(Sc)
$\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ Orthorhombic															
$\beta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ Tetragonal															
$\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ Cubic															
$\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ Monoclinic															
Trigonal $\varepsilon\text{-Ln}_2\text{S}_3$															
Cubic $\tau\text{-Ln}_2\text{S}_3$															
Orthorhombic $\varphi\text{-Ln}_2\text{S}_3$															

图1 稀土倍半硫化物的晶型^[8]

Figure 1 Crystal form of rare earth sesquisulfide [8].

$\text{RE}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_{1-x}\text{S}_x(0 \leq x \leq 1)$; γ 相具有立方缺陷 Th_3P_4 型结构, 化学式为 $\text{RE}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ (其中 $\square$ 表示稀土金属空位, $0 \leq x \leq 1/3$), 为高温相, 三种相态之间转变可以通过控制温度实现^[8]; 重稀土 RE_2S_3 则有 δ (单斜晶系)、 ε (菱形晶系)、 τ (立方晶系)等多种晶相结构^[12,13], 高温高压等条件可使稀土硫化物发生相变, 如Sekine等^[13]以 Yb_2S_3 和 Lu_2S_3 的 ζ 相(正交 Sc_2S_3 型结构, 空间群为 $Fddd$)为起始原料, 通过高温高压制备了具有 Th_3P_4 型结构的 γ 相(立方相) Yb_2S_3 和 Lu_2S_3 .

除稀土倍半硫化物 RE_2S_3 外, 其他二元稀土硫化物 RES 、 RES_2 、 RE_3S_4 等具有立方、正交、单斜等结构, RES 以立方结构为主, RE_3S_4 主要为 Th_3P_4 结构立方相, RES_2 则具有正交、单斜、四方等多种结构, 详见图2. 此类二元稀土硫化物因其独特而多样的结构也具有丰富的性能, 如室温条件下, SmS 在压力诱导下在0.65 GPa左右出现从半导体状态到金属状态的转变, 可以在高密度光存储和存储材料、热伏器件、红外传感器等方面得到广泛的应用^[14-16].

以二元稀土硫化物为基础, 通过掺杂可得到三元和多元稀土硫化物, 如 MRES_2 (M 为 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Tl)等具有 γ (立方晶系)、 ε (菱方晶系)等结构^[17,18], 如图3所示. 严纯华课题组^[17]在315℃下, 用氮气保护, 隔绝空气和水, 通过化学液相反应获得形貌和尺寸各异的纳米稀土硫化物 NaRES_2 ($\text{RE}=\text{La} \sim \text{Lu}$, Y), 其中纳米 NaCeS_2 具有鲜艳亮丽的颜色, 可作为无毒、耐用的无机纳米颜料. 此外, Wu等^[19-21]、Guo等^[22,23]还研究了 $\text{RE}_3\text{FeGaS}_7$ ($\text{RE}=\text{Nd}$, Sm , Gd , Dy)和 RE_3GaS_6 ($\text{RE}=\text{Dy}$, Y)等三元和多元稀土硫化物的结构及磁学、光学等性能. 这类三元和多元稀土硫化物中, 许多材料具有优异的顺磁等性能, 是潜在磁性半导体或光学滤波器.

此外, 稀土硫氧化物具有化学稳定性好、不溶于水、熔点高、发光效率高等优良的物理性能, 主要以

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
RES	■	■	■	■	■	■
RES ₂	◆▲	◆	◆	◆▲		
RE ₃ S ₄	□	□	□	□	□	□

■Cubic ($Fm\bar{3}m$) ◆Orthorhombic ▲Monoclinic ●Tetragonal □Cubic (Th_3P_4)

图2 二元稀土硫化物的晶型结构(网络版彩图)

Figure 2 Crystal form of binary rare earth sulfide (color online).

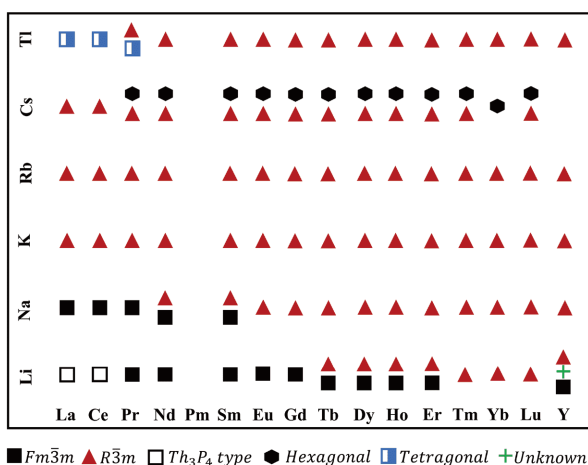


图3 室温下MRES₂的结构类型(M为Li、Na、K、Rb、Cs、Tl)^[18] (网络版彩图)

Figure 3 An overview of structural types in MRES₂(M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl) structures at room temperature [18] (color online).

化合物RE₂O₂S为主, 为六方晶系晶体结构, 被广泛用作催化剂^[24]、电极材料^[25]、近红外量子剪裁材料^[26]等. 硫原子的声子能量相对较低、氧化物化学/热稳定性好, 因此稀土硫化物是很有前景的上转换荧光粉基质材料^[27,28]. 近年来, 稀土硫化物的研究很广泛, 如沈培康等^[25]通过含硫离子交换树脂和醋酸铈的热分解, 制备了花状和双齿蕨状Ce₂O₂S/C复合材料, 180次循环后的比容量稳定在627 mAh/g以上. 又如, Kumar等^[28]制备了Yb和Er掺杂La₂O₂S荧光粉, 结果表明, 在13 W/cm²激发功率密度下, La₂O₂S:Yb_{0.09},Er_{0.01}共掺杂材料绝对上转换量子效率(QY)可达到5.83%±0.87%, 与NaYF₄:Yb_{0.2},Er_{0.02}上转换量子效率相比, La₂O₂S:Yb_{0.09},Er_{0.01}在较低的激发功率密度下具有较高的QY.

3 稀土硫化物的制备

根据软硬酸碱理论, RE³⁺离子是硬酸, 硫化物离子具有明显的软碱性, 稀土离子氧亲和力强, 合成稀土硫化物比较困难, 所以, 稀土硫化物的制备是稀土硫化物研究的关键. 关于稀土硫化物制备方法的研究很多, 结合近几年的最新文献报道, 本文按照反应物的相态, 总结了稀土硫化物的4种常用制备方法: 固相合成方法、气固合成方法、液相合成方法、气相合成方法

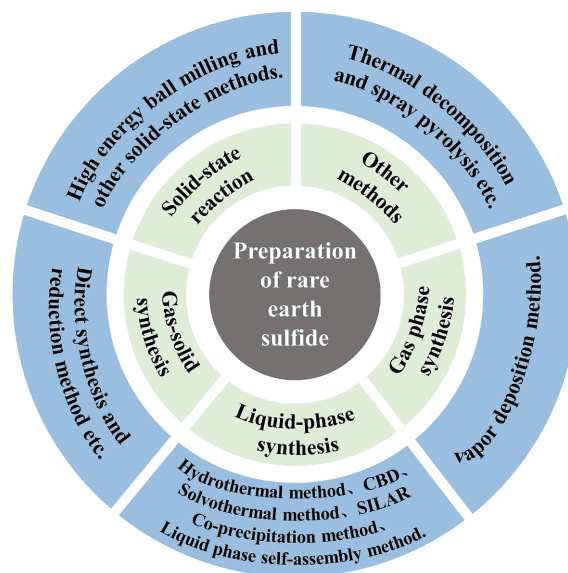


图4 稀土硫化物的制备方法(网络版彩图)

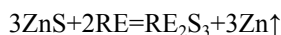
Figure 4 Preparation methods of rare earth sulfide (color online).

等, 如图4所示, 其简介及优缺点见表1.

3.1 固相合成方法

稀土硫化物固相合成方法主要包括高能球磨法和高温固相反应法. 高能球磨法是指稀土金属或稀土盐和硫源在高能球磨下反应, 从而获得相应的稀土硫化物. Tsuzuki等^[30]以CeCl₃和CaS粉末为原料, 通过球磨制备了Ce₂S₃. Alanko等^[31]以金属铈和硫磺粉末为原料, 采用高能球磨法制备了CeS, 并通过监测温度和压力, 观察了反应动力学. 结果表明, CeS是通过机械力化学诱导中间化合物自蔓延反应生成的.

刘建钢等^[32]报道了一种通过高温固相反应合成稀土倍半硫化物的方法. 他们以稀土金属钐单质与ZnS为原料, 采用两段式反应, 先对原料真空加热脱水前处理, 后在真空和高温(800~1500℃)环境下, 通过置换反应法获得了Sm₂S₃. 置换反应式为



此外, 在张洪杰院士、李成宇研究员带领下, 本课题组^[5]发明了以硫磺和稀土化合物在热碳还原环境下, 全固相硫化制备方法, 并在中国科学院包头稀土研发中心建成世界首条连续化全固相制备稀土硫化物中试线, 相关成果成功在中科世纪公司进行产业化转化, 制备过程绿色环保, 推动了稀土硫化物应用的产业化进程.

表 1 稀土硫化物制备方法比较

Table 1 Comparison of preparation methods of rare earth sulfides

合成方法		简介	优点	缺点	举例
固相合成方法	高能球磨法	稀土金属或稀土盐和硫源在高能球磨下反应, 制备相应的稀土硫化物	简单、易操作	杂质含量高、粒径分布不均匀	Ce_2S_3 ^[30] , CeS ^[31]
	其他固相法(此处以张洪杰发明的全固相硫化制备方法为例)	硫磺和稀土化合物在热碳还原环境下, 全固相硫化制备稀土硫化物	安全可靠, 便于工业化生产	杂质含量高、粒径分布不均匀	Ce_2S_3 ^[5]
气固合成方法	直接法	稀土金属单质和硫蒸气在高温惰性环境下发生化学反应从而制备稀土硫化物	简单实用、反应温度较低、产物纯度较高	对原料、反应条件要求较高、处理量较小、反应时间长	Pr_2S_3 ^[33]
	还原法	以 CS_2 与 H_2S 等还原性气体与稀土氧化物反应, 在高温下进行硫化制备稀土硫化物	经济、易操作	CS_2 与 H_2S 等有毒、使用 CS_2 时易有残余碳杂质、反应温度高等	Sc_2S_3 ^[35]
液相合成方法	水热法	稀土盐与硫源在高温封闭体系中反应制备稀土硫化物.	易于控制粒径和形貌	反应周期长、需要高温高压等条件	$\beta\text{-LaS}_2$ ^[48] , Yb_2S_3 ^[49]
	溶剂热法	与水热法类似, 常使用有机物作为溶剂	易于控制粒径和形貌	反应周期长、需要高温高压等条件	Ce_2S_3 ^[55]
	共沉淀法	稀土离子与硫阴离子在溶液中经沉淀反应制备稀土硫化物	简单、经济、易于控制、合成周期短	沉淀剂的加入可能会造成团聚或组成不均匀等	Ce_2S_3 ^[56]
	化学浴沉积法(CBD)	在搅拌下将硫阴离子溶液加入稀土离子络合溶液中, 然后将衬底浸入, 稀土硫化物沉积在衬底上	简单、经济、易于控制	步骤繁琐、难以操作	La_2S_3 ^[57] , Ce_2S_3 ^[58] and Sm_2S_3 ^[59]
	连续离子层吸附法(SILAR)	将衬底分别浸入稀土阳离子和硫阴离子前驱体溶液, 并不断重复而制备稀土硫化物薄膜	简单、经济、易于控制	步骤繁琐、难以操作	La_2S_3 ^[60,61] , Sm_2S_3 ^[62-64]
	液相自组装法	处于应力平衡状态的分子通过分子间的非共价键力作用, 获得稳定的分子聚集体, 从而获得稀土硫化物	所制备薄膜通常结构均一, 排列紧密, 厚度、形貌可控	难以操作	Sm_2S_3 ^[68-72]
气相合成方法	化学气相沉积法(CVD)	用一种或几种含有稀土和硫元素的气相化合物在衬底表面反应制备稀土硫化物薄膜	沉积速率可控、厚度可调	难以开发合适的前体、易于产生氧化物或硫酸化物杂质	Nd_2S_3 ^[73]
其他合成方法	喷雾热解法	将稀土源和硫源溶液雾化后喷积到基片上, 加热基片获得所需稀土硫化物	简单、快速、经济、薄膜的生长易于控制	难以大规模制备	La_2S_3 ^[75]
	前驱体热分解法	在溶液、真空或 N_2/Ar 气氛下热解含硫前驱体制备稀土硫化物	简单、安全、易于控制形貌	易产生杂质、不经济	Gd_2S_3 ^[76]

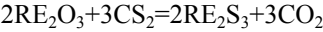
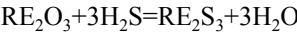
3.2 气固合成方法

气固合成方法主要包括直接法和还原法.

直接法是稀土金属单质和硫单质混合后, 在高温惰性环境下, 稀土单质与硫蒸气发生化学反应从而得到稀土硫化物的方法. 这种方法具有简单实用、反应温度较低、不需要复杂的工具和设备, 且由于不使用氧化物和硫化物 CS_2 或 H_2S 作为起始反应物、产物纯度较高等优点, 但存在对原料、反应条件要求较高、处理量较小和反应时间长等问题, 如Ramírez等^[33]通过直接法, 耗时一周制备了纯度为92%左右的 Pr_2S_3 化

合物.

还原法是以 CS_2 与 H_2S 等还原性气体与稀土氧化物反应, 在高温下进行硫化的方法. 具体实验装置可参考图5^[34]. 其反应方程式为



近几年文献报道, 通过该方法制备了轻稀土硫化物 La_2S_3 、 Ce_2S_3 、 Eu_3S_4 和 EuS 等^[35], 以及重稀土硫化物 Yb_2S_3 、 Sc_2S_3 等^[34]. 于世泳等^[36]采用水热法制备了100 nm、250 nm和2 μm 不同尺寸的 CeO_2 微球, 通过

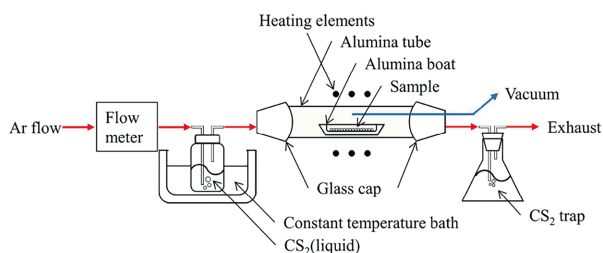
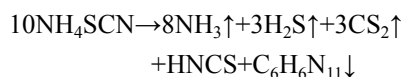


图 5 CS_2 硫化制备 Sc_2S_3 的实验装置示意图^[34] (网络版彩图)
Figure 5 A schematic illustration of the experimental setup for preparing Sc_2S_3 by CS_2 sulfuration^[34] (color online).

CS_2 硫化制备了相应形貌的硫化物。当粒径达到 100 nm 时, 600°C 的低温下即可制备 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, 而当粒径在 $2\ \mu\text{m}$ 左右时, 硫化温度升高至 800°C , 也难以制备纯相 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 。图 6 显示了不同尺寸前驱体和不同硫化温度下样品扫描电子显微镜图片。Hirai 和袁海滨等^[37~39] 用 CS_2 对不同粒径的 Yb_2O_3 和 Eu_2O_3 进行硫化, 讨论了 Yb_2S_3 和 Eu_2S_3 的前驱体粒径大小和硫化条件对 Yb_2S_3

和 EuS 制备的影响, 并对不同热处理方法进行比较, 总结了不同粒径前驱体制备单相 Ln_2S_3 (Ln 为镧系元素) 所需的最低硫化温度, 详见表 2。此外, Stoll 等^[40] 以 H_2S 为硫化剂制备了 EuS 纳米线, Sotnikov 等^[41] 以 NH_4SCN 为硫化剂, 在溶液中加热分解为 H_2S 和 CS_2 等还原性气体, 还原制备了 La_2S_3 , 其硫化剂分解反应为



作为还原剂, CS_2 和 H_2S 有诸多缺点, 如 H_2S 有毒、还原性差等, CS_2 同样也存在碳杂质残留等问题。为解决硫化过程中 CS_2 碳化, 导致碳杂质等问题, Kaneko 等^[34] 采用水浴法使 CS_2 气体的蒸发温度保持恒定, 通过调节 CS_2 液体的蒸发温度, 将碳杂质降至 0.030 wt%, 制备了倍半硫化物 Sc_2S_3 。其反应过程为

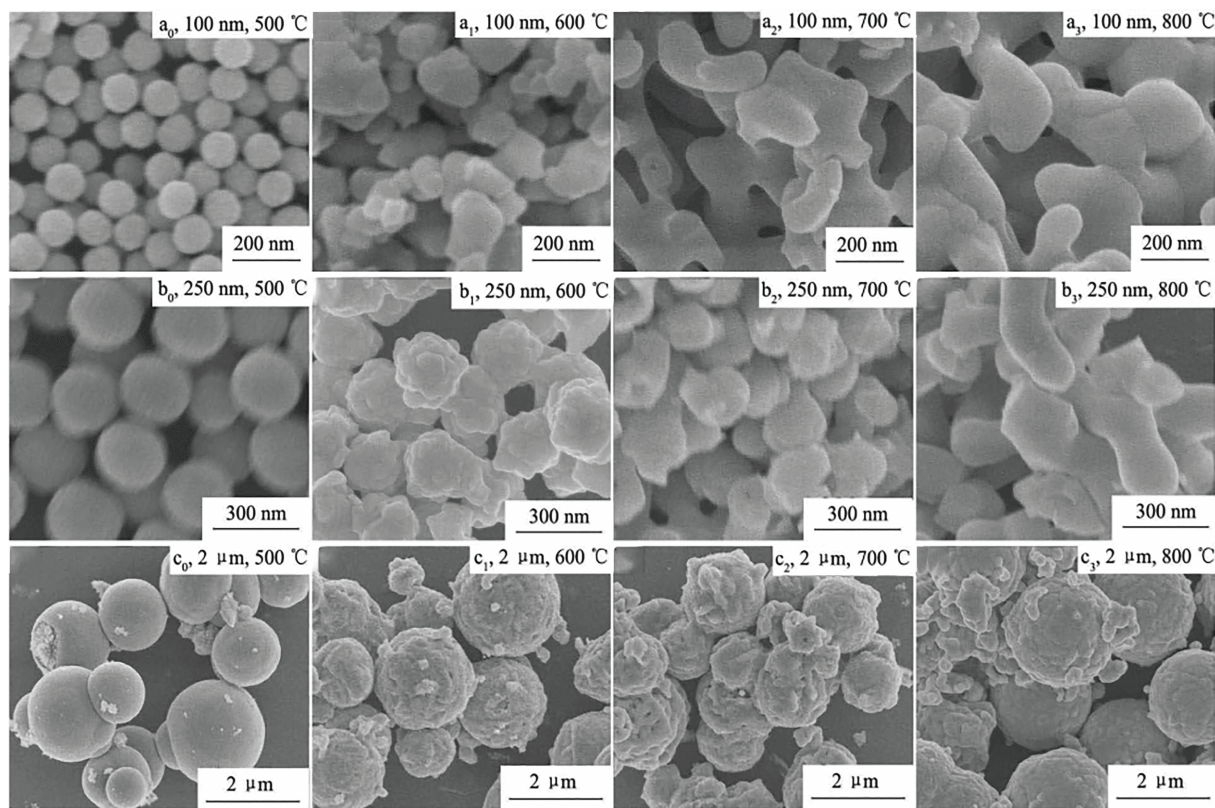
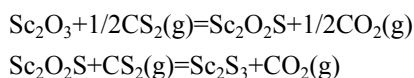


图 6 煅烧、硫化后样品的 SEM 照片(每张照片标注了样品号、前驱体大小和制备温度)^[36]

Figure 6 SEM photographs of samples after calcination and sulfuration (The sample number, size of precursors and preparing temperature are labeled in each photograph)^[36].

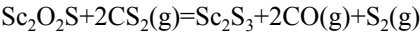
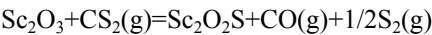
表 2 不同粒径原料制备单相 Ln_2S_3 所需的最低硫化温度(硫化时间: 8 h)^{[38]a)}

Table 2 Particle size of starting material and minimum sulfurization temperature required for single Ln_2S_3 phase (sulfurization time: 8 h) ^{[38]^{a)}}

原料	粒径 (μm)	硫化				
		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	终产物	中间产物	氧含量 (质量%)	碳含量 (质量%)
La_2O_3	1.8	750	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	0.91	0.02
CeO_2	4.3	700	$\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeS_2	1.30	0.10
Pr_6O_{11}	7.5	850	$\beta\text{-Pr}_2\text{S}_3$	$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$	0.45	0.06
Nd_2O_3	16	1000	$\beta\text{-Nd}_2\text{S}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$	0.25	0.32
Sm_2O_3	9.8	850	$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	0.52	0.03
Eu_2O_3	3.5	800	EuS	EuS_2 , Eu_3S_4	0.52	0.05
Gd_2O_3	1.0	975	$\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, GdS_2	0.25	0.43
Tb_2O_3	3.0	1050	$\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$	0.41	0.14
Dy_2O_3	1.0	975	$\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$	—	—
Ho_2O_3	1.6	1050	$\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$	0.52	0.78
Yb_2O_3	0.4	1000	$\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$, $\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$	0.62 (1050 $^{\circ}\text{C}$)	0.86 (1050 $^{\circ}\text{C}$)
Yb_2O_3	1.0	700	$\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$	—	—	—
Yb_2O_3	1.0	1000	$\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$	$\eta\text{-Yb}_2\text{S}_3$	—	—
Yb_2O_3	5	1050	$\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$, $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$	—	—
Lu_2O_3	6.5	1050	$\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$, $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	—	—

a) α : 正交晶系 (Gd_2S_3 型), β : 四方晶系($\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ 型), γ : 立方晶系(Th_3P_4 型). δ : 单斜晶系 (Er_2S_3 型), η : 正交晶系 (Sc_2S_3 型), ε : 六方晶系

或



还原法制备稀土硫化物时通常需要较高的温度,且硫化时间较长,掺杂少量的一价或二价阳离子可以有效降低稀土硫化物的制备温度,改善不完全硫化的问题. 李培森等^[42]以 Na^+ 和 Ca^{2+} 离子为掺杂剂, CS_2 为还原剂制备了 La_2S_3 , 与 Ca^{2+} 离子相比, Na^+ 离子起到稳定立方结构作用. 罗昔贤等^[43]采用 CS_2 硫化制备了 Eu^{2+} 掺杂 La_2S_3 , 使 La_2S_3 合成温度由1200 $^{\circ}\text{C}$ 降低至700 $^{\circ}\text{C}$.

还原法也用于制备相应多元稀土硫化物以及稀土硫化物复合材料. 如Stoll等^[44]以倍半氧化钬纳米线为原料, 用 H_2S 硫化, 合成了碱金属硫化钬 $\text{Eu}_{1-x}\text{Na}_x\text{S}$, 该材料具有 NaCl 立方结构, 制备温度低, 并且比 EuS 稳定. 袁海滨等^[45]用 CS_2 对氧化物粉末进行硫化制备了 $\text{La}_x\text{Ce}_{2-x}\text{S}_3$ 三元稀土硫化物. Hou等^[46,47]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过 CS_2 硫化制备了 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料.

3.3 液相合成方法

液相合成方法主要包括水热法、溶剂热法、共沉淀法、化学浴沉积法、连续离子层吸附反应法、液相自组装机法等, 具有反应条件温和、制备条件简单、可控性强等特点, 易于对材料形貌尺寸进行可控设计. 其中, 化学浴沉积法、连续离子层吸附反应法和液相自组装机法在制备硫化物薄膜材料方面具有应用潜力.

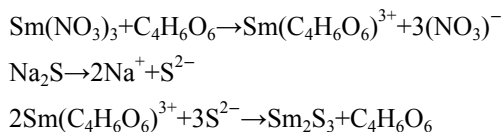
水热法是指在高温和封闭系统中(如高压反应釜内), 通过高温高压使原料在超临界条件下发生反应而获得相应产物的方法. 近年来, Lokhande等^[48,49]使用水热法制备了 $\beta\text{-LaS}_2$ 、 Yb_2S_3 等稀土硫化物薄膜材料, 将不锈钢衬底浸入原料溶液中, 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等为硫源, 稀土盐酸盐、硝酸盐等为稀土源, 并使用酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, TA)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)等配合物调节pH, 再一起转移至反应釜内, 在衬底上获得均匀的薄膜. 此外, 黄剑锋等^[50,51]将反应釜放置于微波水热反应仪中, 用微波水热法合成了 La_2S_3 微晶, 并讨论了S/La摩尔比对 La_2S_3 微晶相组成和形貌的影响: 随着S/La摩尔比从

2:1降低到1:1, 微晶的晶化程度逐渐提高, 相应的 La_2S_3 微晶形貌由不规则形状转变为准球形结构. Sheikh等^[52]以离子液体1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐(EMI-MeT SO_4)和水1:1的混合物为溶剂, 采用水热法绿色合成了 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ 纳米粒子, 并实现了光学带隙(2.95 eV)调控.

溶剂热法与水热法类似, 其通常以有机物为溶剂, 在高压反应釜内, 在一定的温度和压力下, 进行反应合成稀土硫化物. 陶新秀、Selishchev和韩树民等^[53-55]采用溶剂热法, 分别以乙醇、十六胺和乙二胺等有机物为反应介质合成了 EuS 、 Pr_2S_3 、 Y_2S_3 、 Yb_2S_3 、 Sm_2S_3 和 Ce_2S_3 等纳米粒子, 韩树民等^[55]制备的 Ce_2S_3 纳米材料呈花状层堆积结构, 尺寸为100~200 nm.

共沉淀法是稀土离子与硫阴离子在溶液中经沉淀反应, 得到稀土硫化物沉淀的方法. 陈士夫等^[56]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)为原料, 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液逐滴添加到经过沸水浴处理的 CH_3CSNH_2 溶液中, 而后经热处理合成了 Ce_2S_3 .

化学浴沉积法制备稀土硫化物时, 通常将含硫阴离子溶液在搅拌下加入到稀土离子络合液中, 后将基底浸入, 当阳离子和阴离子的离子积超过稀土硫化物的溶度积时, 稀土硫化物在衬底上沉积. Lokhande和Sankapal等^[57-59]用化学浴沉积法制备了 La_2S_3 、 Ce_2S_3 和 Sm_2S_3 等薄膜. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2S 等为硫源, 稀土盐酸盐、硝酸盐等为稀土源, 酒石酸、草酸($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_7$)和乙二酸四乙酯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, EDTA)等为络合剂. 以 Sm_2S_3 薄膜为例, 其反应过程如下:



其中 $\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)^{3+}$ 的形成在沉积过程中起着至关重要的作用, 配合物使钐离子缓慢释放, 与硫离子发生反应, 防止氢氧化钐的形成. 图7(a)为化学浴沉积法反应过程示意图.

连续离子层吸附反应法与化学浴沉积法类似, 其将衬底分别浸入阳离子和阴离子前驱体溶液, 并不断重复而制备薄膜, 原理如图7(b)所示. Lokhande等^[60-66]采用连续离子层吸附反应法制备了 Sm_2S_3 、 La_2S_3 等稀土硫化物薄膜及其复合材料. 以 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 薄膜为例, 其反应式为

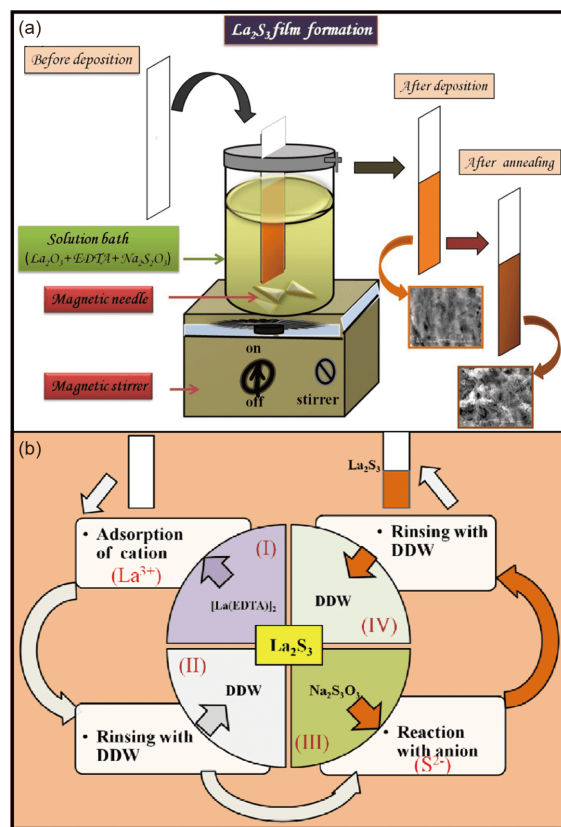
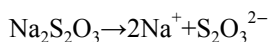
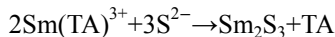
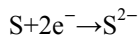
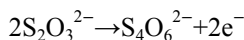
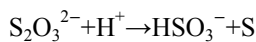


图7 液相合成方法. (a) CBD法制备 La_2S_3 薄膜的原理图^[57]; (b) SILAR法合成 $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ 薄膜的原理图^[60] (网络版彩图)

Figure 7 Liquid phase synthesis method. (a) Schematics for deposition of La_2S_3 film using CBD [57]. (b) The schematics of SILAR method for synthesis of $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ thin film [60] (color online).



液相自组装法指处在受力平衡状态下的分子, 通过分子之间的非共价键力的作用得到稳定的分子聚集体, 从而得到稀土硫化物的制备方法^[67]. 黄剑锋和侯艳超等^[68-72]用液相自组装法制备了 Sm_2S_3 薄膜, 用 $\text{Si}(100)$ 衬底浸入十八烷基三氯硅烷(OTS)溶液中, 在紫外光照射下, Si-C 键断裂, 使末端官能团由 $-\text{CH}_3$ 转变成 $-\text{OH}$, 提高了衬底表面亲水性, 完成了自组装单分子膜(SAMs)的制备和末端官能团的功能化, 后将基体浸入 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和模板剂柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)的混合溶液中得到了 Sm_2S_3 薄膜. 结果显示,

模板剂、 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Sm}^{3+}]$ 、沉积温度、沉积时间、pH 等都会对 Sm_2S_3 薄膜结晶性、取向性能和光学性能产生影响。

液相反应法中, 水热法与溶剂热法类似, 材料尺寸和形貌控制简单有效, 工业应用成熟^[48], 但也存在反应周期长、需要高温高压、对设备的依赖性比较强等问题; 共沉淀法具有成本低、工艺简单、易于控制、合成周期短等优点, 但沉淀剂的加入可能会造成团聚或组成不够均匀等问题; CBD与SILAR具有成本低、操作简单、可控性好、材料损失少, 且在沉积过程中不需要高质量的靶材、衬底和真空度, 还可以方便地在金属、半导体、绝缘体、塑料等各种衬底上大面积沉积薄膜, 性价比较高^[63]; 液相自组合法制备温度不高于 100°C , 所制备薄膜通常具有结构均一, 排列紧密, 厚度、形态可控等优点^[67]。总而言之, 与其他方法相比, 基于溶液的液相反应法通常具有成本低、操作方便、尺寸和形貌可控、灵活性高等优点。

3.4 气相合成方法

气相合成方法制备稀土硫化物主要采用化学气相沉积法(CVD), 该方法沉积速率可控、厚度可调、可以适应薄膜材料的制备需求, 因此在稀土硫化物二维材料制备方面具有重要的地位。CVD合成稀土硫化物的主要挑战是稀土元素的高亲氧性, 此外开发和筛选能够满足CVD要求的稀土前驱体也是关键技术问题, 具有S配位而又无氧的稀土化合物是理想的前驱体^[73]。

Devi等^[73]开发了两种CVD前驱体 $\text{Nd}(\text{Dpdmg})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{Dpamd})_3$, 并以氮气为载气, S_8 为硫源, 在 $\text{Si}(100)$ 衬底上, 进行化学气相薄膜沉积, 成功获得 Nd_2S_3 薄膜材料, 如图8(a)所示。他们系统研究了沉积温度对 Nd_2S_3 结晶度、形貌和组分的影响, 以 $\text{Nd}(\text{Dpdmg})_3$ 为前驱体, 沉积温度为 500°C 时, 所制备薄膜为晶态, 沉积温度为 600°C 时, 薄膜完全是非晶态; 以 $\text{Nd}(\text{Dpamd})_3$ 为前体制备时, 沉积温度分别为 500 和 600°C 情况下, 样品中的微晶尺寸分别为 $16\sim 26\text{ nm}$ 和 $20\sim 30\text{ nm}$ 。Cheung等^[74]直接以 $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、S和 H_2 为化学前驱体, 制备了 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 纳米线。合成的样品为“毛毡状”薄膜, 薄膜由高纵横比的纳米线组成, 并且具有一致的 $[010]$ 晶面生长方向, 纳米线排列在一起, 最高长达 $15\text{ }\mu\text{m}$, 每根纳米线的直径为 $15\sim 30\text{ nm}$ 。 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 的理论直接带隙为 1.7 eV , 通过在晶体结构中设计适当的硫空位, 可以将 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 的带

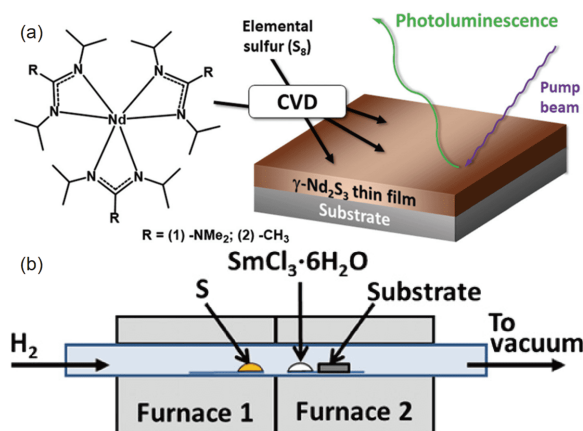
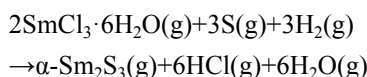


图8 气相沉积法。(a) 前驱体 $[\text{Nd}(\text{Dpdmg})_3]$ 和 $[\text{Nd}(\text{Dpamd})_3]$ 的分子结构及 $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 薄膜光致发光示意图^[73]; (b) $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 纳米线薄膜合成实验装置示意图^[74] (网络版彩图)

Figure 8 Vapor deposition method. (a) Molecular structure of the precursors $[\text{Nd}(\text{dpdmg})_3]$ and $[\text{Nd}(\text{dpamd})_3]$ and the photoluminescence measurement of $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ thin film ^[73]; (b) schematic of the experimental setup for the synthesis of $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ nanowire films ^[74] (color online).

隙调谐到太阳最佳的能量分布 1.3 eV 附近, Sm_2S_3 直接带隙的可调性使其成为下一代光伏材料的优秀候选者。这为控制倍半硫化钐的电子性质提供了很好的方法, 合成过程如图8(b)所示。反应方程式为



3.5 其他合成方法

除以上方法外, 喷雾热解法和前驱体热分解法也常用于制备稀土硫化物。

喷雾热解法是将稀土源和硫源溶液雾化后喷射到基片上, 加热基片获得所需稀土硫化物的方法, 常用于制备薄膜材料, 该方法简单、快速、经济, 适用于大面积沉积。薄膜的生长可通过喷雾速率、衬底温度、溶液浓度和喷嘴频率等来控制。近年来, Bagde等^[75]用喷雾热解法制备了 La_2S_3 等稀土硫化物薄膜, 薄膜呈纤维网状结构, 多孔结构上有不规则形状的颗粒, 呈随机分布。

前驱体热分解法是在溶液中、真空条件或 N_2/Ar 气氛中热解含硫前体, 如镧系二硫代氨基甲酸配合物或镧系硫醇酸盐, 从而获得稀土硫化物的方法^[76]。该方法为制备稀土硫化物纳米粒子提供了一条便捷的途径, 可以在相对较低的温度($700\sim 1000^\circ\text{C}$)下制备粉

末状 Ln_2S_3 , 但由于前驱体分解后易存在碳杂质, 因而产物纯度易受到影响^[76,77]. Larionov等^[78]讨论了镧系元素1,1-二硫代盐配合物的合成、结构与性质, 及其作为前驱体合成稀土硫化物的实验结果, 如通过 $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Pr}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 的热分解制备了纳米 Pr_2S_3 , 以及通过 $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ 盐溶液在油胺和 Ph_3P 的混合物中热分解得到EuS纳米颗粒. 罗昔贤等^[76]和Ghosh等^[77]通过前驱体热分解法制备了 Gd_2S_3 、 Nd_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Tb_2S_3 、 Yb_2S_3 和EuS等稀土硫化物, 如图9显示了前驱体 $\text{Ln}(\text{acda})_3(\text{phen})$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$)的制备. 以 Gd_2S_3 为例, 罗昔贤等^[76]用单一的 $\text{Gd}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8)]_3\cdot\text{phen}$ 配合物前驱体在含硫蒸气的氩气中热解合成了 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$. 复合前驱体在 350°C 左右分解成无定形的 Gd_2S_3 和碳, 600°C 以上可以得到晶态的 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, 800°C 时得到的 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ 具有很高的结晶度, 碳可以阻止 Gd_2O_3 杂质的形成, 但会使样品变黑, 在温度为 1000°C 时, 通过硫蒸气与沉积碳的反应可原位生成挥发性 CS_2 , 从而有效地脱除体系中的残余碳杂质.

3.6 稀土硫化物形貌调控和制备方法

不同形貌稀土硫化物展现出不同的特性, 不同领域的应用对稀土硫化物的形貌也提出了不同要求, 因此开展不同形貌稀土硫化物的制备方法研究十分重要.

近些年, 研究人员制备了球状、片状、板状、矩形微棒、纳米线束等形貌的稀土硫化物, 提高了其在特定应用领域的性能. 如Lokhande等^[48]用水热法, 以 $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为镧源, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为硫源, 用酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)调节pH值, 制备了多孔纳米片状 $\beta\text{-LaS}_2$, 纳米花瓣相互连接构成多孔花朵状表面结构, 具有很高的比表面积, 可以为氧化还原反应提供更多的有效活性位点, 在超级电容器等许多领域具有重要应用价值. Sankapal等^[58]用化学浴沉积法, 以 $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为镧源, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为硫源, 并以乙二胺四乙酸(EDTA)为络合剂, 制备了 Ce_2S_3 矩形微棒, 矩形微棒之间相互连接, 具有较低接触角, 可以降低材料的本征电阻, 提供有效的离子传输通道, 从而提高了活性物质的利用率. Stoll等^[40]在 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 NaOH , 搅拌20 min后形成白色絮状沉淀物, 在 180°C 水热反应6 h后, 清洗、干燥, 制备了 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 纳米线, 又通过焙烧和 H_2S 硫化制备了EuS磁性纳米线, 纳米线具有高度各向异性, 确保磁化

强度与纳米线取向的一致性, 从而在高密度数据存储、微波和光学器件等领域具有很大的应用潜力. 此外, 通过将其他方法, 如微乳液法、溶胶-凝胶法和静电纺丝技术等与还原法相结合制备稀土硫化物, 可以克服单一制备方法的缺点, 也更易于调节稀土硫化物形貌. 董相廷等^[79]采用静电纺丝技术结合还原法制备了 Y_2S_3 纳米纤维和纳米带、 $\text{Y}_2\text{S}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维和纳米带、 Gd_2S_3 纳米纤维、 La_2S_3 纳米纤维以及 $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ 亚微米棒和网状纳米结构 La_2S_3 、 Ce_2S_3 、 Sm_2S_3 和 Er_2S_3 ^[80]. 不同形貌的扫描电子显微镜图如图10所示.

Adhikary等^[77]将前驱体 $\text{Ln}(\text{acda})_3(\text{phen})$ 直接在氩气氛下热解制备了球状EuS颗粒, 另外将前驱体 $\text{Ln}(\text{acda})_3(\text{phen})$ 溶解于溶剂中, 通过调节油胺(OAm)、1-十二硫醇(DDT)、十六胺(HAD)等表面活性剂, 制备了不同形貌(纳米立方体、纳米球、纳米线、纳米管和网状等)的纳米EuS, 如图11所示. 反应中胺(OAm或

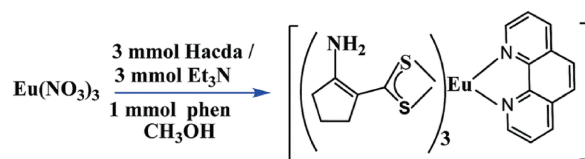


图9 前驱体 $\text{Ln}(\text{acda})_3(\text{phen})$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$)的制备^[77] (网络版彩图)

Figure 9 Preparation of precursor $\text{Ln}(\text{acda})_3(\text{phen})$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$)^[77] (color online).

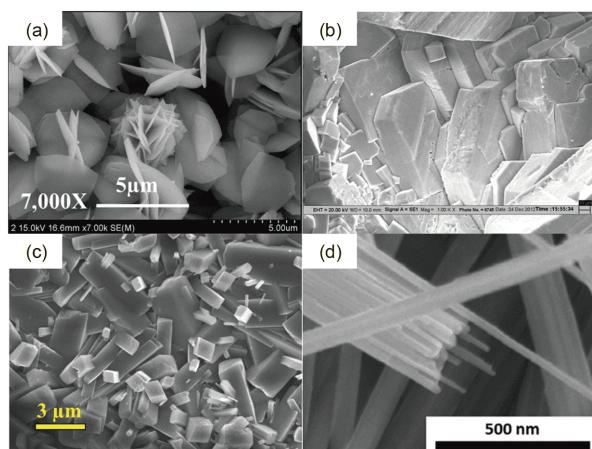


图10 不同形貌: 片状^[48](a)、板状^[52](b)、矩形棒状^[58](c)、线束状^[74](d)稀土硫化物的扫描电子显微镜图(网络版彩图)

Figure 10 SEM of rare earth sulfide with different morphologies. (a) Flake-like^[48], (b) plate-like^[52], (c) rectangular rod^[58] and (d) wire bundling^[74] (color online).

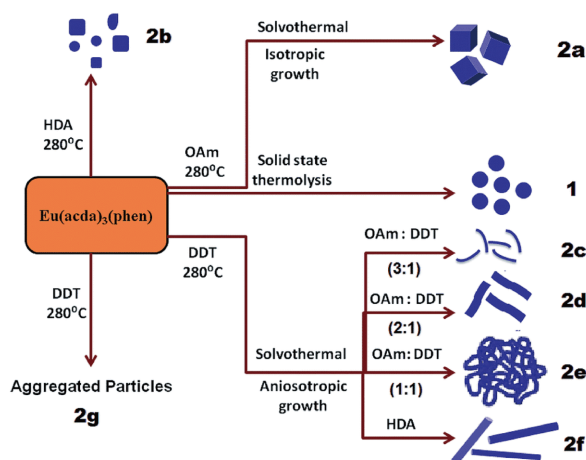


图 11 前驱体配合物固相热分解和溶液相热分解合成纳米结构的EuS^[77] (网络版彩图)

Figure 11 Synthesis of nanostructured EuS by precursor solid-state thermolysis and solution phase thermolysis [77] (color online).

HDA)和DDT共同作为表面活性剂时, DDT在不同晶面上的结合亲和力不同, 导致不同方向的生长速率不均匀, 引导纳米晶以某一方向优先生长, 形成各向异性形貌, 在不同OAm(HDA):DDT比例下, 可以获得纳米线、纳米纤维、纳米管和网状等一维结构。当DDT不存在, 只以反应中胺(OAm或HDA)为表面活性剂时, OAm或HDA可以促进各向同性形貌控制, 如以OAm为表面活性剂时, 制备的EuS为立方状, 以HDA为表面活性剂时, 制备的EuS形状为不规则颗粒。

综上, 采用不同制备方法或者调节晶体生长方向, 可以获得不同形貌的稀土硫化物, 从而提高其在某一领域的性能, 但目前的研究仅局限于通过什么方法得到了什么形貌的客观事实, 对形貌的具体调控机理以及产物具体生长过程的研究不够, 未能实现对所需形貌的可控制备和对其中机理的揭示, 如水热法制备时, 如何通过控制条件获得球状、片状、板状等不同形貌的产物, 以及获得这些形貌的具体机理等内容仍不清楚, 且除了不同形貌以外, 形貌的均一性和可控性, 形貌与性质的关系和机理, 都是目前亟需解决的问题。所以, 在稀土硫化物形貌控制方法和制备方面, 仍需要科研人员的深入研究。

4 稀土硫化物的应用

稀土硫化物具有丰富的能级结构, 良好的导电、

热电、催化等性能, 使其在颜料、能源材料(如锂电池电极材料、电容器电极材料等)、光催化材料、热电材料、光学材料等领域有丰富的应用。通过对稀土硫化物晶体结构、局域结构、电子结构和声子结构的调控, 可以发掘新物质和新功能。

4.1 稀土硫化物颜料

工业生产中使用的颜料分为有机颜料和无机颜料, 有机颜料色泽鲜艳、着色能力强, 但遮盖力、热稳定性、光稳定性及抗紫外线辐射的能力较差, 难以完全取代无机颜料^[81,82]。传统无机颜料多含有镉、铅等有毒有害元素, 如硒化镉、铬酸铅和钒酸铋^[83~85], 其热解会释放出对健康和环境有害的重金属离子, 严重污染环境, 应用范围受到极大限制, 且随着环保意识的提高, 此类颜料的使用不断受到限制, 甚至禁止使用。稀土硫化物由于其颜色鲜艳范围广、防腐能力强、分散能力高且不含有重金属等有害元素等优点, 可作为传统无机颜料的替代品, 如 γ -Ce₂S₃因其无毒和鲜艳的颜色而被认为是替代镉和有机红色颜料的候选者。稀土硫化物颜料使用我国稀土库存积压严重的高丰度的镧、铈元素为原料, 可满足国家稀土资源平衡利用的重大需求, 推广使用稀土硫化物颜料对高附加值稀土新材料应用具有重大意义。2016年, 我国工信部、科学技术部、环境保护部联合发布《国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代品目录》, 将稀土硫化铈作为铅基和镉基颜料的替代品。

轻稀土硫化物存在 α 、 β 、 γ 三种晶体结构, 相比于 α 和 β 相, γ 相稀土硫化物具有稳定性较高、颜色品相较好等优点, 故稀土硫化物颜料的研究中, 重点是对 γ 相的研究^[86]。但由于稀土元素对氧有很强的吸引力, 大部分稀土硫化物中存在空位, 晶格不稳定, γ -Ce₂S₃在350℃以上的含氧气氛中不稳定, 颜料的红色容易褪去^[87,88]。 γ 相为高温相, 在1200℃以上才能制备, 故实现 γ 相稀土硫化物颜料的低温合成以及提高其稳定性是稀土硫化物颜料应用中的研究重点。离子掺杂可以填充 γ 相中的空位, 提高其稳定性, 降低 γ -Ce₂S₃的合成温度, 而且通过调节离子的掺杂可实现 γ -Ce₂S₃能带结构的改变, 从而获得不同色度的颜料, 丰富颜料的色度^[89]。

常用的掺杂剂包括碱金属离子、碱土金属离子和稀土离子等, 碱金属和碱土金属离子的掺杂以Li、

K、Ca、Sr、Ba等元素为主. 李月明课题组^[89-96]制备了Li⁺、K⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺掺杂的 γ -Ce₂S₃颜料. Li⁺掺杂时, 随 $n_{\text{Li/Ce}}$ 的增大, Ce-S键长和晶格参数随之变化, 但在 $n_{\text{Li/Ce}} > 0.2$ 时, 键长和晶格参数不再变化, 表明晶格中的空位已全部填满, Li⁺不再进入晶格. Li⁺的掺杂使禁带宽度从1.95 eV增加到2.00 eV, 对应的红色色调略有变化. $n_{\text{Li/Ce}} = 0.20$ 时, γ -Ce₂S₃:Li的热稳定性从350℃提高到450℃. K⁺、Ca²⁺、Sr²⁺和Ba²⁺掺杂时, γ -Ce₂S₃合成温度分别为840、900、900和900℃, 热稳定性分别提高至420、490、400和440℃. 除了热稳定性提高之外, 随着K⁺、Sr²⁺和Ba²⁺掺杂量的增加, 样品的颜色从红色变为橙色, 最后变为黄色. 当K⁺、Sr²⁺、Ba²⁺掺杂离子与Ce³⁺的摩尔比分别为0.10、0.15和0.10时, 红度值最高, 色度值分别为K⁺_{0.10} ($L^* = 33.86$, $a^* = 36.68$, $b^* = 38.15$), Sr²⁺_{0.15} ($L^* = 33.14$, $a^* = 33.42$, $b^* = 22.16$)和Ba²⁺_{0.10} ($L^* = 33.51$, $a^* = 37.07$, $b^* = 27.18$). 而Ca²⁺掺杂时, 由于形成CaS, 随着掺杂量的增加, 样品的色调逐渐由暗红色向红色再向橙红色转变, 且当 $n_{\text{Ca/Ce}} = 0.4$ 时, 样品的红度值达到最高, 为31.75. 其后, 他们又对Ba²⁺掺杂的Ce₂S₃颜料进行了NH₄F处理, NH₄F溶液提供的弱酸性环境可有效分解部分无定形碳, 从而提高颜料的色度, 但处理的同时会产生CeF₃和CeFS异相, 从而导致样品的色度下降, 故须注意控制NH₄F溶液的浓度和处理时间. Urones-Garrote等^[97]通过向RE₂S₃中掺杂Ca²⁺制备了Th₃P₄型结构固溶体Ca_{(3/2)y}RE_{2-y}□_{0.25-(1/2)y}S₃ (RE为Ce, Sm, Gd, 其中0 ≤ y ≤ 0.30)和面心立方结构固溶体Eu_{1-y}Ca_yS. 引入Ca²⁺能在900℃获得稳定的 γ 相, 远低于1200℃. 除了Eu_{1-y}Ca_yS颜料一直为黑色外, 在其他稀土倍半硫化物基体中引入Ca²⁺会引起样品的颜色变化, 如当RE为Gd时, 随着Ca²⁺掺杂量的增大, 样品颜色会由红色(y=0)逐渐变为绿色(y=0.30). Ca_{(3/2)y}RE_{2-y}□_{0.25-(1/2)y}S₃ (R为Ce, Nd, Sm, Gd)和Eu_{1-y}Ca_yS的具体色度值如表3所示(Urones-Garrote等^[98]先前的研究也在表中列出作为对比).

稀土金属离子掺杂元素有La、Pr、Eu、Y等. 袁海滨等^[45]制备了La_xCe_{2-x}S₃颜料, 硫化处理时, 在1000℃可以获得 β 相, 在1250℃可以获得 γ 相, 随着La³⁺取代的增加, La_xCe_{2-x}S₃样品的颜色从深红色变为土耳其红. 李月明课题组^[99,100]以Eu₂O₃和Pr₆O₁₁为Eu源和Pr源, 分别制备了掺Eu和Pr的 γ -Ce₂S₃红色颜料. Eu²⁺掺杂时, 在较低温度下形成Eu₃S₄, 充当了 γ -Ce₂S₃的晶核, 改

表 3 Ca_{(3/2)y}RE_{2-y}□_{0.25-(1/2)y}S₃ (RE为Ce, Nd, Sm, Gd)和Eu_{1-y}Ca_yS的颜色坐标 $L^*-a^*-b^*$ ^[97,98]

Table 3 Color coordinates $L^*-a^*-b^*$ (CIELAB space) corresponding to the Ca_{(3/2)y}RE_{2-y}□_{0.25-(1/2)y}S₃ (RE=Ce, Nd, Sm, Gd) and Eu_{1-y}Ca_yS^[97,98]

R	颜色坐标		
	y=0	y=0.10	y=0.30
Ce	$L^* = 42.67$	$L^* = 42.34$	$L^* = 43.77$
	$a^* = 14.12$	$a^* = 15.65$	$a^* = 23.21$
	$b^* = 4.37$	$b^* = 5.90$	$b^* = 10.93$
Nd	$L^* = 44.63$	$L^* = 56.41$	$L^* = 58.04$
	$a^* = 8.48$	$a^* = -2.52$	$a^* = -4.24$
	$b^* = 6.12$	$b^* = 13.13$	$b^* = 9.97$
Sm	$L^* = 46.52$	$L^* = 53.11$	$L^* = 50.91$
	$a^* = 9.82$	$a^* = -2.79$	$a^* = -2.45$
	$b^* = 7.59$	$b^* = 13.81$	$b^* = 11.40$
Eu	$L^* = 37.87$	$L^* = 38.29$	$L^* = 37.96$
	$a^* = 0.92$	$a^* = 0.70$	$a^* = 0.91$
	$b^* = 2.25$	$b^* = 2.39$	$b^* = 1.98$
Gd	$L^* = 45.07$	$L^* = 61.24$	$L^* = 58.95$
	$a^* = 13.21$	$a^* = 7.38$	$a^* = -0.25$
	$b^* = 8.20$	$b^* = 15.68$	$b^* = 3.60$

变了 γ -Ce₂S₃的形成过程, 从而大幅降低 γ -Ce₂S₃的合成温度, $n_{\text{Eu/Ce}} = 0.03$ 时, γ -Ce₂S₃合成温度为900℃, 温度降低300℃左右. 此外, Eu²⁺部分取代Ce³⁺的同时, Eu²⁺填充了 γ -Ce₂S₃晶格中的空位, 提升了 γ -Ce₂S₃的抗氧化能力. Pr³⁺掺杂时, 因为Pr₂S₃是石灰绿, Pr³⁺的引入会干扰所制备颜料的红色, 但影响较小, 且Ce₂S₃颜料的热稳定性提高至470℃. Pr掺杂提高颜料的耐热性主要有两个原因: Pr₂S₃比Ce₂S₃具有更好的耐热性; Pr掺杂引起晶格畸变, 从而提高了位错阻力.

虽然离子掺杂可以稳定 γ 相的晶体结构, 但材料的色度也会发生变化, 因此, 一些研究人员提出使用共掺杂来调节颜料的颜色^[101]. 李月明课题组^[101]采用共沉淀法合成了(Ce, Sr, Dy)CO₃样品, 在730℃下硫化200 min后得到Sr²⁺和Dy³⁺共掺杂的 γ -Ce₂S₃红色颜料. 样品的禁带宽度在2.01~2.04 eV附近, 样品呈红色. 当Sr²⁺、Dy³⁺与Ce³⁺的摩尔比均为0.15时, 颜料样品的红度值最高($L^* = 37.13$, $a^* = 34.77$, $b^* = 29.44$), 在410℃加热30 min后仍保持较高的红度值($L^* = 31.49$, $a^* = 30.94$, $b^* = 25.33$). 此后, 李月明课题组^[102,103]又采用同样的方

法, 在850℃下硫化150 min, 制备了 Ba^{2+} - Sm^{3+} 共掺杂和 Ba^{2+} - Y^{3+} 共掺杂的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颜料, 其组成为 $n(\text{Ba})/n(\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x)=0.1$, $n(\text{Ba})/n(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)=0.1$ (摩尔比, $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ mol). Ba^{2+} - Sm^{3+} 和 Ba^{2+} - Y^{3+} 共掺杂时, 当 x 分别从0变化到0.10和0.05 mol时, 在850℃可得到纯的 γ 相样品, 当 Y^{3+} 含量大于0.05时, 观察到新的非均相 $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 和 BaY_2S_4 . 随着 Sm^{3+} 和 Y^{3+} 摩尔分数的增加, 样品的禁带宽度分别从2.12 eV增加至2.14和2.15 eV, 颜色由红色变为橙红色. Ba^{2+} - Sm^{3+} 和 Ba^{2+} - Y^{3+} 共掺杂的颜料的色度值分别由原来的 $L^*=31.84$, $a^*=30.95$, $b^*=23.63$ ($x=0.00$)提高至 $L^*=34.63$, $a^*=35.36$, $b^*=38.88$ ($x=0.01$)和 $L^*=36.69$, $a^*=41.83$, $b^*=41.00$ ($x=0.01$), 亮度值和红度值都有明显提高, 在440℃空气中加热10 min后, $x=0.01$ 的样品仍为 γ 相, 且具有良好的色度(Ba^{2+} - Sm^{3+} 共掺杂, $L^*=21.79$, $a^*=22.19$, $b^*=27.15$, $c^*=35.06$), 表明 Ba^{2+} - Sm^{3+} 和 Ba^{2+} - Y^{3+} 共掺杂能有效提高 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颜料的色度性能和热稳定性.

除掺杂工艺外, 颜料包覆处理是提高稀土硫化物稳定性的重要思路. 在颜料微粒表面包覆一层耐高温、耐腐蚀且透明的晶体层, 可以有效提高样品的热稳定性、耐腐蚀性和分散性^[88,104], 包覆处理过程如图12所示. 近些年有关课题组报道了稀土硫化物与 SiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 核壳结构材料, 空气气氛下可将颜料的热稳定性提高至550℃左右, 对应温度下红度值仍能保持在30左右^[105~108]. ZnO 对 H_2S 有非常好的亲和性^[109~111], ZnO 包覆可以有效减少 H_2S 释放量, 如万立骏等^[104]通过包覆 ZnO 减少了 H_2S 的释放, 且 ZnO 和 ZnS 都是浅色, 颜料色度未受到明显影响, 其制备过程如图12(b)所示. 李月明等^[112]研究表明 ZnO 包覆的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 在380℃空气气氛下热处理后的红度值仍能达到36.17. 朱振峰等^[113]使用无铅熔剂($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}$) $\text{Ca}(\text{AlSi}_2)\text{O}_8$ 制备了无铅熔剂包覆的硫化铈颜料, 将颜料的热稳定性提高至500℃, 但由于晶态无铅溶剂不透明, 对颜料色度影响较大, 故需注意冷却方式对样品结晶的影响.

$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 核壳材料目前存在未完全包覆或者包覆层不够致密的问题. 李月明课题组^[88,114]通过调节水/醇比、硅源浓度等条件, 经多次包覆, 制备了 SiO_2 壳层厚度和表面微观孔隙率可控的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颜料, 如表4和5所示. 包覆三次后获得了壳层厚度为140 nm的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颗粒, 在570℃空气中热处理后仍保持红色,

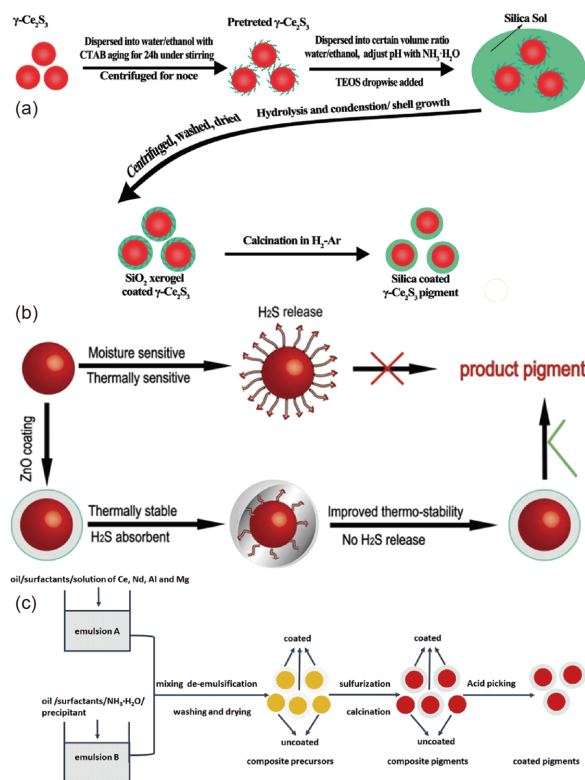


图12 稀土硫化物的包覆处理. (a) SiO_2 包覆 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 颜料的制备工艺方案^[88]; (b) $\text{Ce}_2\text{S}_3@\text{ZnO}$ 核壳结构的包覆机理及性能优化示意图^[104]; (c) 铝基 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 合成过程的示意图^[115] (网络版彩图)

Figure 12 Coating treatment of rare earth sulfide. (a) Experimental process schematic of the preparation of silica coated $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ pigments [88]; (b) schematic diagram and advantage of a core-shell configuration of $\text{Ce}_2\text{S}_3@\text{ZnO}$ [104]; (c) schematic diagram of the synthesis process of aluminum-based $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ composite red pigments [115] (color online).

且其在 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ 熔块釉中, 温度高至620℃时仍表现出良好的稳定性.

目前, 液相包覆过程还存在两个主要问题: (1) 复合材料粒径取决于原始颗粒的大小; (2) 硫化铈在酸性介质中会分解, 合成条件苛刻^[115]. 于是于世泳等^[116]先用水热法制备了 CeO_2 , 而后制备不同厚度 SiO_2 包覆的 CeO_2 , 再对其进行硫化, 成功制备了一系列 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3@\text{SiO}_2$ 颜料. 随着壳层厚度的增加, 样品的颜色从红色扩展到橙色再到黄色. 与此同时, 颜料的热稳定性和酸稳定性也逐步提高.

离子掺杂可增强晶格稳定性, 核壳复合结构可以提高颜料的热稳定性, 于是李月明课题组^[117]将离子掺杂与包覆相结合, 以 Sr^{2+} 掺杂的 CeO_2 和非晶态 SiO_2 (a-SiO_2)溶胶为前驱体, 采用STöber法^[118]成功制备了

表 4 不同SiO₂壳层厚度样品S0 (未包覆), S2 (60 nm), S4 (35 nm)及经不同热处理后样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值、色坐标、纯度和照片^{[88]a)}(网络版彩图)**Table 4** L^* , a^* , b^* values, chromatic coordinates, purity and photos of samples with different SiO₂ shell thickness S0 (uncoated), S2 (60 nm), S4 (35 nm) and samples after different heat treatment ^{[88]a)} (color online)

编号	L^*	a^*	b^*	(x, y)	照片
S0	36.49	46.85	36.77	(0.5739, 0.3512)	
S2	35.15	44.37	36.97	(0.5538, 0.3574)	
S4	35.88	45.06	36.47	(0.5597, 0.3545)	
S0-700HA	32.88	39.08	35.71	(0.5379, 0.3636)	
S2-700HA	32.92	36.89	33.14	(0.5263, 0.3609)	
S4-700HA	33.01	37.53	33.66	(0.5302, 0.3587)	
S0-700HA-450air	73.87	0.86	11.58	(0.3403, 0.3565)	
S2-700HA-450air	32.67	34.66	30.82	(0.5189, 0.3487)	
S4-700HA-450air	30.92	32.09	30.00	(0.5047, 0.3521)	
S2-700HA-550air	29.59	27.53	27.66	(0.5144, 0.3429)	
S4-700HA-550air	15.10	13.96	11.00	(0.4533, 0.3551)	

a) 700HA意为在700℃氢氟混合气中退火2 h的样品, 450 air和550 air分别意为在450和550℃空气中退火的样品, 例如, S2-700HA-450空气是指S2样品在700℃氢氟混合气中退火2 h后, 再在450℃空气中退火

表 5 多层包覆 γ -Ce₂S₃@SiO₂的壳层厚度、元素Si含量和微观孔隙率^[114]**Table 5** Shell thickness, amount of element Si and microporosity of multicoated γ -Ce₂S₃@SiO₂ MPs ^[114]

包覆次数	平均壳层厚度 (nm)	Si元素含量 (wt%)	微观孔隙率 (孔径<2 nm) (cm ³ g ⁻¹)
一次	70	2.53	0.0069
两次	100	3.36	0.0038
三次	140	4.93	0.0023

晶态SiO₂(c-SiO₂)包覆Sr²⁺掺杂的红色 γ -Ce₂S₃颜料(记为Sr²⁺-doped γ -Ce₂S₃@c-SiO₂)。他们还研究了Ce³⁺/Si⁴⁺摩尔比、硫化温度和煅烧温度对Sr²⁺-doped γ -Ce₂S₃@c-SiO₂颜料的颜色性能、耐酸蚀性和热稳定性的影响。Sr²⁺-doped γ -Ce₂S₃@c-SiO₂颜料的耐酸腐蚀性能随Ce³⁺/Si⁴⁺摩尔比的增大而降低, 当Ce³⁺/Si⁴⁺摩尔比为0.4时, Sr²⁺-doped γ -Ce₂S₃@c-SiO₂颜料不仅耐酸腐蚀性能提高, 而且显色性也较好($L^*=38.22$, $a^*=28.97$, $b^*=25.49$)。在 γ -Ce₂S₃颜料表面涂覆一层透明的晶态SiO₂(c-SiO₂), 可以有效地防止颜料在高温下氧化, 氧化温度由479℃提高至883℃, 在无机颜料工业中显示

出较大的应用潜力。

纯相Ce₂S₃颜料为暗红色, 亮度较低, 因而颜色不鲜艳, 而云母是一种片状层结构, 通过Ce₂S₃包覆云母, 可制备珠光颜料^[119,120]。此颜料具有良好的光泽和虹彩效果, 通过掺杂不同离子和调节掺杂浓度, 可以实现颜料色度调节^[121]。叶明泉课题组^[119-123]采用溶胶凝胶法结合还原法制备了稀土倍半硫化物包覆云母珠光颜料, 并在其中掺杂了La³⁺、Y³⁺、Nd³⁺等稀土金属离子。同纯相硫化铈颜料相比, 复合颜料可将热稳定性提高至550℃, 复合颜料颜色从大红至橙红色可调, 并具有柔和的珍珠光泽, 亮度明显提高。同时红度值和黄度值

都呈增大趋势, 整体色彩饱和度增大. 掺杂 Y^{3+} 时, 整体的色彩饱和度增大, 样品颜色从紫红色变为土耳其红, 颜料的热稳定性提高至 500°C . 由于 $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ 呈现绿色, 故掺杂 Nd^{3+} 时, 颜料的亮度和红度值减小, 且掺杂 Nd^{3+} 元素后所得的复合颜料随掺杂浓度增大逐渐变为紫红色.

刚玉、尖晶石等铝基化合物因其较好的耐热性能也可作为 Ce_2S_3 红色颜料的复合材料. 李月明等^[115]采用微乳液法结合还原法和煅烧处理制备了刚玉型铝基和尖晶石型铝基核壳结构 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颜料, 空气中热分解温度分别为 479.5 和 474.5°C , 其合成过程如图12(c)所示. 铝基复合颜料包含未包覆 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 和铝基包覆的核壳 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, 酸洗可以降低未包覆 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的含量, 酸洗后的颜料在 800°C 空气中仍保持红色(刚玉基颜料为鲑鱼红, 尖晶石基颜料为黄红色). 表6为近年来稀土硫化物颜料的处理方法及性质.

制约稀土硫化物颜料应用的另一大技术瓶颈是其规模化制备方法. 20世纪90年代, 法国Rhone-Poulenc公司在管式炉内, 以硫化氢或二硫化碳为硫化剂和稀土氧化物在高温下反应, 推出了以硫化铈(Ce_2S_3)为基本成分的稀土颜料, 商品名称叫做Neolor. 该公司于1995年进行了实验室规模生产, 当年年底又进行了半工业规模生产, 最初生产能力为500吨/年. 为了获得稀土硫化物颜料的环保生产工艺, 国内各单位纷纷投入研究, 张洪杰和李成宇课题组攻克了温和条件下稀土氧化物除氧加硫的科学和技术难题, 使用固相反应在非密闭环境下制备出了纯相 Ce_2S_3 , 提出了隧道窑连续化生产稀土硫化物颜料的创新方法, 并和中国科学院包头稀土研发中心合作, 完善了简便、有效、适合宏量制备的固相反应法, 于2016年在包头建立了首条稀土硫化物颜料连续化隧道窑生产线(10吨/年). 2018年, 与中科世纪科技有限责任公司合作在包头稀土高新区建成年产600吨的稀土硫化物颜料生产工厂, 目前年产3000吨稀土硫化物颜料生产基地已开工建设. 此外, 傅继澎等^[124]、李成宇等^[125]围绕稀土硫化物连续化制备和宏量放大方面解决了许多技术问题, 开发了新型稀土硫化物制备方法和自动化装置, 大大提高了稀土硫化物和稀土硫氧化物颜料制备效率, 并提高了材料化学物理稳定性、着色力、颗粒均匀度和分散性能.

稀土硫化物颜料在塑胶跑道等领域的实际应用也取得了突破, 在成功研发宏量制备稀土硫化物颜料的

基础上, 推广了稀土硫化物颜料在下游领域的应用, 于2019年7月份在长春市第二十一中学和力行学校分别建成4000和3000 m^2 红色稀土硫化物铈颜料塑胶跑道. 该操场符合GB36246-2018新国标, 与使用铁红着色的塑胶跑道相比, 稀土塑胶跑道颜色鲜艳、耐候性强、综合性价比高, 具有较强竞争力. 教育部《2016年全国教育事业统计公报》公布, 2016年我国共有中小学25.44万所, 以1/3约8.5万所学校修建稀土塑胶跑道, 那么将使用硫化铈颜料为2.1万吨. 其他如公园、住宅小区、幼儿园等也用红色塑胶跑道. 如此, 硫化铈颜料的用量将更大. 稀土硫化物颜料的应用领域也已拓展至彩笔、ABS塑料和硅胶材料等领域, 如图13所示, 稀土硫化物颜料的应用一旦打开, 用量巨大.

4.2 稀土硫化物能源材料

在能源和电力需求日益增长的今天, 超级电容器和二次电池扮演着重要的角色. 金属氧化物(如 NiO ^[126]等)、石墨是常用的超级电容器和二次电池电极材料, 相比于金属氧化物, 稀土硫化物具有更好的导电性能, 此外, 石墨负极理论容量较低(372 mA h g^{-1}), 已不能满足便携式电子设备市场日益增长的需求, 研究人员致力于开发其他高容量电极材料, 稀土硫化物因具有优异的电容参数(电位窗口、比电容、功率密度、能量密度等)受到广泛关注.

稀土硫化物 La_2S_3 、 Sm_2S_3 等已被用作超级电容器电极材料, 在水性电解液(如 KOH 和 Na_2SO_4)和非水性电解液(如 LiClO_4/PC , PC 为碳酸丙烯酯)中具有良好的储能能力^[60,61]. 2013年, Kumbhar等^[62]用SILAR制备了 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 薄膜并报道了其超级电容性能, 此后, 对于稀土硫化物作为能源材料的研究吸引了大批研究人员的目光, 近年来稀土硫化物薄膜电容器电极的电化学性能总结见表7. 制备的稀土硫化物薄膜多呈海绵状、蜂窝状、树根状等多孔结构, 这种电极材料具有大的比表面积, 有利于氧化还原反应中电解质离子在电极中的渗透^[57]. 近年来, 研究人员制备了 La_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 LaS_2 、 CeS_2 和 Yb_2S_3 等稀土硫化物薄膜及其复合材料, 并将其用于电容器.

Lokhande课题组^[60,61]用SILAR制备了 La_2S_3 薄膜, 并分别在非水性电解液($\text{LiClO}_4\text{-PC}$, PC 为碳酸亚丙酯)和水性电解液(Na_2SO_4 , KOH)中研究了 La_2S_3 薄膜的超电容性能. 采用非水性电解液 $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 时, $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ 电

表 6 近年来稀土硫化物颜料处理方法及性质

Table 6 Treatment methods and properties of rare earth sulfide pigments in recent years

编号	原料	处理方法	合成温度	热稳定性及其他	参考文献
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$	Li^+ 掺杂	900℃	450℃	[96]
2	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$	K^+ 掺杂	840℃	420℃	[90]
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+} 掺杂	900℃	—	[97]
4	$\text{CeO}_2/\text{CaCO}_3$	Ca^{2+} 掺杂	900℃	490℃	[92]
5	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+} 掺杂	900℃	—	[93]
6	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sr^{2+} 掺杂	900℃	—	[94]
7	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$	Sr^{2+} 掺杂	900℃	400℃	[89]
8	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Ba^{2+} 掺杂	900℃	440℃	[95]
9	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Ba^{2+} 掺杂 NH_4F 处理	900℃	NH_4F 处理可以提高颜料色度	[91]
10	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$	La掺杂	—	颜色由黑红变为土耳其红	[45]
11	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	Pr掺杂	900℃	470℃	[100]
12	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Eu}_2\text{O}_3$	Eu掺杂	900℃	—	[99]
13	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_3/\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺杂	730℃	410℃	[101]
14	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂	850℃	440℃	[103]
15	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ 共掺杂	850℃	440℃	[102]
16	$\text{TEOS}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	SiO_2 包覆	—	450℃	[106]
17	$\text{TEOS}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	SiO_2 包覆	—	450℃	[105]
18	$\text{TEOS}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	SiO_2 包覆	—	550℃	[108]
19	$\text{TEOS}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	SiO_2 包覆	—	550℃	[88]
20	$\text{TEOS}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	SiO_2 包覆	—	570℃	[114]
21	TEOS/CeO_2	SiO_2 包覆	800℃	—	[116]
22	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	ZrO_2 包覆	—	380℃	[107]
23	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Ce}_2\text{S}_3$	ZnO包覆	—	有效减少 H_2S 产生	[104]
24	$\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{Ce}_2\text{S}_3$	ZnO包覆	—	380℃/有效减少 H_2S 产生	[112]
25	$(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{Ca}(\text{AlSi}_2)\text{O}_8/\text{Ce}_2\text{S}_3$	无铅溶剂包覆	—	500℃	[113]
26	$\text{mica}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	云母包覆	—	550℃	[122]
27	$\text{mica}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Y^{3+} 掺杂, 云母包覆	850℃	500℃	[121]
28	$\text{mica}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺杂, 云母包覆	800~900℃	380~400℃	[119]
29	$\text{mica}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	La^{3+} 掺杂, 云母包覆	850℃	550℃	[123]
30	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	铝基	900℃	酸处理后, 800℃仍能保持红色	[115]
31	$\text{TEOS}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sr^{3+} 掺杂, SiO_2 包覆	—	氧化温度由 479℃提高至 883℃	[117]

极在5 mV s⁻¹扫描速率下具有256 F g⁻¹的高比电容和75 Wh kg⁻¹的高能量密度, 1000次循环后稳定性为85%。采用水性电解液 Na_2SO_4 和 KOH 溶液时, 最大比

电容分别为358和170 F g⁻¹, 其在水性电解液中的CV曲线如图14所示。此外, Patil等^[57]还用CBD制备了 La_2S_3 薄膜, 研究了空气中退火对 La_2S_3 薄膜结构、表

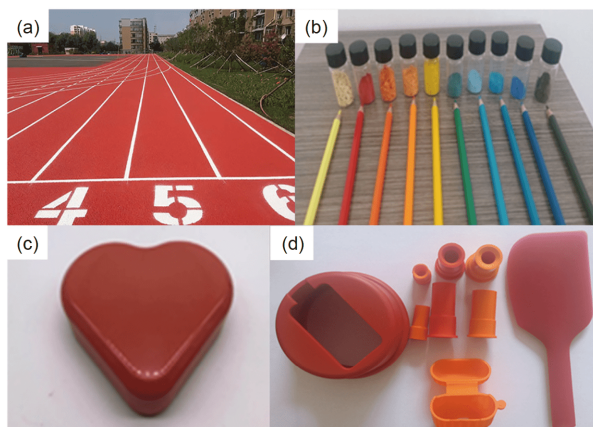


图 13 稀土硫化物的应用. (a) 塑胶跑道; (b) 彩笔; (c) ABS 塑料; (d) 硅胶材料

Figure 13 Application of rare earth sulfide pigment. (a) Plastic track; (b) colored pencils; (c) acrylonitrile butadiene styrene plastic; (d) silica gel materials (color online).

面形貌和润湿性能的影响. 100 mV s^{-1} 的扫描速率下, 退火前后的 La_2S_3 电极的的最大比电容分别为244和 294 F g^{-1} , 1000次循环后容量保持率分别为85%和89%. 通过退火可获得更高的比电容, 通过沉积制备的

La_2S_3 电极薄膜结构致密, 限制了离子渗透, 在退火后, La_2S_3 材料具有海绵状网络, 海绵表面的孔洞相互连通使离子渗透到电极表面, 从而提高 La_2S_3 电极的电化学性能. 同时, Patil等制备了柔性 $\text{La}_2\text{S}_3/\text{LiClO}_4\text{-PVA}/\text{La}_2\text{S}_3$ (PVA为聚乙烯醇)固态超级电容器件, 比电容-弯曲角曲线表明, $\text{La}_2\text{S}_3/\text{LiClO}_4\text{-PVA}/\text{La}_2\text{S}_3$ 超级电容器器件在对折的情况下仍能保持良好的电化学性质. 在 5 mV s^{-1} 的扫描速率下, 比电容为 3.3 F g^{-1} , 1000次循环后的容量保持率为73%.

Lokhande课题组^[59,62-64]分别用CBD法和SILAR法制备了纳米片状 Sm_2S_3 薄膜和多孔 Sm_2S_3 薄膜. CBD法制备的纳米片状 Sm_2S_3 薄膜中, 纳米片平均宽度为60~80 nm, 具有较大的比表面积. 纳米薄片垂直排列在衬底上, 形成巢状网, 这种巢状网为电解质离子在充放电过程中的嵌入和脱出提供了更多的活性位点和方便的通道. 薄膜表现出较好的电化学性能, 如比电容(213 F g^{-1})、能量密度(39.39 Wh kg^{-1})和功率密度(4.33 kW kg^{-1}), 且1000次循环后容量保持率为81.47%. SILAR法制备的 Sm_2S_3 薄膜表面呈蜂窝状多孔结构, 孔隙的形成可能与沉积过程中 H_2 和 H_2S 气体的逸出有关,

表 7 近年来稀土硫化物薄膜电容器电极的电化学性能比较^{a)}

Table 7 The comparative results of electrochemical properties of rare earth sulfide film electrode of recent years^{a)}

编号	电极材料	制备方法	电解液	比容量 (F g^{-1})	比能量 (Wh kg^{-1})	比功率 (kW kg^{-1})	循环性能	参考文献
1	La_2S_3	SILAR	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	256	75	12	85%	[60]
2	La_2S_3	CBD	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	244	72	6.5	85%	[57]
3	La_2S_3	CBD-空气退火	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	294	82	6.5	89%	[57]
4	La_2S_3	SILAR	1 M Na_2SO_4	358	35	1.26	78% (50 mV s^{-1})	[61]
5	La_2S_3	SILAR	1 M KOH	170	23	1.9	74% (50 mV s^{-1})	[61]
6	Sm_2S_3	SILAR	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	294	50	7.2	89%	[62]
7	Sm_2S_3	SILAR	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	294	48.9 (0.5 mA cm^{-2})	—	—	[63]
8	Sm_2S_3	CBD	1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	213	39.39*	4.33*	81.47%	[59]
9	Sm_2S_3	SILAR	1.5 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$	248	54.6*	15.6*	94% (1500th)	[64]
10	Ce_2S_3	CBD	1 M Na_2SO_4	726 (2 mV s^{-1})	36.64 (1 mA cm^{-2})	1.038 (1 mA cm^{-2})	93% (2000th)	[58]
11	CeS_2	水热法	0.1 M KOH	1030 (10 mV s^{-1})	32 (1 A g^{-1})	250 (1 A g^{-1})	—	[127]
12	$\text{CeO}_2/\text{CeS}_2$	水热法	0.1 M KOH	402 (10 mV s^{-1})	21.2 (1 A g^{-1})	303 (1 A g^{-1})	—	[127]
13	$\text{GO}/\text{La}_x\text{S}_y$	SILAR	1 M Na_2SO_4	312	—	—	94%	[65]
14	$\text{GO}/\text{Sm}_2\text{S}_3$	SILAR	1 M Na_2SO_4	360	—	—	88.14% (2000th)	[66]
15	LaS_2	水热法	1 M Na_2SO_4	121.42	—	—	—	[48]
16	Yb_2S_3	水热法	1 M Na_2SO_4	270	—	—	79.5%	[49]

a) 除另有标注外, 其余比容量均在 5 mV s^{-1} 的扫描速率下获得; 比能量和比功率均在 1 mA cm^{-2} 的电流密度下获得; 循环性能均为以 100 mV s^{-1} 的扫描速率循环1000次获得. *表示电流密度未知. La_xS_y 为 La_2S_3 和 La_3S_4 的混合相

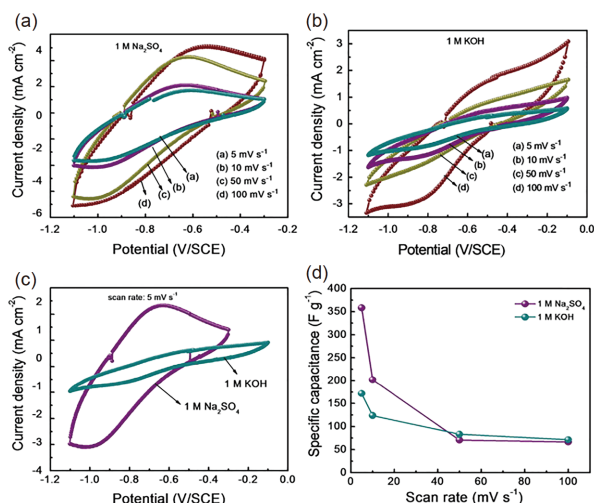


图 14 SILAR制备的 La_2S_3 电极: 在5、10、50和100 mV s^{-1} 的扫描速率下, 1 M Na_2SO_4 (a)和1 M KOH (b)电解质的CV曲线; (c) 在5 mV s^{-1} 扫描速率下的CV曲线比较; (d) 比电容与扫描速率的比较^[61] (网络版彩图)

Figure 14 La_2S_3 electrode prepared by SILAR: CV curves recorded at various scan rates of 5, 10, 50 and 100 mV s^{-1} in 1 M Na_2SO_4 (a) and 1 M KOH electrolytes (b). (c) The comparison of CVs at 5 mV s^{-1} scan rate, and (d) specific capacitance against scan rate ^[61] (color online).

孔的大小不均匀, 在1~3 μm 之间, 并且彼此相互连接, 形成网络结构, 从而为氧化还原反应离子传输提供了通道. 1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 电解液中, 最大比电容为294 F g^{-1} , 经1000次循环后电极稳定性保持在89%以上; 1.5 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 电解液中, 最大比电容为248 F g^{-1} , 1500次循环后容量保持率为94%.

Sankapal等^[58]用CBD法制备了 $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 矩形微棒, 并将其作为电极应用于电容器, 在2 mV s^{-1} 的扫描速率下, 最大比电容为726 F g^{-1} , 循环2000次后容量保持率为93%. 电荷转移电阻 $R_{\text{ct}}=2.59 \Omega$, 等效串联电阻 $R_s=14.82 \Omega$, R_{ct} 和 R_s 值较低, 表明 $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 活性电极与1 M Na_2SO_4 电解质离子之间存在可靠的界面接触, $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 电极可以作为一种很有前途的高性能超级电容器电极.

CeO_2 稳定性高, 而 CeS_2 电导率高, 故Bibi等^[127]用水热法制备了 CeS_2 和 $\text{CeO}_2/\text{CeS}_2$ 纳米复合材料. CeO_2 颗粒为立方体结构, 粒径尺寸为20~50 nm, CeS_2 颗粒呈现球形, 尺寸约为5~20 nm. 在10 mV s^{-1} 的扫描速率下, $\text{CeO}_2/\text{CeS}_2$ 纳米复合电极比电容为402 F g^{-1} , 且表现出很高的循环稳定性. 复合电极的比电容随循环次数的增加而增加, 1000次循环时比电容为700 F g^{-1} , 这

归因于两种现象: (1) CeS_2 的高电导率为电解质离子和电极材料表面之间的电子传输提供了明确的通道; (2) 在连续循环渗透电解液后, CeO_2 被活化, 为纳米复合电极提供稳定性, 促进了体相中的电荷传输.

Ghogare等^[48]用水热法合成了 $\beta\text{-LaS}_2$ 薄膜, 以 Na_2SO_4 为电解液时, 在5 mV s^{-1} 扫描速率下电容值为121.42 F g^{-1} . 同课题组Pujari等^[49]用类似方法合成了 Yb_2S_3 薄膜, 在5 mV s^{-1} 扫描速率下比电容达到270 F g^{-1} , 1000次循环后的容量保持率为79.5%. Ghogare等^[65,66]又通过SILAR法制备了氧化石墨烯/硫化铜(记为 $\text{GO}/\text{La}_x\text{S}_y$, La_xS_y 为 LaS_2 和 La_5S_7 的混相)和氧化石墨烯/硫化钐(记为 $\text{GO}/\text{Sm}_2\text{S}_3$)复合薄膜, 并将其作为电容器电极进行了研究. 在5 mV s^{-1} 扫描速率下, $\text{GO}/\text{La}_x\text{S}_y$ 和 $\text{GO}/\text{Sm}_2\text{S}_3$ 复合电极的最高比电容分别为312和360 F g^{-1} , 容量保持率分别为94% (1000次循环)和88.14% (2000次循环). GO与稀土硫化物复合极大地改善了稀土硫化物的形貌(如 Sm_2S_3 薄膜的表面形貌像裂解的泥浆, 而 $\text{GO}/\text{Sm}_2\text{S}_3$ 复合薄膜的表面形貌为多孔的纳米条状), 提高了比表面积, 且复合薄膜具有较强的亲水性(如 $\text{GO}/\text{Sm}_2\text{S}_3$ 复合薄膜的接触角为5°), 且电化学阻抗谱测试表明, 复合电极具有较低的 R_s 和 R_{ct} .

此外, 稀土硫化物还可作为锂离子电池电极材料, 但这方面研究较少, Hou等^[46]用原位硫化法合成了均相 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料, 并将其作为锂离子电池负极材料, 研究了其电化学性能. 相比于将 Ce_2S_3 与 MoS_2 单独作为锂离子电池负极材料, 复合之后的循环性能和倍率性能均有所提高. $\text{Ce}:\text{Mo}=4:1$ 时(记为C4M1), 初始放电容量为225.5 mA h g^{-1} , 库仑效率为99.1%, 可逆容量高达661.7 mA h g^{-1} , 在电流密度为100 mA g^{-1} 时, 500次循环后, 库仑效率为99.7%. Ce_2S_3 在充放电过程中表现出良好的结构稳定性, 故 MoS_2 和 Ce_2S_3 复合结构增强了充放电过程中的结构稳定性, $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料具有较高可逆容量和倍率性能, 其放电曲线和倍率性能曲线如图15(a, b)所示. 图15(c)为样品的循环性能, 结果显示, C4M1的循环性能明显好于 Ce_2S_3 和 MoS_2 ; 图15(d)为电化学阻抗谱, C4M1的电荷转移电阻明显较低, 表明C4M1粒子的电荷转移和锂离子传导增强, 与充放电曲线一致, 这可能是C4M1具有良好的循环性能和倍率性能的主要原因之一. 然而, 原位硫化法制备的 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料的颗粒均匀性并不理想, 故Hou等^[47]又采用重结晶-硫化法制备了 $\text{Ce}_2\text{S}_3/$

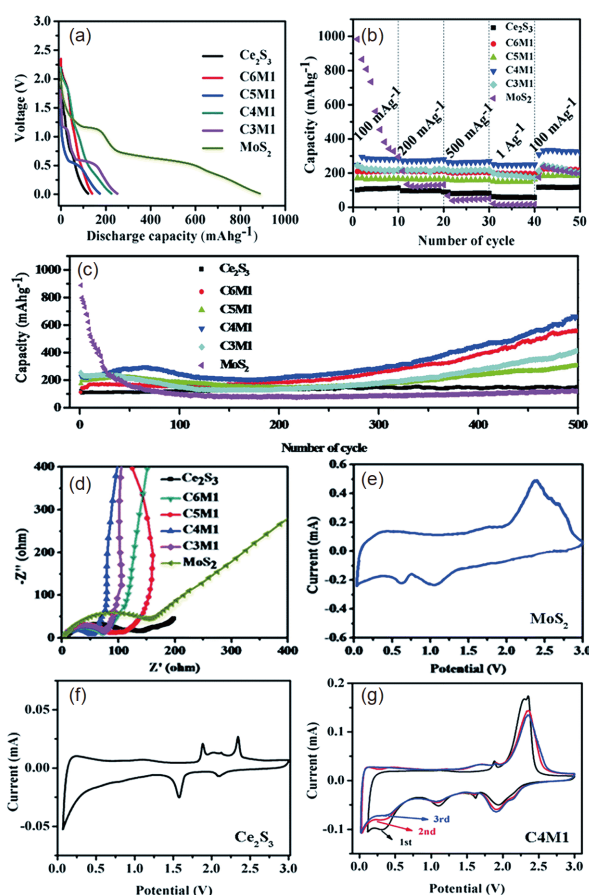


图 15 MoS_2 、 Ce_2S_3 和 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料的电化学性质. (a) 首次放电电压曲线; (b) 倍率性能曲线; (c) 循环性能曲线; (d) 电化学阻抗谱(EIS); (e~g) MoS_2 、 Ce_2S_3 和 C4M1 的CV曲线. (C6M1、C5M1、C4M1和C3M1分别指 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ 复合材料的阳离子比Ce:Mo分别为6:1, 5:1, 4:1和3:1)^[46] (网络版彩图)

Figure 15 Electrochemical properties of MoS_2 , Ce_2S_3 and $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ composite materials. (a) First discharge voltage curves; (b) rate performances curves; (c) cycling performance curves; (d) electrochemical impedance spectra (EIS); (e~g) CV curves of MoS_2 , Ce_2S_3 and the C4M1. (C6M1, C5M1, C4M1 and C3M1 refer to the cation ratio of $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ composite materials (Ce:Mo) to be 6:1, 5:1, 4:1 and 3:1 respectively) ^[46] (color online).

MoS_2 复合材料, 其颗粒均匀性和电化学性能均有明显改善.

目前, 稀土硫化物在电容器和锂离子电池电极材料方面已经进行了广泛的研究, 并且发现其有良好的应用前景, 且相比于单纯的稀土硫化物电极材料, 稀土硫化物与氧化石墨烯、过渡金属离子硫化物等材料复合而得到的复合电极, 比容量和循环稳定性等都有所提高, 未来几年或将是研究重点.

4.3 稀土硫化物光催化材料

光催化剂在有害废弃物降解、制氢和水净化等环境修复领域有着广泛的应用前景, 探索和开发高效催化剂, 仍然是重要挑战^[128]. 过渡元素硫化物在催化领域表现出优异的性能^[129], 稀土元素具有未充满电子的4f轨道和镧系收缩等特征, 用作催化剂活性组分或载体时常常表现出独特的催化性能^[130]. 稀土硫化物具有良好的热稳定性, 在可见光和红外光范围内具有良好的吸收性能, 在光催化领域具有巨大的应用潜力^[131].

EuS 带隙窄、电子-空穴复合快, 是一种具有可见光催化活性的半导体光催化材料^[128]. Adhikary等^[77]通过前驱体热分解法制备了不同形貌的纳米 EuS 、 Nd_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Tb_2S_3 、 Yb_2S_3 等稀土硫化物光催化剂. 在刚果红(CR)、罗丹明B(RhB)和亚甲基蓝(MB)三种染料的降解中, EuS 具有较高的光催化活性, 这主要归功于其稳定的二价态和较低的标准还原电位值 $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.36 \text{ V}$, 光生电子与 O_2 反应生成活性氧 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 从而将 Eu^{2+} 氧化成 Eu^{3+} , 并产生羟基自由基. 其他稀土硫化物, $\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ 还原电位值较高, 不利于活性氧($\text{O}_2^{\cdot-}$)的形成, 光催化活性较低. 不同形貌 EuS 纳米颗粒的催化效率也存在差异, 催化效率依次为球形颗粒>立方颗粒>纳米纤维, 与其比面积的依次减小相对应. 此外, EuS 光催化剂具有良好的稳定性和重复使用性, 5次循环之后, CR、RhB和MB三种染料的降解效率没有显著下降. CR、RhB和MB三种染料的光催化降解曲线分别如图16(a, c, e)所示, 降解的准一级动力学图分别如图16(b, d, f)所示.

本征 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 是一种窄带隙(BG)半导体, BG值为2.1 eV, 其导带(CB)和价带(VB)分别为-0.91和1.19 eV, CB的高负电位表明, Ce_2S_3 是一种理想的光活化材料, 因此陈士夫等^[56]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和硫代乙酰胺为原料, 采用共沉淀法合成了 Ce_2S_3 光催化剂, 在可见光照射下, Ce_2S_3 吸收光子, 表面形成电子-空穴对, 硝基苯(NB)在光催化剂表面发生光催化还原. 由于 Ce_2S_3 的CB位置位于-0.75 eV左右, 比 $E(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = -0.486 \text{ eV}$ 低, 光生电子可以将硝基苯还原为苯胺. 对于生成的空穴, 则会被空穴清除剂, 即醇类物质捕获, 阻止了电子-空穴对的复合.

一般半导体光催化剂, 如 ZnO 等, 存在可见光吸收

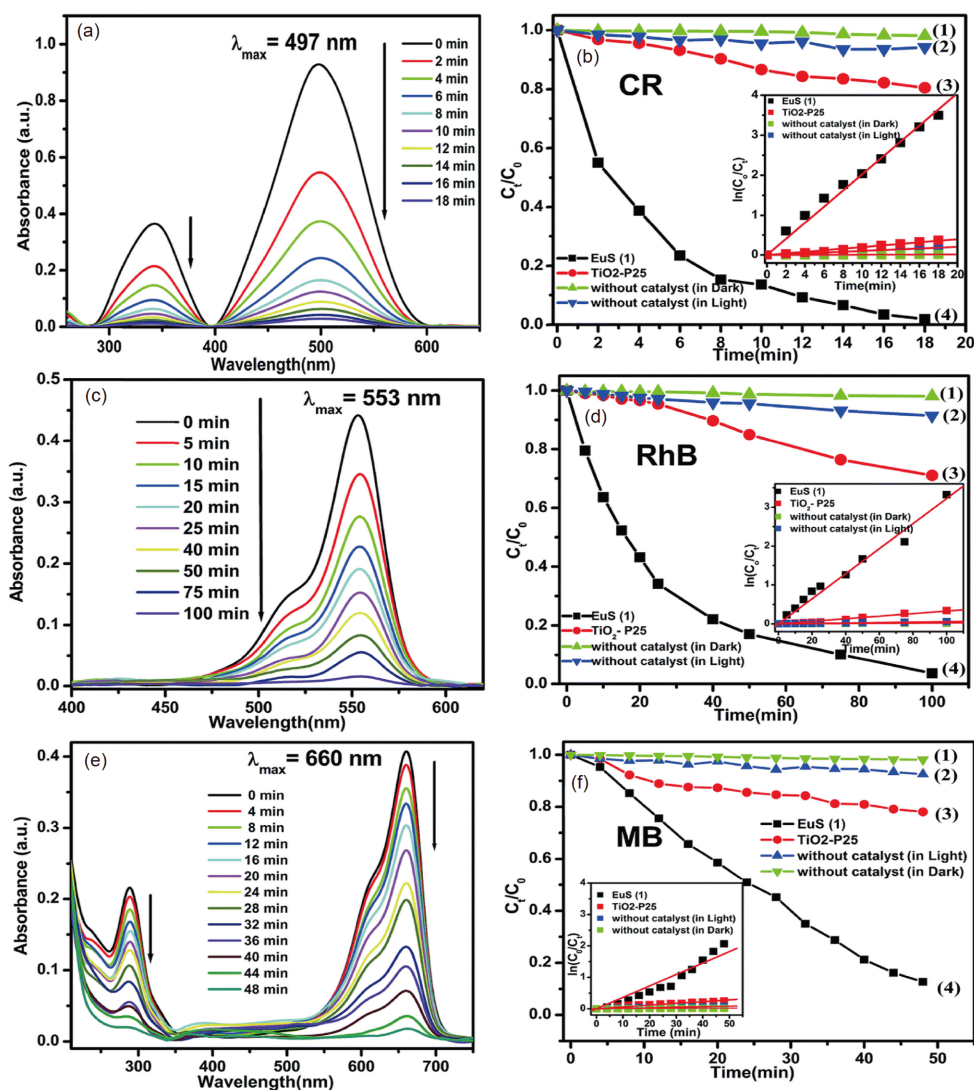


图 16 (a) CR, (c) RhB, (e) MB 的光催化降解曲线; (b) CR, (d) RhB, (f) MB 降解的准一级动力学图: (1) 黑暗下无催化剂; (2) 光照下无催化剂; (3) 光照下 TiO_2 (Digussa P25) 催化剂; (4) 光照下 EuS (1) 催化剂. 插图: 相应的动态图^[77] (网络版彩图)

Figure 16 Photocatalytic degradation profile for (a) CR, (c) RhB, (e) MB; pseudo-first order kinetics plot for (b) CR degradation, (d) RhB degradation, (f) MB degradation: (1) without catalyst in dark, (2) without catalyst in light, (3) TiO_2 (Digussa P25) in light, (4) EuS (1) in light. Inset: the corresponding kinetic plots^[77] (color online).

差, 光诱导电子空穴对(e^-h^+)复合较快和长期光催化过程中存在光腐蚀等问题^[132]. 具有两个或三个不同能级体系的核壳异质结构半导体, 可以防止光激发电子与空穴的复合^[128,129], 同时其核壳结构为诱导快速电荷分离提供较大的界面面积, 从而提高载流子收集效率. 此外, 核壳结构可以扩展可见光吸收区域, 有效提高光催化活性^[132], 故研究人员多将不同光催化剂结合在一起, 制备多元核壳异质结构材料. 陈士夫等^[129]采用共沉淀法制备了 ZnS-CuS 纳米粒子, 并用球磨法制

备了 $\text{ZnS-CuS-Ce}_2\text{S}_3$ 纳米粒子, Ce_2S_3 的导带位于 ZnS 和 CuS 的导带之间, 价带也位于 ZnS 和 CuS 的价带之间, 所以当 ZnS 、 CuS 和 Ce_2S_3 之间形成异质结时, 它们之间导带位和价带位的差异使得光激发电子-空穴发生有效的分离, 分离的载流子有更长的寿命, 可提高光催化反应过程的量子效率(即光激载流子采用带-带转移方式), 可以有效提高光催化剂的活性. $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{-ZnS-CuS}$ 光催化剂对甲基橙的光氧化效率和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 光还原效率分别为 73.6% 和 83.1%, 硝基苯还原为苯胺的还原效率

为31.3%, 远高于ZnS-CuS光催化剂. Senthilraja等^[131]采用简易的沉淀法结合超声技术制备了 $\text{Y}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合材料光催化剂, 在紫外光/太阳光下, 10.1 wt% $\text{Y}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ 在60 min内可完全降解亚甲基蓝, 其降解效率高于裸ZnO、商业化ZnO、 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 和 TiO_2 (Aldrich). Kumar等^[128,132]采用溶液生长和硫化两步制备了垂直排列的核壳ZnO-EuS纳米棒光催化剂及 Ce_2S_3 修饰的ZnO-ZnS和ZnO-ZnS- Ce_2S_3 核壳纳米棒光催化剂, Ce_2S_3 修饰的ZnO-ZnS核壳结构60 min内对亚甲基(MB)的降解率约为94.02%, 其光降解速率分别是裸ZnO、ZnO-ZnS和ZnO-ZnS- Ce_2S_3 核壳结构的2.8、1.3和2.5倍. 在光照下, ZnO-ZnS核壳结构界面处, ZnS的CB中的光生电子转移到ZnO上, 相反, 空穴从ZnO的VB向ZnS移动; 在 Ce_2S_3 纳米颗粒修饰ZnO-ZnS核壳异质结构的情况下, ZnO/ZnS和ZnS/ Ce_2S_3 两个界面能够有效地将大量的空穴分离到ZnS和 Ce_2S_3 表面, 由于MB同时与ZnS和 Ce_2S_3 接触, 并且可以接收到相对较多的光生空穴, 从而产生增强活性氧物种, 具有优越的光催化性能, 可以有效地降解染料; 而当ZnS层被 Ce_2S_3 完全覆盖形成三元核壳结构时, MB只与ZnO/ZnS/ Ce_2S_3 异质结的外壳层(Ce_2S_3)相互作用, 导致空穴供应减少, 并降低了反应物的有效生成量, 从而导致催化效率的降低(图17).

传统的粉末状光催化剂经过光催化反应后, 分离和回收难度大、成本高, 甚至会导致二次环境污染, 而将光催化剂负载于柔性导电基底上可以制备柔性光催化剂, 具有很多优势, 如易于安装在不同形状的反应器中、反应位点区域大、反应动力学快(在对流下可以显著提高催化剂上目标反应物的质量传递)以及易于回收等^[133]. 碳纤维织物优异的柔韧性和机械强度有助于构建3D分级结构, 且碳纤维优异的导电性, 可提高复合材料的电子-空穴分离效率, 并提高光催化剂的催化性能. 王平山、陆俊、童叶翔等^[133]合成了 $\text{N-WO}_3/\text{Ce}_2\text{S}_3$ 纳米管束(NBs), 并成功地将其负载于碳纤维织物上, 制备了柔性导电光催化剂, 制备过程如图18所示. 由于 N-WO_3 和 Ce_2S_3 具有较大的异质界面面积以及交织的3D碳结构, $\text{N-WO}_3/\text{Ce}_2\text{S}_3$ NBs光催化剂光吸收性能优异, 并可以促进光生电子-空穴分离. 在可见光照射下80 min即可完全降解甲醛, 碳纤维织物优异的柔韧性和机械强度赋予了 $\text{N-WO}_3/\text{Ce}_2\text{S}_3$ NBs材料优良的柔性, 在正常状态和弯曲状态下, 光催化性能几乎不受影响.

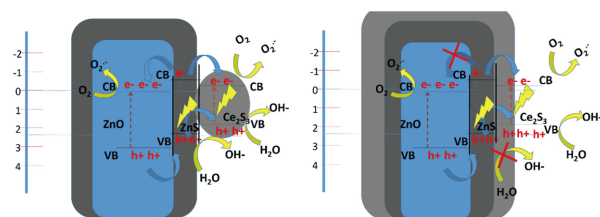


图17 ZnO-ZnS、 Ce_2S_3 修饰的ZnO-ZnS和ZnO-ZnS- Ce_2S_3 核壳纳米结构的B型能带排列和光生电荷转移过程示意图^[132] (网络版彩图)

Figure 17 Schematic illustration of type B band alignment and the photogenerated charge transfer process in ZnO-ZnS, Ce_2S_3 decorated ZnO-ZnS and ZnO-ZnS- Ce_2S_3 core-shell nanostructures ^[132] (color online).

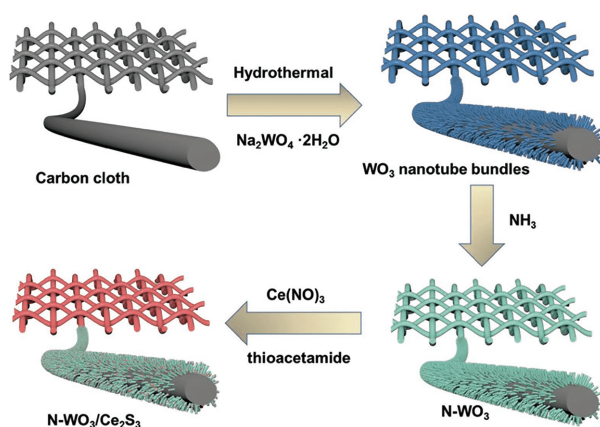


图18 柔性CT纤维上 $\text{N-WO}_3/\text{Ce}_2\text{S}_3$ NBs的形成过程图^[133] (网络版彩图)

Figure 18 Representation of the formation of $\text{N-WO}_3/\text{Ce}_2\text{S}_3$ NBs on the fibers of a flexible CT ^[133] (color online).

4.4 稀土硫化物的其他相关应用

稀土硫化物具有较高的电导率、良好的磁性和吸收边可调的特性, 所以除以上应用外, 其还在热电材料、红外反射材料、磁光材料、分析检测领域、光学材料和磁性材料等方面有很广泛的应用.

热电材料具有Seebeck和Peltier效应, 可以将废热转化为电能, 在能量转换、能源回收再利用等领域中正变得越来越重要, 在解决能源危机方面具有巨大潜力^[134,135]. 材料的热导率由电子热导率和声子热导率组成, 由于热电材料要求材料具有较高的电导率, 电子热导率的调节受到了很大程度的限制, 而稀土元素具有丰富的能级和较大的有效质量^[136], 在热电材料中起到散射声子的作用, 可以降低材料的热导率, 提高Seebeck系数. 稀土化合物中, 稀土硫化物具有电导率

高等优点, 是一种优良的热电材料. 前些年, Ohta等研究人员制备了 α - La_2S_3 , β - La_2S_3 和 ε - Lu_2S_3 , δ - $\text{YS}_{1.491}$ 等稀土硫化物, 并研究了Ti、Ca、Ba等掺杂元素, 成型工艺(如加压烧结技术), 非化学计量比等因素对材料热电性能的影响, 制备并研究了 PrGdS_3 、 NdGdS_3 及 SmEuGdS_4 等三元和四元稀土硫化物的热电性能, 如 NdGdS_3 表现为n型Seebeck系数, 电阻率较低, 而 SmEuGdS_4 表现为p型Seebeck系数, 电阻率较高. NdGdS_3 的热导率在 $0.8\sim 1.2\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$ 之间, 在950 K时获得了最高的热电优值($\text{ZT}=0.29$).

近年来, Sokolov等^[137]、Mustafaeva等^[138]、Bakovets等^[139]、Kaminskii等^[140,141]和Hirai等^[142,143]对 Gd_2S_3 、 SmS 、 EuS 和 Ce_2S_3 等稀土硫化物的电导率及热电运输特性进行了研究, 如Sokolov等^[137]制备了 Gd_2S_3 - Dy_2S_3 固溶体硫化物, 发现用镱取代钆原子会增加晶体缺陷和声子在顺磁Dy离子上的附加散射, 从而降低热导率. 在80~400 K温度范围内, 400 K时, $\text{Gd}_{0.2}\text{-Dy}_{0.8}\text{S}_{1.48}$ 的热电效率最高, 热电效率为 $0.39\times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$. Mustafaeva等^[138]研究了 GdS_x ($x=1.475\sim 2$) 在低温区(4.2~225 K)直流情况下的电导率与温度的关系, $\text{GdS}_{1.48}$ 和 $\text{GdS}_{1.475}$ 样品的电导率在低温下不表现出温度依赖性, 即在样品中发生了非激活跳跃电导, 而 GdS_2 、 $\text{GdS}_{1.4998}$ 、 $\text{GdS}_{1.488}$ 和 $\text{GdS}_{1.485}$ 的 $\log\sigma$ 与 $T^{-1/4}$ 呈线性关系, 且服从Mott定律, 呈明显的激活跳跃电导. 此外, 还估算了 GdS_x 晶体禁带内的局域态参数和跳跃电导的激活能等内容及其与组分($x=1.475\sim 2$)的关系, 结果表明, 随着 GdS_x 样品中硫浓度的降低, 费米能级附近的局域态密度从 $10^{17}\text{ eV}^{-1}\text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5.3\times 10^{18}\text{ eV}^{-1}\text{ cm}^{-3}$, 而跳跃电导的激活能从100 meV减小到18 meV. Bakovets等^[139]研究了倍半硫化物 $\text{Gd}_{3-x}\text{V}_{\text{Gd},x}\text{S}_4$ ($0<x<0.33$ K)陶瓷固溶体在300~700 K温度范围内的热容 C_p 、热扩散系数 χ_T 和晶格热导率 κ_{Lat} 等, 发现随着多晶真实结构的改变, 即 x (空位浓度 V_{Gd})降低(即成分向化学计量比3:4变化), 单位体积晶界比表面积增大, 缺陷 N_{Dc} 浓度增大, 而晶界的形变会使晶格的短程有序受到干扰, 使声子的平均自由程减小, 从而使 κ_{Lat} 显著降低(降低10%). Ohta等^[144,145]和Miyazaki等^[146]研究了 $\text{Ln}_2\text{S}_2\text{pNbS}_2$ 、 $(\text{LaS})_{1+m}\text{TS}_2$ ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Nb}$)、 $[(\text{LaS}_x)]_{1.14}\text{NbS}_2$ 等层状硫化物中晶格失配对热电性能的影响, 还研究了非化学计量比, 即 $[\text{Yb}_{2x}\text{S}_{2x}]_{\text{p}}\text{NbS}_2$ 与Seebeck系数 $S_{300\text{ K}}$ 和热导率 $\rho_{300\text{ K}}$ 之间的关系, 随着 x 的减小, $S_{300\text{ K}}$

和 $\rho_{300\text{ K}}$ 值逐渐减小, 在样品中, 当 $x=0.95$ 时, S^2/ρ 最高, 如图19所示. 根据Wiedemann-Franz定律估算, 没有Yb缺陷的样品的 $\kappa_{\text{Lat}}=0.41\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$, 而存在Yb缺陷的样品的 $\kappa_{\text{Lat}}=0.18\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$, 已经接近于报道的多元碲化物(如 Ag_9TeTe_5)的值, 即 $\text{Yb}_{2x}\text{S}_{2x}$ 中的原子缺陷和高度取向排列可以大大降低热导率. 层状硫化物中晶格失配对热电性能的影响涉及许多内容, 在此不详细叙述.

近红外辐射占太阳总辐射的50%, 而近红外辐射是热量的主要效应, 故高近红外反射材料有利于降低建筑物表面温度, 这种高近红外反射材料被称为“凉爽材料”, 通常指的是具有高近红外太阳反射率的无机颜料^[121,147]. 近红外区域的波长 $\lambda=0.75\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$, 近红外辐射对应的禁带宽度范围为0.5~1.8 eV, 而稀土硫化物 α - RE_2S_3 、 β - RE_2S_3 和 γ - RE_2S_3 的带隙分别在1.74~1.88 eV、2.55~2.74 eV及2.54~2.86 eV范围内, 是良好的近红外反射材料. 云母片和硫化铈具有较高的折光指数, 将云母和稀土硫化物复合可以获得具有更高的红外反射性能和遮盖力的复合颜料. 叶明泉等^[119,121~123]制备了一种高红外反射稀土倍半硫化物 γ - Ce_2S_3 包覆云母珠光颜料, 并研究了 La^{3+} 、 Y^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂的影响, La^{3+} 、 Y^{3+} 和 Nd^{3+} 的掺杂可以改变 γ - Ce_2S_3 的

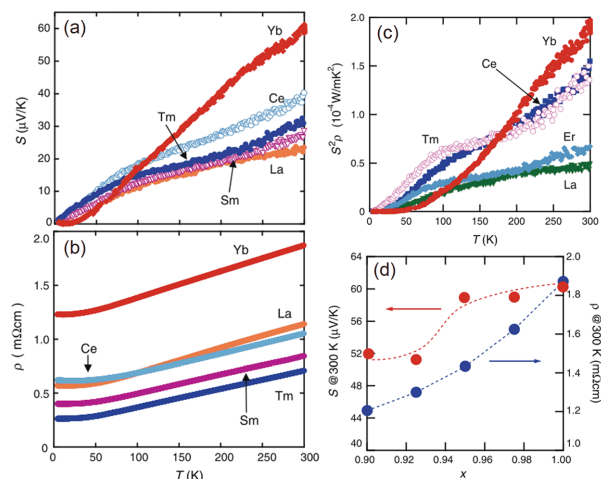


图 19 多晶 $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_{\text{p}}\text{NbS}_2$ 样品的Seebeck系数(a)和电阻率(b)与温度的关系; (c) 功率因数 S^2/ρ 随温度的变化; (d) 原子缺陷对 $[\text{Yb}_{2x}\text{S}_{2x}]_{\text{p}}\text{NbS}_2$ 样品的 $S_{300\text{ K}}$ 和 $\rho_{300\text{ K}}$ 值的影响^[146] (网络版彩图)

Figure 19 Temperature dependence of the Seebeck coefficient (a) and electrical resistivity (b) of the polycrystalline $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_{\text{p}}\text{NbS}_2$ samples; (c) temperature dependence of the power factor; (d) effect of atomic deficiency in the rock-salt-type block on the $S_{300\text{ K}}$ and $\rho_{300\text{ K}}$ values of the $[\text{Yb}_{2x}\text{S}_{2x}]_{\text{p}}\text{NbS}_2$ samples ^[146] (color online).

带隙(如Y掺杂可以将 γ - Ce_2S_3 的带隙由2.05提高至2.11 eV), 且提高了颜料的亮度, 从而可以提高近红外太阳反射率. 总之, 复合颜料具有较强的紫外屏蔽能力和比纯 Ce_2S_3 更高的近红外反射和太阳反射性能, 红外反射率最大可达95%, 可用于降温隔热领域的应用.

随着激光和光电子学等新的科学技术的出现和发展, 磁光效应越来越受到重视, EuS具有简并的4f轨道, 位于导带(Eu^{2+} 的5d轨道)和价带(S^{2-} 的3p轨道)之间, EuS的4f-5d电子跃迁和自旋组态导致了较大的光磁旋转(法拉第效应), 即电磁波的偏振面在磁场的影响下发生旋转, 使EuS成为未来磁光器件潜在活性材料^[148~152]. Nakanishi等^[148]制备了高热稳定EuS/ SiO_2 纳米玻璃复合材料, 该玻璃材料在可见光区(400~700 nm)表现出有效的磁光特性, 即法拉第旋转. 波长为580 nm时, 法拉第旋转的Verdet常数取得最大值 $1.0 \times 10^{-3} \text{ deg cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$. 由于紧密的Si-O骨架, 500℃下, 复合材料也能保持热稳定性. 具有热稳定结构的EuS- SiO_2 纳米玻璃复合材料作为高功率激光器的光隔离器具有潜在的应用前景^[148].

稀土硫化物碳纳米复合材料在电化学分析检测领域具有广泛应用, 如Rahman等^[153]将碳纳米管加入至 CeCl_3 溶液中, 在搅拌下再加入 Na_2S 溶液, 搅拌6 h后, 清洗、干燥得到了 γ - Ce_2S_3 修饰的多壁碳纳米管纳米复合材料(Ce_2S_3 -CNT NCs), 以 Ce_2S_3 -CNT NCs包覆的玻璃碳电极(GCE)为工作电极, 铂为对电极, 对尿酸等进行了检测, 研究了 Ce_2S_3 -CNT NCs在生物传感方面的潜力. 尿酸的电化学检测表明, 制备的传感器具有良好的灵敏度($1.5822 \mu\text{A nM}^{-1} \text{ m}^{-2}$)、极低的检测下限($60 \pm 0.05 \text{ nM}$)、长期稳定性和重现性.

陈生明等^[154]将L-半胱氨酸加入含有阿拉伯树胶(GA)的去离子水中, 在搅拌下加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 搅拌后水热反应24 h, 过滤、洗涤, 然后在氮气气氛下700℃煅烧2 h制备了 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}$ 电极材料, 其合成示意图及检测如图20所示. FE-SEM照片显示 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACF}$ 是由几个平均尺寸为200 nm的纳米花瓣组成的高度多孔的花状结构. 纳米花瓣的结构单元连接在一起形成多孔杂交花, 由于碳材料提高了电子传输, 以及 Ce_2S_3 和GACFs之间结合强度高, 保证了电催化还原良好的重复性和稳定性. $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}/\text{GCE}$ 具有较低的 R_{ct} 值(11 Ω), 且由于 Ce_2S_3 与GACF相互联系的网络结构, 提高了表面积, 加速了不同的电子转移能力, 因

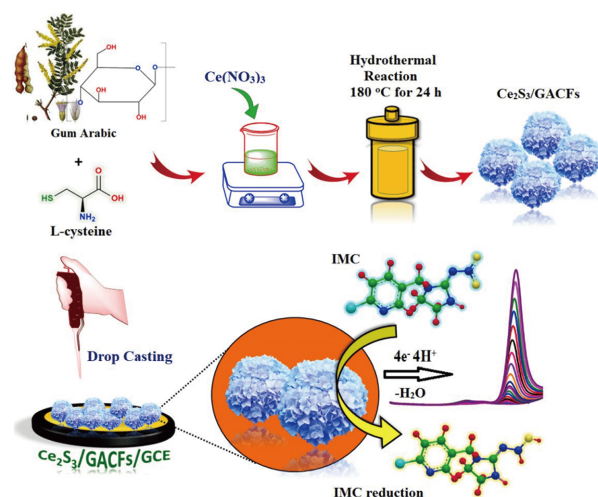


图 20 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}$ 的合成示意图及其对IMC的电化学检测^[154] (网络版彩图)

Figure 20 Schematic representation of the synthesis of $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}$ and its electrochemical detection of IMC ^[154] (color online).

此, $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}$ 结构的协同效应赋予了其对吡虫啉(IMC)还原优异的电催化活性, 因此 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}$ /玻璃碳电极(GCE)可作为高灵敏传感器, 对杀虫剂IMC检测, 检测下限达到极低的32 nM, 线性范围达到0.05–1266 μM , 灵敏度达到 $2.65 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. 为了评估 $\text{Ce}_2\text{S}_3/\text{GACFs}/\text{GCE}$ 在实际样品测试中的有效性, 陈生明等对苹果、番茄和马铃薯的IMC进行了观察, 将已知浓度的IMC注入每个样品中, 样品的加标回收率为90%~99.3%.

稀土硫化物还可用于磁性材料^[155~157]、光学材料^[23,51,52,74]等方面. 如Matsuoka等^[155]研究了Y和Gd替代对 SmPd_3S_4 和 TbPd_3S_4 磁性能的影响, 随着Y(Gd)浓度的增加, $\text{Sm}_{1-x}\text{T}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ 和 $\text{Tb}_{1-x}\text{T}_x\text{Pd}_3\text{S}_4$ (T=Y或Gd)的反铁磁(AFM)转变温度单调下降(增加). 通过Gd取代, 使 SmPd_3S_4 和 TbPd_3S_4 一阶AFM跃迁转变为二阶AFM跃迁, 意味着在富Gd化合物中, 磁相互作用对AFM跃迁的贡献超过了多极相互作用的贡献. 再如, 张烨等^[51]研究了S/La摩尔比等条件对 La_2S_3 微晶形貌和光学性能的影响, 随着摩尔比的减小, La_2S_3 微晶的光学带隙增大, 所制备的 La_2S_3 微晶在室温紫外光激发下具有紫蓝色光致发光特性.

通过理论研究, 可以为稀土硫化物的稳定性、晶格动力学、电子结构和性质等方面提供理论依据, 有利于分析其在发光、热电等行业中的应用潜力, 拓宽

其应用范围, 所以, 理论研究人员对稀土硫化物的光、电、磁等性质进行了相关研究. 前些年, 黎乐民等^[158,159]利用密度泛函理论方法(DFT)对 Eu_2S 、 EuS_2 等稀土硫化物的电子结构和化学键进行了研究. 近年来, 研究人员研究了 La_2S_3 、 Y_2S_3 、 La_3S_4 、 LaS 等稀土硫化物的能带结构、态密度、声子、光学性质和热力学性质等内容^[160~164]. 如Viennois等^[160]计算了立方对称的 $\gamma\text{-La}_3\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)化合物的结构稳定性、晶格动力学、电子和热电性质, 并且预测其在最佳p掺杂下, 在300和1273 K时, 热电优值将分别达到至少0.25和1.5, 表明硫化物 $\text{La}_{3-y}\text{S}_4$ 具有高温热电应用潜力. Mohammed等^[161]通过第一性原理计算研究了Na掺杂二元LaS的结构、组分、电子和热电性质, 结果表明LaS和 $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ 具有金属行为, 而 $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ 和 $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ 表现出半导体行为, 直接带隙分别为1.26和2.8 eV. 此外, Na掺杂后LaS的热电性能也得到了提高, 特别是在Na浓度为50%和75%的情况下, 室温热电优值约为0.75, 证明LaS是一种很有前景的热电材料.

5 总结与展望

近年来, 稀土硫化物在无机颜料、能源材料及催化材料等方面都取得了重要进展, 材料制备手段日渐丰富, 晶体结构、尺寸形貌、物相组分和复合结构的调控趋于成熟. 在无机颜料方面, 本研究团队在固相绿色清洁连续化制备和产业化上取得重要突破, 有力地推动了轻稀土高附加值利用. 在新能源材料方面, 本研究团队利用稀土硫化物晶格中大量的空位, 制备的稀土硫化物@碳复合材料展现出高容量、高倍率等电化学性能, 未来在电极和电解质材料中有潜在的应用价值. 在光催化领域, 通过与其他光催化材料复合, 稀土硫化物丰富的能带结构和良好的光吸收性能增强了光催化活性和稳定性, 在染料、重金属和硝基苯等光催化领域展现了应用潜力. 总所周知, 稀土离子在

光电磁方面具有独特性能, 稀土硫化物又具有丰富的可调控空位、缺陷和电子结构, 因此稀土硫化物在热电、磁光和光电检测等领域展现出应用前景.

同时稀土硫化物材料制备和应用仍然面临较多亟待解决的问题: (1) 稀土硫化物能级、固体缺陷结构和形貌的精准设计、制备和结构表征技术有待深入研究; (2) 稀土硫化物颜料性能和功能化方面, 复合结构壳层形貌、壳层厚度、晶面取向以及核壳界面结构的控制合成方面仍不能令人满意, 且相较于包覆前着色性能有所下降, 科研人员仍需探索稀土硫化物核壳结构制备方法和规律, 以及壳层结构对光谱性能和稳定性的协同影响规律, 实现稀土硫化物稳定性和着色性能的协同提高. 此外, 通过掺杂金属离子提高稳定性时, 掺杂离子的作用机理和规律还有待深入研究; (3) 能源材料方面, 存在比容量难以突破、循环稳定性难以保证等问题, 需要在稀土硫化物新材料开发、复合结构空间设计以及复合材料组分设计等方面进一步研究, 以增强锂离子导电性, 缓冲克服循环体积膨胀等问题变化; (4) 稀土硫化物在光催化、磁光、电化学分析检测、磁性等领域的研究不多, 工作机理研究和新材料设计开发方面未引起研究人员重视; (5) 在理论研究方面, 稀土硫化物理论计算方法和成果还未形成系统工作, 仍需进一步研究, 从而在将来能更有效地为稀土硫化物结构设计及性能提高提供理论依据; (6) 拓展原位在线跟踪材料合成以及工作机制的方法^[165~168], 为寻找更有效的材料结构、组分设计提供依据, 也是未来的研究重点; (7) 极端高温高压条件下制备、改性或精细化调控稀土硫化物晶体结构方面的研究较少, 该新兴领域的研究和突破有望拓展稀土硫化物的应用领域. 总之, 稀土硫化物结构的复杂性、稀土元素4f电子的独特性以及硫化物晶体中大量缺陷等特性给稀土硫化物带来了许多独特的性能, 同时也为其各方面研究带来很大的挑战, 完全了解和应用稀土硫化物还需进一步研究.

参考文献

- 1 Zachariasen WH. *Acta Cryst*, 1949, 2: 57–60
- 2 Eastman ED, Brewer L, Bromley LRA, Gilles PW, Lofgren NL. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 2248–2250
- 3 Kurnick SW, Merriam MF, Fitzpatrick RL. *Adv Energy Convers*, 1961, 1: 157–163
- 4 Ryan FM, Greenberg IN, Carter FL, Miller RC. *J Appl Phys*, 1962, 33: 864–868

- 5 Zhang H, Pang R, Deng R, Li C. Preparation of rare earth colorant. China Patent, ZL201110023164.2, 2012-07-04 (in Chinese) [张洪杰, 庞然, 邓瑞平, 李成宇. 稀土着色剂的制备方法. 中国专利, ZL201110023164.2, 2012-07-04]
- 6 Lu J, Lian F, Guan L, Zhang Y, Ding F. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 991–997
- 7 Li Q, Li L, Wu P, Xu N, Wang L, Li M, Dai A, Amine K, Mai L, Lu J. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901153
- 8 Roméro S, Mosset A, Trombe JC, Macaudière P. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1541–1547
- 9 Prewitt CT, Sleight AW. *Inorg Chem*, 1968, 7: 1090–1093
- 10 Schleid T, Lissner F. *J Less Common Met*, 1991, 175: 309–319
- 11 Trombe JC, Verelst M. *J Alloys Compd*, 2001, 323–324: 66–69
- 12 Range KJ, Lange KG, Drexler H. *Comments Inorg Chem*, 1984, 3: 171–188
- 13 Kanazawa M, Li L, Kuzuya T, Takeda K, Hirai S, Higo Y, Shinmei T, Irifune T, Sekine C. *J Alloys Compd*, 2018, 736: 314–321
- 14 Jayaraman A, Narayanamurti V, Bucher E, Maines RG. *Phys Rev Lett*, 1970, 25: 1430–1433
- 15 Sousanis A, Poelman D, Detavernier C, Smet PF. *Sensors*, 2019, 19: 4390
- 16 Sousanis A, Smet PF, Poelman D. *Materials*, 2017, 10: 953
- 17 Ding Y, Gu J, Zhang T, Yin AX, Yang L, Zhang YW, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3255–3264
- 18 Fábry J, Havlák L, Dušek M, Vaněk P, Drahoukoupil J, Jurek K. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2014, 70: 360–371
- 19 Feng K, Shi Y, Yin W, Wang W, Yao J, Wu Y. *Inorg Chem*, 2012, 51: 11144–11149
- 20 Feng K, Zhang X, Yin W, Shi Y, Yao J, Wu Y. *Inorg Chem*, 2014, 53: 2248–2253
- 21 Yin W, Wang W, Kang L, Lin Z, Feng K, Shi Y, Hao W, Yao J, Wu Y. *J Solid State Chem*, 2013, 202: 269–275
- 22 Zeng HY, Zhao ZY, Guo SP, Zheng FK, Guo GC, Huang JS. *J Alloys Compd*, 2012, 514: 135–140
- 23 Zhang MJ, Li BX, Liu BW, Fan YH, Li XG, Zeng HY, Guo GC. *Dalton Trans*, 2013, 42: 14223–14229
- 24 Yang L, Cai Z, Hao L, Xing Z, Dai Y, Xu X, Pan S, Duan Y, Zou J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 22518–22529
- 25 Cheng J, Zhu J, Wei X, Shen PK. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 10026–10030
- 26 Fan B, Chlique C, Merdrignac-Conanec O, Zhang X, Fan X. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 11652–11657
- 27 Hakmeh N, Chlique C, Merdrignac-Conanec O, Fan B, Chevire F, Zhang X, Fan X, Qiao X. *J Solid State Chem*, 2015, 226: 255–261
- 28 Kumar GA, Pokhrel M, Martinez A, Sardar DK. *Sci Adv Mater*, 2012, 4: 623–630
- 29 Pokhrel M, Gangadharan A, Sardar DK. *Mater Lett*, 2013, 99: 86–89
- 30 Tsuzuki T, McCormick PG. *MSF*, 1999, 315–317: 586–591
- 31 Alanko GA, Butt DP, Chartier P. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97: 2357–2359
- 32 Liu J, Jiang Y, Zhai J, Zhang C, Bian R, Liu M. A preparation method of rare earth sulfide. China Patent, ZL2014101525327, 2017-01-04 (in Chinese) [刘建钢, 姜银举, 翟纪敏, 张成, 边瑞峰, 刘明月. 一种稀土硫化物的制备方法. 中国专利, ZL2014101525327, 2017-01-04]
- 33 Quijano N, Gaona J, Ramirez S. *Ciencia Desarrollo*, 2018, 9: 95–98
- 34 Kaneko T, Yashima Y, Ahmadi E, Natsui S, Suzuki RO. *J Solid State Chem*, 2020, 285: 121268
- 35 Li L, Hirai S, Nakamura E, Yuan H. *MRS Adv*, 2016, 1: 3983–3988
- 36 Yu S, Wang D, Gao X, Su H. *J Rare Earths*, 2014, 32: 540–544
- 37 Li L, Hirai S, Yuan HB, Nakamura E. *KEM*, 2015, 655: 224–229
- 38 Li L, Hirai S, Yuan H. *J Alloys Compd*, 2015, 618: 742–749
- 39 Li L, Hirai S, Nakamura E, Yuan H. *J Alloys Compd*, 2016, 687: 413–420
- 40 Boncher WL, Rosa N, Kar S, Stoll SL. *Chem Mater*, 2014, 26: 3144–3150
- 41 Sotnikov AV, Bakovets VV, Sokolov VV, Filatova IY. *Inorg Mater*, 2014, 50: 1024–1029
- 42 Li P, Li H, Jie W. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2012, 27: 529–533
- 43 Luo X, Fu Y, Xing M, Zhang M. *Funct Mater*, 2012, 43: 2595–2598 (in Chinese) [罗昔贤, 付姚, 邢明铭, 张明. 功能材料, 2012, 43: 2595–2598]
- 44 Boncher WL, Görlich EA, Tomala K, Bitter JL, Stoll SL. *Chem Mater*, 2012, 24: 4390–4396
- 45 Yuan H, Zhang J, Yu R, Su Q. *J Rare Earths*, 2013, 31: 327–330
- 46 Hou B, Wang X, Wang J, Yao J, Zhang H, Yu W, Liu G, Dong X, Wang L. *RSC Adv*, 2017, 7: 6309–6314
- 47 Hou B, Wang X, Yao J, Zhang H, Yu W, Liu G, Dong X, Wang L, Wang J. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2017, 28: 12297–12305

- 48 Ghogare TT, Pujari RB, Lokhande AC, Lokhande CD. *Appl Phys A*, 2018, 124: 248
- 49 Pujari RB, Lokhande AC, Ghogare TT, Kale SB, Lokhande CD. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2018, 29: 14116–14121
- 50 Zhang Y, Cao L, Huang J, Zhang P, Qi H. *J Synth Cryst*, 2012, 41: 452–456 (in Chinese) [张烨, 曹丽云, 黄剑锋, 张培培, 齐慧. 人工晶体学报, 2012, 41: 452–456]
- 51 Zhang Y, Cao LY, Huang JF, Wu JP. *KEM*, 2012, 512-515: 223–226
- 52 Khajuria S, Ladol J, Sanotra S, Sheikh HN. *Appl Nanosci*, 2016, 6: 653–658
- 53 Tao X, Huang J, Pei L, Zhang Q. *Rare Metals Cemen Carbides*, 2013, 41: 21–25 (in Chinese) [陶新秀, 黄金富, 裴立宅, 张千峰. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41: 21–25]
- 54 Selishchev AV, Pavlishchuk VV. *Theor Exp Chem*, 2014, 50: 39–45
- 55 Wang J, Wang Z, Li Y, Ke D, Lin X, Han S, Ma M. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 13156–13162
- 56 Chen S, Zhang H, Fu X, Hu Y. *Appl Surf Sci*, 2013, 275: 335–341
- 57 Patil SJ, Lokhande CD. *Mater Des*, 2015, 87: 939–948
- 58 Karade SS, Agarwal A, Pandit B, Motghare RV, Pande SA, Sankapal BR. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 535: 169–175
- 59 Kumbhar VS, Lokhande AC, Gaikwad NS, Lokhande CD. *Ceram Int*, 2015, 41: 5758–5764
- 60 Patil SJ, Kumbhar VS, Patil BH, Bulakhe RN, Lokhande CD. *J Alloys Compd*, 2014, 611: 191–196
- 61 Patil SJ, Lokhande AC, Lokhande CD. *Mater Sci Semicond Proc*, 2016, 41: 132–136
- 62 Kumbhar VS, Jagadale AD, Lokhande CD. *J Power Sources*, 2013, 234: 107–110
- 63 Kumbhar VS, Jagadale AD, Gaikwad NS, Lokhande CD. *Mater Res Bull*, 2014, 56: 39–44
- 64 Kumbhar VS, Lokhande AC, Gaikwad NS, Lokhande CD. *Mater Sci Semicond Proc*, 2015, 33: 136–139
- 65 Ghogare TT, Lokhande AC, Pujari RB, Lokhande CD. *SN Appl Sci*, 2019, 1: 110
- 66 Ghogare TT, Lokhande VC, Ji T, Patil UM, Lokhande CD. *Surfs Interfaces*, 2020, 19: 100507
- 67 Hou Y. Preparation and properties of samarium sulfide optical thin films by liquid phase self-assembly method. Dissertation for Master's Degree. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2012 [侯艳超. 液相自组装法制备硫化钐光学薄膜工艺及性能研究. 硕士学位论文. 西安: 陕西科技大学, 2012]
- 68 Hou Y, Huang J, Zhou X, Cao L, Wu J. *J Synth Cryst*, 2011, 40: 926–931 (in Chinese) [侯艳超, 黄剑锋, 周璇, 曹丽云, 吴建鹏. 人工晶体学报, 2011, 40: 926–931]
- 69 Hou Y, Huang J, Zhou X, Cao L, Yin L. *Mater Lett*, 2012, 71: 7–10
- 70 Hou YC, Huang JF, Cao LY, Wu JP. *Key Eng Mater*, 2012, 512–515: 368–371
- 71 Hou YC, Huang JF, Zhou X, Li JY, Yin L. *J Alloys Compd*, 2012, 536: 119–123
- 72 Hou YC, Huang JF, Cao LY, Li JY, Yanagisawa K. *Mater Res Innov*, 2013, 18: 1–7
- 73 Cwik S, Beer SMJ, Schmidt M, Gerhardt NC, de los Arcos T, Rogalla D, Weßing J, Giner I, Hofmann M, Grundmeier G, Wieck AD, Devi A. *Dalton Trans*, 2019, 48: 2926–2938
- 74 Marin CM, Wang L, Brewer JR, Mei WN, Cheung CL. *J Alloys Compd*, 2013, 563: 293–299
- 75 Bagde GD, Londhe CT, Bagde AG. *Key Eng Mater*, 2016, 705: 283–288
- 76 Luo X, Ma L, Xing M, Fu Y, Sun M, Tao P. *J Rare Earths*, 2012, 30: 802–806
- 77 Ghosh AB, Saha N, Sarkar A, Srivastava DN, Paul P, Adhikary B. *RSC Adv*, 2015, 5: 102818
- 78 Larionov SV, Bryleva YA. *Russ J Coord Chem*, 2016, 42: 293–310
- 79 Wang J, Dong X, Liu G, Yu W. Network nanostructured rare earth sulfide and its preparation method. China Patent, ZL2010101093734, 2012-02-18 [王进贤, 董相廷, 刘桂霞, 于文生. 网状纳米结构稀土硫化物及其制备方法. 中国专利, ZL2010101093734, 2012-02-18]
- 80 Gao P. Preparation and characterization of rare earth sulfide low dimensional nanomaterials by electrospinning. Dissertation for Master's Degree. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012 (in Chinese) [高萍. 静电纺丝技术制备稀土硫化物低维纳米材料与表征. 硕士学位论文. 长春: 长春理工大学, 2012]
- 81 Jose S, Joshy D, Narendranath SB, Periyat P. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 194: 7–27
- 82 Peng S, Gao Y, Wu J, Lei B. *China Ceram*, 2018, 54: 38–47 (in Chinese) [彭珊, 高云, 吴建青, 雷丙龙. 中国陶瓷, 2018, 54: 38–47]
- 83 Dolić SD, Jovanović DJ, Štrbac D, Far LD, Dramićanin MD. *Ceramics Int*, 2018, 44: 22731–22737
- 84 Jose S, Narendranath SB, Joshy D, Sajith NV, Prathapachandra Kurup MR, Periyat P. *Mater Lett*, 2018, 233: 82–85

- 85 Raj AKV, Rao PP, Sreena TS, Thara TRA. *Dyes Pigments*, 2019, 160: 177–187
- 86 Maestro P, Huguenin D. *J Alloys Compd*, 1995, 225: 520–528
- 87 Wang D, Zhao Y, Yu S. *J Rare Earths*, 2017, 35: 1042–1046
- 88 Liu SG, Li YM, Wang ZM, Shen ZY, Xie ZX. *Appl Surf Sci*, 2016, 387: 1147–1153
- 89 Li YM, Liu Q, Song FS, Wang ZM, Shen SY, Le SW. *Appl Phys A*, 2019, 125: 277
- 90 Li X, Li Y, Song F, Wang Z, Hong Y, Li Z. *J Rare Earths*, 2019, 38: 776–783
- 91 Li X, Li Y, Li Z, Wang Z, Hong Y, Song F. *J Coat Technol Res*, 2020, 17: 541–552
- 92 Li X, Li Y, Song F, Wang Z. *Chin J Rare Metals*, 2019, 43: 638–644 (in Chinese) [李新, 李月明, 宋福生, 王竹梅. 稀有金属, 2019, 43: 638–644]
- 93 Wang Z, Ma Z, Li Y, Gao Y, Song F, Shen Z, Li Z. *Chin J Appl Chem*, 2019, 36: 683–689 (in Chinese) [王竹梅, 马振国, 李月明, 高铁群, 宋福生, 沈宗洋, 李志科. 应用化学, 2019, 36: 683–689]
- 94 Liu Q, Li Y, Li Z, Wang Z, Shen Z, Hong Y. *China Ceram*, 2019, 55: 58–62 (in Chinese) [刘琪, 李月明, 李志科, 王竹梅, 沈宗洋, 洪燕. 中国陶瓷, 2019, 55: 58]
- 95 Li X, Li YM, Wang ZM, Hong Y, Li ZK. *Appl Phys A*, 2019, 125: 518
- 96 Song F, Li Y, Yu Y, Shen Z, Wang Z, Li X. *J Solid State Chem*, 2020, 282: 121110
- 97 Urones-Garrote E, Ávila-Brandé D, Varadé-López R, Fernández-Martínez F, Otero-Díaz LC. *Solid State Sci*, 2012, 14: 897–902
- 98 Urones-Garrote E, Martínez FF, Landa-Cánovas AR, Otero-Díaz LC. *J Alloys Compd*, 2006, 418: 86–89
- 99 Wang Z, Ma Z, Li Y, Gao Y, Song F, Shen Z, Li Z. *Chem Bull*, 2019, 82: 441–445 (in Chinese) [王竹梅, 马振国, 李月明, 高铁群, 宋福生, 沈宗洋, 李志科. 化学通报, 2019, 82: 441–445]
- 100 Gao YQ, Li YM, Wang ZM, Shen ZY, Xie ZX. *Appl Phys A*, 2018, 124: 151
- 101 Li Y, Liu Q, Song F, Wang Z, Shen Z, Hong Y. *J Rare Earths*, 2020, 38: 213–218
- 102 Li X, Li Y, Li Z, Wang Z, Hong Y, Song F. *Mater Ceram/Ceram Mater*, 2019, 71: 378–388
- 103 Li Y, Li X, Li Z, Wang Z, Hong Y, Song F. *Solid State Sci*, 2020, 106: 106332
- 104 Mao WX, Zhang W, Chi ZX, Lu RW, Cao AM, Wan LJ. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2176–2180
- 105 Li Y, Liu S, Wang Z, Shen Z, Xie Z, Liao R. A preparation method and product of SiO₂ coated cerium sulfide red pigment. China Patent, ZL2015103189607, 2017-12-08 (in Chinese) [李月明, 刘顺国, 王竹梅, 沈宗洋, 谢志翔, 廖润华. 一种二氧化硅包覆型硫化铈红色颜料的制备方法及其制得的产品. 中国专利, ZL2015103189607, 2017-12-08]
- 106 Chen G, Zhu Z, Liu H, Wu Y, Zhu C. *J Rare Earths*, 2013, 31: 891–896
- 107 Gao YQ, Li YM, Wang ZM, Shen ZY, Xie ZX. *Key Eng Mater*, 2018, 768: 172–178
- 108 Zhang Y, Li Y, Xie Z, Shen Z, Wang Z. *China Ceram*, 2015, 51: 68–72 (in Chinese) [章彧, 李月明, 谢志翔, 沈宗洋, 王竹梅. 中国陶瓷, 2015, 51: 68–72]
- 109 Yao KX, Zeng HC. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13301–13308
- 110 Goclón J, Meyer B. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 8373–8382
- 111 Wagh MS, Patil LA, Seth T, Amalnerkar DP. *Mater Chem Phys*, 2004, 84: 228–233
- 112 Chen Z, Li Y, Wang Z, Shen Z, Xie Z, Gao Y, Ma Z. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46: 413–419 (in Chinese) [陈镇华, 李月明, 王竹梅, 沈宗洋, 谢志翔, 高铁群, 马振国. 硅酸盐学报, 2018, 46: 413–419]
- 113 Zhu Z, Dou L, Liu H, Deng L, Qi X. *J Funct Mater*, 2015, 46: 22128–22132 (in Chinese) [朱振峰, 豆立娜, 刘辉, 邓璐, 戚学慧. 功能材料, 2015, 46: 22128–22132]
- 114 Li YM, Liu SG, Song FS, Wang ZM, Shen ZY, Xie ZX. *Surf Coatings Tech*, 2018, 345: 70–75
- 115 Li Y, Gao Y, Wang Z, Shen Z, Hong Y, Song F. *J Alloys Compd*, 2020, 812: 152100
- 116 Yu S, Wang D, Liu Y, Li Z, Zhang X, Yang X, Wang Y, Wang X, Su H. *RSC Adv*, 2014, 4: 23653–23657
- 117 Li Y, Le S, Wang Z, Hong Y, Li K, Pu Q. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 145266
- 118 Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62–69
- 119 Ye M, Zhang S, Han A, Chen X, Zang Y, Yang R, Chen S. A doped high infrared reflection rare earth sesquisulfide γ -Ce₂S₃ coated mica pearlescent pigment and its preparation method. China Patent, ZL2016103537794, 2018-04-03 (in Chinese) [叶明泉, 张树婷, 韩爱军, 陈昕, 臧垚, 杨瑞, 陈顺禄. 一种掺杂型高红外反射稀土倍半硫化物 γ -Ce₂S₃包覆云母珠光颜料及其制备方法. 中国专利, ZL2016103537794, 2018-

04-03]

- 120 Zhang S. Preparation and spectral properties of rare earth sulphide coated mica pearlescent pigments. Dissertation for Master's Degree. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017 (in Chinese) [张树婷. 稀土硫化物包覆云母珠光颜料的制备及光谱性能研究. 硕士学位论文. 南京: 南京理工大学, 2017]
- 121 Zhang S, Ye M, Chen S, Han A, Zang Y. *Ceram Int*, 2016, 42: 16023–16030
- 122 Ye M, Zhang S, Han A, Chen X, Zang Y, Yang R, Wang S. A high infrared reflection rare earth sesquisulfide γ - Ce_2S_3 coated mica pearlescent pigment and its preparation method. China Patent, ZL2016103537807, 2016–05-25 [叶明泉, 张树婷, 韩爱军, 陈昕, 臧垚, 杨瑞, 王莎莎. 种高红外反射稀土倍半硫化物 γ - Ce_2S_3 包覆云母珠光颜料及其制备方法. 中国专利, ZL2016103537807, 2016-05-25]
- 123 Guo J, Ye M, Han A, Liao J, Chen C. *Appl Phys A*, 2020, 126: 450
- 124 Fu J, Dong W, Li C, Wang B, Chi J, Zhang H, Jiang W. Automatic equipment for after treatment of colorant. China Patent, ZL201821432619X, 2019-05-21 (in Chinese) [傅继澎, 董伟, 李成宇, 王滨, 池建义, 张洪杰, 姜伟. 着色剂后处理自动化设备. 中国专利, ZL201821432619X, 2019-05-21]
- 125 Li C, Fu J, Dong W, Tian L, Pang R, Chi J, Dong K, Wang B, Zhang H, Wei G. Treatment device of rare earth sulfide raw material. China Patent, ZL2018202489995, 2019-01-01 (in Chinese) [李成宇, 傅继澎, 董伟, 田磊, 庞然, 池建义, 董开强, 王滨, 张洪杰, 魏国华. 稀土硫化物原料的处理装置. 中国专利, ZL2018202489995, 2019-01-01]
- 126 Yan X, Tong X, Wang J, Gong C, Zhang M, Liang L. *J Alloys Compd*, 2014, 593: 184–189
- 127 Bibi N, Xia Y, Ahmed S, Zhu Y, Zhang S, Iqbal A. *Ceram Int*, 2018, 44: 22262–22270
- 128 Ranjith KS, Kumar DR, Kumar RTR. Facile construction of vertically aligned EuS-ZnO hybrid core shell nanorod arrays for visible light driven photocatalytic properties. AIP Publishing LLC, 2015, 1665: 050059
- 129 Chen S, Ji M, Yang Y. *J Nanosci Nanotech*, 2012, 12: 4898–4904
- 130 Zhan W, Guo Y, Gong X, Guo Y, Wang Y, Lu G. *Chin J Catal*, 2014, 35: 1238–1250
- 131 Senthilraja A, Krishnakumar B, Nawabjan SA, Sobral AJFN, Subash B, Swaminathan M, Shanthi M. *J Water Process Eng*, 2016, 12: 32–40
- 132 Ranjith KS, Saravanan P, Vinod VTP, Filip J, Černík M, Rajendra Kumar RT. *Catal Today*, 2016, 278: 271–279
- 133 Huang Y, Guo Z, Liu H, Zhang S, Wang P, Lu J, Tong Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903490
- 134 Song S, Fu J, Li X, Gao W, Zhang H. *Chem Eur J*, 2013, 19: 2889–2894
- 135 Fu J, Song S, Zhang X, Cao F, Zhou L, Li X, Zhang H. *CrystEngComm*, 2012, 14: 2159–2165
- 136 Fu J, Yang X, Zhang S, Gao Y, Gao X, Li Y. *Chin J Appl Chem*, 2012, 29: 1096–1098 (in Chinese) [傅继澎, 杨秀云, 张珊珊, 高莹, 高秀霞, 李云辉. 应用化学, 2012, 29: 1096–1098]
- 137 Sokolov VV, Bakovetz VV, Luguev SM, Lugeva NV. *AMPC*, 2012, 02: 25–27
- 138 Mustafaeva SN, Asadov SM. *Semiconductors*, 2016, 50: 1137–1140
- 139 Bakovets VV, Sotnikov AV, Agazhanov AS, Stankus SV, Korotaev EV, Pishchur DP, Shkatulov AI. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101: 4773–4782
- 140 Kaminskii VV, Hirai S, Kuzuya T, Solov'ev SM, Stepanov NN, Sharenkova NV. *Semiconductors*, 2013, 47: 1298–1300
- 141 Kaminskii VV, Stepanov NN, Kazanin MM, Molodykh AA, Solov'ev SM. *Phys Solid State*, 2013, 55: 1074–1077
- 142 Li L, Hirai S, Tasaki Y. *J Rare Earths*, 2016, 34: 1042–1047
- 143 Zalesky VG, Kaminski VV, Hirai S, Kubota Y, Sharenkova NV. *Semiconductors*, 2018, 52: 411–413
- 144 Jood P, Ohta M, Lebedev OI, Berthebaud D. *Chem Mater*, 2015, 27: 7719–7728
- 145 Jood P, Ohta M, Nishiate H, Yamamoto A, Lebedev OI, Berthebaud D, Suekuni K, Kunii M. *Chem Mater*, 2014, 26: 2684–2692
- 146 Miyazaki Y, Ogawa H, Nakajo T, Kikuchii Y, Hayashi K. *J Elec Materi*, 2013, 42: 1335–1339
- 147 Li YQ, Mei SG, Byon YJ, Wang JL, Zhang GL. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 318–321
- 148 Nakanishi T, Maeda M, Kawashima A, Kamiya S, Fushimi K, Fujita K, Tanaka K, Hasegawa Y. *J Alloys Compd*, 2013, 562: 123–127
- 149 Kataoka T, Tsukahara Y, Hasegawa Y, Wada Y. *Chem Commun*, 2005, 48: 6038–6040
- 150 Tanaka A, Kamikubo H, Kataoka M, Hasegawa Y, Kawai T. *Langmuir*, 2011, 27: 104–108
- 151 Pappas SD, Pouloupoulos P, Lewitz B, Straub A, Goschew A, Kapaklis V, Wilhelm F, Rogalev A, Fumagalli P. *Sci Rep*, 2013, 3: 1333
- 152 Pouloupoulos P, Goschew A, Kapaklis V, Wolff M, Delimitis A, Wilhelm F, Rogalev A, Pappas SD, Straub A, Fumagalli P. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 112411
- 153 Rahman MM, Ahmed J, Asiri AM. *RSC Adv*, 2017, 7: 14649–14659

- 154 Mutharani B, Keerthi M, Chen SM, Ranganathan P, Chen TW, Lee SY, Chang WH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 4980–4988
- 155 Matsuoka E, Inoue Y, Kumauchi K, Sugawara H, Sakurai T, Ohta H, Onodera H. *J Phys Soc Jpn*, 2012, 81: SB038
- 156 Iizuka R, Numakura R, Michimura S, Katano S, Kosaka M. *Phys B-Condensed Matter*, 2018, 536: 314–316
- 157 Michimura S, Nishikawa U, Shimizu A, Kosaka M, Numakura R, Iizuka R, Katano S. *Phys B-Condensed Matter*, 2018, 536: 1–5
- 158 Liu W, Lin X, Li L. *Acta Sci Nat Univ Pekin*, 1998, 34: 435–441 (in Chinese) [刘文剑, 林宪杰, 黎乐民. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34: 435–441]
- 159 Hai-Gang L, Le-Min L. *Acta Physico-Chim Sin*, 1998, 14: 413–418 (in Chinese) [吕海港, 黎乐民. 物理化学学报, 1998, 14: 413–418]
- 160 Viennois R, Niedziolka K, Jund P. *Phys Rev B*, 2013, 88: 174302
- 161 Si Mohammed DE, Seddik T, Batouche M, Merabiha O, Zanoun A. *J Appl Phys*, 2018, 123: 095106
- 162 Zhang X, Gui W, Wu Q, Zeng Q. *J Rare Earths*, 2017, 35: 271–279
- 163 Wu Q. Calculation of physical properties of rare earth sulphides based on first principles. Dissertation for Master's Degree. Xi'an: Xidian University, 2015 (in Chinese) [吴茜. 基于第一性原理计算稀土硫化物物理性质的研究. 硕士学位论文. 西安: 西安电子科技大学, 2015]
- 164 Wang L, Marin CM, Mei WN, Li Cheung C. *AIMS Mater Sci*, 2015, 2: 97–105
- 165 Shi Y, Tang M. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, 36: 1905004 (in Chinese) [史永超, 唐明学. 物理化学学报, 2020, 36: 1905004]
- 166 Chien PH, Feng X, Tang M, Rosenberg JT, O'Neill S, Zheng J, Grant SC, Hu YY. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 1990–1998
- 167 Tang M, Dalzini A, Li X, Feng X, Chien PH, Song L, Hu YY. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4009–4016
- 168 Tang M, Sarou-Kanian V, Melin P, Leriche JB, Ménétrier M, Tarascon JM, Deschamps M, Salager E. *Nat Commun*, 2016, 7: 13284

Preparation and application of rare earth sulfides

Chenjie Lou¹, Jipeng Fu^{1*}, Mingxue Tang^{1*}, Chengyu Li², Hongjie Zhang²

¹ Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100094, China

² Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding authors (email: jipeng.fu@hpstar.ac.cn; mingxue.tang@hpstar.ac.cn)

Abstract: Rare earth sulfides are a new type of functional materials with complex crystal structures, which show unique optical, electrical and magnetic properties. They are widely used in many fields, such as non-toxic pigments and energy storage, and have perspective application in photocatalytic, thermoelectric power generation, permanent magnet and other fields. Based on our group's work in these fields, this review systematically summarizes the research progress and milestone on synthetic methodology, crystal structure modification and composite construction of rare earth sulfide in recent years. The performance enhancement strategies of rare earth sulfide in inorganic pigment, energy storage and photocatalysis are comprehensively sorted out. The structure-activity relationship of rare-earth sulfide is discussed and their positive prospects are proposed. Finally, this review summarizes the existing problems in current research and puts forward the prospects for its research direction.

Keywords: rare earth sulfides, preparation methods, crystal structure modification, properties, structure-activity relationship, application

doi: 10.1360/SSC-2020-0219