



自然科学基金项目进展专栏

评述

稀土材料专刊

稀土硫化物的研究进展

邓瑞平, 宋术岩, 庞然, 李成宇, 张洪杰*

中国科学院长春应用化学研究所; 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: hongjie@ciac.jl.cn

收稿日期: 2012-07-09; 接受日期: 2012-07-30

doi: 10.1360/032012-374

摘要 稀土硫化物是一类结构复杂、性能丰富、应用广泛的功能材料, 在无机颜料、热电材料、光学材料及磁性材料等领域有着独特的优势和广阔的应用前景, 是近些年来国际上的研究热点之一. 本文总结了稀土硫化物的制备方法及其应用研究进展, 对稀土硫化物制备的一些常见方法进行了总结和评述, 对稀土硫化物的应用研究进行了总结, 重点介绍了 γ -稀土倍半硫化物的结构、性能特点以及相应的应用, 尤其是它在环保颜料、高温热电材料以及纳米材料等领域中应用; 此外, 本文对稀土硫化物研究中还存在的一些问题进行了评述, 并对未来的相关研究进行了展望.

关键词稀土硫化物
制备
应用

1 引言

稀土硫化物是一类具有丰富光、电、磁等特性的重要功能材料, 广泛应用于无机颜料、热电材料、光学材料等诸多领域. 稀土硫化物的研究具有悠久的历史, 早在20世纪中期就有相关的研究报道^[1], 随着研究工作不断深入和拓展, 稀土硫化物的独特性能和潜在应用不断被发掘, 相应的理论和应用研究不断发展, 近些年已成为一个国际研究热点. 本文将围绕稀土硫化物的制备以及性能研究, 介绍近些年来该领域的研究进展, 并对未来发展进行展望.

2 稀土硫化物简介

稀土硫化物是一个庞大的材料家族, 其组成、结构非常复杂. 一般而言, 稀土硫化物主要指由稀土元素和硫元素构成的化合物, 此外, 以此为基质, 进行不同功能掺杂所得的材料也可以归为此类材料, 所以稀土硫化物有二元、三元及多元之分.

二元稀土硫化物: 二元稀土硫化物由稀土和硫

两种元素组成, 可以表示为 Ln_xS_y (Ln 代表稀土元素, 下同), 由于稀土最多可以提供4个价电子, 所以可以形成 LnS , Ln_2S_3 , Ln_5S_7 , Ln_3S_4 以及 LnS_2 等多种形式的二元稀土硫化物.

三元及多元稀土硫化物: 在二元稀土硫化物的基础上进行化学掺杂等处理, 可以将其他元素引入稀土硫化物中, 构成三元或多元稀土硫化物, 其结构式可以表示为 $\text{Ln}_x\text{A}_y\text{S}_z$ 或 $\text{Ln}_x\text{A}_y\text{B}_z\text{S}_w$ 等.

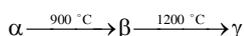
组成和结构的多样性以及4f电子的特殊性赋予稀土硫化物一系列优良的性能, 比如丰富、明快的颜色及良好着色性能、良好的半导体特性、优良的光学及磁学性能及良好的耐热性等, 这些特性使得稀土硫化物在诸多领域具有良好的应用前景, 比如无机颜料、热电材料、光学材料等. 表1是一些稀土硫化物的部分物理化学参数^[2].

在稀土硫化物的研究中, 研究最多、最深入, 应用最广泛的是稀土倍半硫化物. 稀土倍半硫化物一般表示为 Ln_2S_3 , 它是一类宽带隙半导体材料, 带隙可以通过掺杂等方式调控, 在可见和紫外光区有良好的吸收, 而对近红外光有良好的透过率, 此外, 它

的熔点高、硬度大, 对高温熔盐具有良好的稳定性等, 这使得稀土倍半硫化物在颜料、热电材料、近红外窗口材料以及高温模具材料等领域有良好的应用前景, 因而成为稀土硫化物研究中最重要内容。

Ln_2S_3 材料微观结构复杂, 同种组成的材料也存在不同的相态结构, 比如, 轻稀土 Ln_2S_3 存在三种不同的晶态结构, 即 α 、 β 及 γ 三种微观相, 重稀土 Ln_2S_3 则有 δ 、 ε 、 τ 等多种晶相结构^[3, 4], 图 1 是稀土硫倍半硫化物的组成和晶型关系示意图^[4]。

Ln_2S_3 的相态之间可以相互转化, 比如轻稀土 Ln_2S_3 的三种相态之间转变可以通过控制温度而实现^[3~5]:



α 相是低温相, 具有 Gd_2S_3 型结构, 属于正交晶

系, Pnma 空间群, 有确切的化学计量比, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以下能稳定存在^[6]; β 相是四方晶系结构, 一般在 $900\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围稳定, β 相比较复杂, 一般认为是一种含氧硫化物^[7, 8], 其组成可以表示为 $\text{RE}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$, $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), 一般 β 相稀土硫化物都含有氧, 只有当 $\text{RE} = \text{La}$ 时存在无氧的结构, 即 $x = 0$, 这时 β 相也即确切的倍半硫化镧 La_2S_3 ; γ 相是高温相, 属立方晶系, $\bar{I}43d$ 空间群, 具有 Th_3P_4 型结构^[1, 4, 9], 组成在 Ln_2S_3 和 Ln_3S_4 之间变化, 实际的化学式可以表示为 $\text{Ln}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$), 其中“ \square ”表示稀土离子空位缺陷, 在 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 中, 稀土离子被 8 个硫原子包围, 处于正十二面体的中心位置, 而空位则随机分布于金属原子的位置^[9]。图 2 为 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的结构示意图^[9]。

表 1 部分稀土硫化物性质

名称	化学式	熔点(°C)	晶型	密度(g/cm ³)	颜色
三硫化二铈	Ce ₂ S ₃	1890±50*	立方	5.2	红
单硫化铈	CeS	2450±50	立方	5.93	黄铜黄
四硫化三铈	Ce ₃ S ₄	2050±75	立方	5.3	黑
二硫化铈	CeS ₂	-	-	-	黑褐
三硫化二镨	Dy ₂ S ₃	1480	正交	6.55	棕红
三硫化二铈	Er ₂ S ₃	1730	单斜	6.21	黄
硫化铈	EuS	-	立方	5.74	黑
三硫化二镧	La ₂ S ₃	2150	非晶	4.91	黄
二硫化镧	CeS ₂	1650	立方	4.9	棕黄
三硫化二镧	Lu ₂ S ₃	-	菱形六面体	6.26	亮灰
三硫化二钆	Nd ₂ S ₃	-	正交	5.49	绿
三硫化二镨	Pr ₂ S ₃	1795	正交	5.31	棕
三硫化二钐	Sm ₂ S ₃	1900	正交	5.84	棕黄
三硫化二铽	Yb ₂ S ₃	--	六方	6.07	黄
三硫化二铥	Dy ₂ S ₃	-	单斜	6.04	黄绿
三硫化二铈	Ho ₂ S ₃	-	单斜	6.07	黄
三硫化二钆	Gd ₂ S ₃	-	-	-	紫
三硫化二钇	Y ₂ S ₃	1600	单斜	3.86	黄
三硫化二铽	Tb ₂ S ₃	-	-	-	浅黄

*文献[122]报道为 2163±50 K

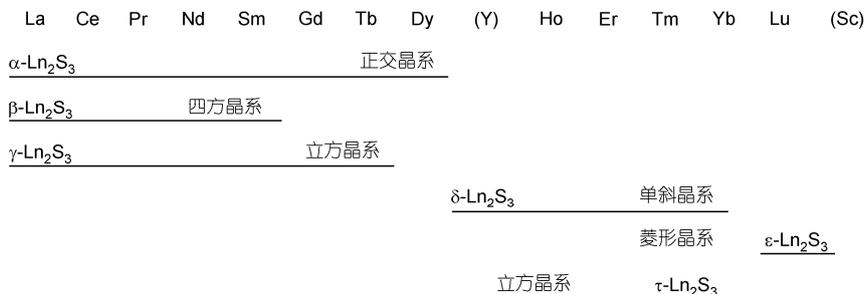


图 1 稀土倍半硫化物的晶型^[4]

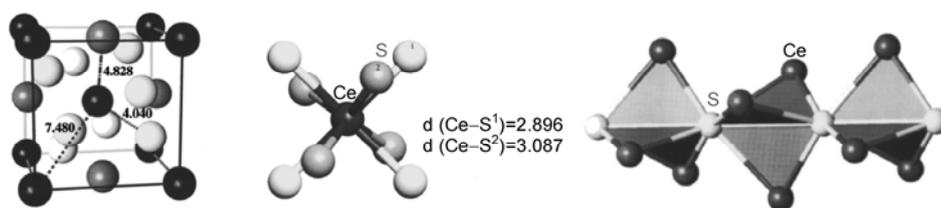


图2 γ - Ce_2S_3 的 Th_3P_4 结构示意图^[9]

γ - Ln_2S_3 是一类的非常重要半导体材料, 它的 Th_3P_4 型结构使得它存在大量空位缺陷, 可以进行不同功能的掺杂, 这些掺杂离子的引入一方面可以调节其带隙、导电性等重要性能, 另一方面可以在较低温度下稳定 γ -相稀土倍半硫化物, 降低制备要求. γ - Ln_2S_3 的组成对其性质有重要的影响, 比如电子能级结构、带隙宽度、载流子传输能力等. 电子能级结构直接影响其光吸收或反射性能, 不同的 γ - Ln_2S_3 能显示出不同的颜色, 主要就是因为不同的稀土硫化物价带 (Valence Band, VB) 和导带 (Conducting Band, CB) 位置的不同, 带隙宽度不一等原因. 研究表明, 稀土硫化物的带隙宽度与其相态结构有关^[10-12], α - Ln_2S_3 、 β - Ln_2S_3 和 γ - Ln_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, 但 β - Ce_2S_3 和 γ - Ce_2S_3 比较例外, 它们的带隙分别是 1.85 eV 和 1.90 eV, EuS 的带隙最小, 只有 1.65 eV, 而 ϵ - Lu_2S_3 的带隙最大, 达 3.75 eV^[10]. Mauricot 等^[13] 研究发现轻稀土 γ - Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 价带与 4f 电子有关, 而导带皆为 5d 轨道. 由于 La 没有 4f 电子, γ - La_2S_3 的价带为 S 原子的 3p 轨道, 其他三者的价带都是对应的 4f 轨道. γ - Ce_2S_3 的 S^{3p} - Ce^{5d} 跃迁对紫外线具有较强的吸收, 这也是 γ - Ce_2S_3 具有抗紫外辐射能力的原因^[9, 13-15]. 此外, γ - Ln_2S_3 的组成可在 Ln_3S_4 - Ln_2S_3 之间变化, 通过改变 Ln:S 比, 可以调节材料的导电性, Ln_3S_4 中 3 个 Ln^{3+} 离子提供 9 个电子, 4 个 S^{2-} 接受 8 个电子, 还剩一个自由电荷, 从而表现出类金属的导电性, 而在 Ln_2S_3 中 2 个 Ln^{3+} 离子提供 6 个电子, 3 个 S^{2-} 接受 6 个电子, 电荷中和, 成为绝缘体, 这些性质对于制备稀土硫化物电极材料和热电材料等具有重要的作用. 他们^[13] 发现纯 γ - Ln_2S_3 不导电, 而 $\text{Ce}_{3-x}\text{S}_4$ ($0 < x < 1/3$) 具有金属行为, 能通过 Ce-Ce 键进行电子传输.

除稀土倍半硫化物外, 其他组成的稀土硫化物也有许多独特的性能, 比如 CeS 是重要的高温导电

材料^[16], EuS 是重要的磁性材料^[17]等, 这些稀土硫化物在电子工业、冶金工业、理论研究等领域具有重要的作用, 也是稀土硫化物领域中重要的研究内容.

3 稀土硫化物的制备

稀土硫化物的制备是稀土硫化物研究中的一个关键技术问题. 稀土是亲氧性很强的元素, 对硫的亲合力相对较小, 相应硫化物的制备也较困难. 从软硬酸碱理论角度分析, 稀土离子 Ln^{3+} 属于硬酸, 氧离子 O^{2-} 属于硬碱, 两者亲合力强; 而硫离子 S^{2-} 属于软碱, 和 Ln^{3+} 离子亲合力较小, 因而制备稀土硫化物有一定的难度. 在稀土硫化物的研究中, 如何制备所需的材料是非常关键的问题. 根据文献报道, 稀土硫化物的制备主要有以下几种方法^[2-20]: 直接法、还原法、机械研磨法、前躯体热分解法等.

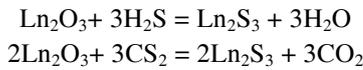
直接法. 直接法是利用稀土金属和硫单质在惰性环境下进行高温反应的制备方法^[18, 19]. 将稀土金属与硫蒸气反应, 稀土在硫蒸气中燃烧, 发出淡蓝色火焰. 其反应式为:



这种方法可以制备 La-Lu 系列稀土硫化物, 而且制备的产物纯度较高, 晶型较好, 但缺点也较为突出: 一是对原料要求较高, 反应效率较低; 二是反应条件要求较为严格, 反应处理量较小, 一般在密封的安培瓶中进行, 若反应量大时, 硫粉气化成蒸气, 体系压强增大, 容易使反应瓶炸裂; 三是有的反应时间要求较长. 王友^[20] 改进了加热方式, 使用微波法制备稀土硫化物, 同样也是使用金属单质与高纯硫粉反应. 微波法加热迅速, 受热均匀, 能耗较低, 但由于一般真空度低, 得到的产物往往不是纯相. 目前直接法只在实验室少数情况下使用.

还原法. 还原法主要是以稀土氧化物、稀土盐类为起始原料, 以 H_2S 或 CS_2 或两者混合气体作硫化剂,

在高温下进行反应制备相应的稀土硫化物^[21-24]。以氧化物作原料为例, 总反应式可表示为:



还原法一般在高温炉(如管式炉)中进行, 反应前一般需要通惰性气体将反应室中的空气置换, 然后再进行升温反应, 尾气一般用碱液等吸收, 所需的温度在 500~1300 °C 范围。图 3 为实验室常用的实验装置图^[21]。

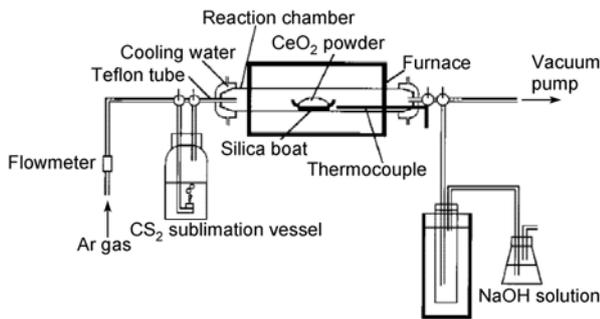
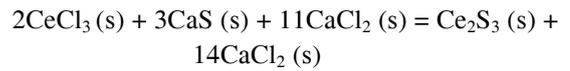
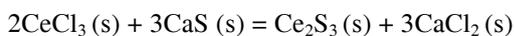


图 3 实验室制备稀土硫化物装置图^[21]

相比而言, CS₂ 是比 H₂S 更好的硫化剂, 同样与稀土氧化物反应制备硫化物, 用 CS₂ 作硫化剂的反应吉布斯自由能更低^[21, 22], 硫化能力更强, 因而相应的反应温度更低, 反应时间更短, 此外 CS₂ 毒性也比 H₂S 更低一些。需要注意的是, CS₂ 作硫化剂在高温下可能会发生少量分解^[24, 25], 生成 S 和 C, 少量 C 的引入可能会促使硫化反应的进行^[24], 但过多的 C 会附着在制备的样品上, 影响样品的颜色性能, 特别当 CS₂ 过量较多时, 分解反应发生的可能增大, 也可能更多的 C 附着在样品上, 这对于稀土硫化物颜色的调控有一定的影响。

还原法效率较高, 原料易得, 是目前制备稀土硫化物中最常用的方法。但还原法的缺点是反应为气固两相反应, 反应温度高, 处理量小, 而且硫化试剂毒性大, 易燃易爆, 对工艺要求高, 所以也限制了它的应用。

机械研磨法。机械研磨法主要是利用稀土盐和硫源试剂共混研磨, 制备相应的稀土硫化物。澳大利亚 Tsuzuki 等^[26]研究发现采用无水稀土氯化物粉末和 CaS 粉末混合后进行球磨可得到 Ln₂S₃。以制备 Ce₂S₃ 为例, 反应式可以表示为:



室温下球磨一段时间后, 洗去体系中的 CaCl₂, 可以得到稀土硫化物。这种方法可在常温下制得 γ-Ce₂S₃ 超细粉末, 但产物的杂质含量较高, 且粒径分布很不均匀。

喷雾热解法。一般而言, 喷雾热解法主要是先将稀土盐和硫源溶于水或有机溶剂中, 按一定比例混合或分别雾化, 用高压惰性气体作载体, 喷积到基片上, 然后加热基片, 获得所需的稀土硫化物薄膜^[27-29]。Bagde 等^[27]以 LaCl₃ 和 CH₃CSNH₂ 为前体, 溶解在甲醇溶液中, 利用喷雾热解法(如图 4)制备了 La₂S₃ 薄膜。制备过程中使用高纯压缩气体(5×10⁴ Nm⁻²)作为载体, 氯化镧水合盐(LaCl₃·7H₂O)和硫代乙酰胺(CH₃-CS-NH₂)溶于甲醇, 将等摩尔浓度的溶液以 LaCl₃·7H₂O: CH₃-CS-NH₂ = 2:3 的体积比共混, 然后通过喷嘴喷射到基片, 热沉积形成倍半硫化镧薄膜, 通过控制载体气流的压力以及基片的温度可以控制稀土硫化物沉积速度和成膜质量。制备的薄膜呈黄色, 并且与玻璃基片的结合力非常强。基片的温度在 373~573 K 变化, 这取决于前体的组成, 可以灵活调节, 成膜质量也与基片的温度有关。他们还系统研究了薄膜的结构、形貌、光学性质、介电、导电性及热电性质, 结果表明, La₂S₃ 薄膜的带隙为 2.5 eV, 介电性能在 100 Hz~1M Hz 之间, 电阻在 10⁴~10⁵ Ω cm 量级, 热电势测试

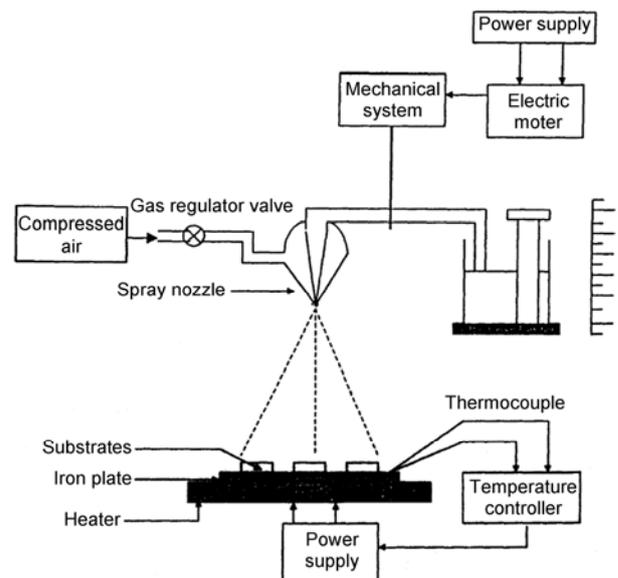


图 4 喷雾热解法制备 La₂S₃ 薄膜工艺示意图^[27]

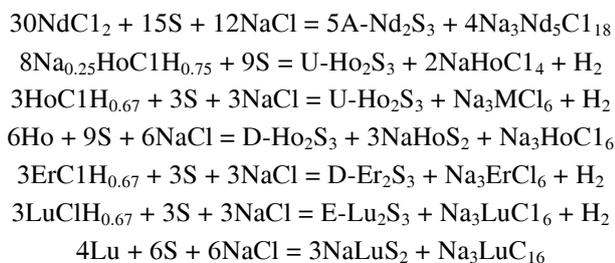
表明 La_2S_3 薄膜具有 p-型导电性. Vaughan-Forster CM 和 White WB^[28] 首先利用喷雾热解法制备小尺寸稀土氧化物, 然后用它作前体, 以 H_2S 作硫源制备了稀土硫化物. 周朕^[29] 通过喷雾热解法制备了 $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ 薄膜.

喷雾热解法常用于制备薄膜形态稀土硫化物, 但对于大规模制备还不能满足要求.

前驱体热分解法. 前驱体热分解法首先制备含 Ln-S 键的稀土含硫配合物, 然后在惰性或真空环境下通过热分解法制备相应的稀土硫化物^[30-32], 这种方法条件相对较为温和, 尤其在制备纳米硫化物方面具有良好的控制性和设计灵活性, 但缺点是制备成本相对较高, 而且处理量小, 多用于实验室制备.

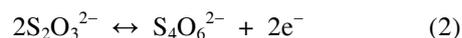
硫化硼硫化法. 硫化硼硫化法^[33-35] 以硫化硼为硫化剂, 在隔绝氧气的环境下制备稀土硫化物. Wu 等^[33-35] 通过硫化硼作硫化剂制备了一系列稀土硫化物. 这种方法优点是反应温度较低, 但缺点是硫化硼容易腐蚀反应器, 且反应物容易挥发.

低价稀土盐氧化法. Schleid 等^[36] 以稀土低价酸盐 (MCl_2) 或氯化物 (MClH_x) 为起始原料, 以 S 单质为氧化剂, 可以制备相应的稀土倍半硫化物, 若在制备过程中加入 NaCl, 则可以获得较好的单晶产物, 反应在密闭容器中加热到 850 °C 进行. 对于重稀土硫化物而言, 也存在不同的晶型或相态, 如 A-, U-, D- 和 E 型 (分别对应 α -, τ -, δ 和 ε 型) 等. 其反应式如下:



溶剂热法. 溶剂热法常用于制备纳米材料, 在稀土硫化物纳米材料的制备中也可以得到应用. Tang 等^[37] 用无水稀土盐 (LaCl_3) 和硫脲作前体, 以乙二醇为反应介质, 在 260~280 °C 下反应 10 h, 然后冷却至室温, 过滤, 沉淀物用无水乙醇清洗, 再真空干燥, 制得 $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ 纳米棒.

液相自组合法. 侯艳超等^[38] 以 SmCl_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为前体, 通过液相自组合法制备稀土硫化物, 其反应式为:



(1) 式中生成的 S 与 (2) 式中释放的电子发生反应:



反应的速率取决于 S^{2-} 的生产速率, 这可以通过改变强躯体两者的比例 $n(\text{Sm}^{3+})/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 来调节. Sm_2S_3 是 p-型半导体, 可以用作光学窗口材料和太阳能电极材料.

4 稀土硫化物的应用及其研究进展

稀土硫化物具有众多优良的特性, 使其在很多领域都能得到很好的应用, 尤其在环保颜料、热电极材料、光学材料、磁性材料以及纳米功能材料等几个领域研究最为深入, 其中稀土硫化物颜料已经有产业化产品. 以下将介绍稀土硫化物在以上所述领域的一些研究进展.

4.1 稀土硫化物颜料

着色颜料主要分有机和无机两大类. 传统的无机颜料大多含有有毒有害元素, 如铬系、铅系、镉系颜料等, 这些颜料容易释放出有害物质, 严重污染环境, 随着环保要求的不断提高, 这些传统无机颜料的使用不断受到限制, 甚至禁止使用. 如欧盟于 2006 年 7 月 1 日起开始实施的 RoHS 指令限制了铅、镉、汞、六价铬四种重金属物质的使用, 其中镉的重量百分比不得超过 0.01%, 其他有害物质不得超过 0.1%. 2010 年 1 月欧盟 REACH 法规将铬酸铅、钼铬红、铅铬黄等颜料列入 SVHC (Substances of Very High Concern, 高度关注物质) 清单, 对进入欧盟的含有此类颜料的产品进行严格审查. 传统的氧化铁系列颜料符合环保要求, 但这类颜料颜色发暗, 是一类低档颜料, 不能完全满足市场的需求, 而且氧化铁黄等在温度高于 150 °C 时容易变为铁红^[39]. 有机颜料或染料颜色鲜艳, 种类丰富, 在一些场合可以很好替代无机颜料, 但这类产品稳定性 (如耐热性、耐光性等) 普遍较差, 应用范围严重受限. 此外, 有机颜料的价格普遍较高, 远超同类无机颜料. 目前市场亟需新型的无机颜料产品. 稀土硫化物颜料因其稳定、明快、环保等特性而成为理想的替代产品^[40-50].

这方面的研究最初由欧美国家开展, 法国 Rhodia 公司 (原 Rhone-Poulenc 公司)^[40-43] 早在 20 世纪 80 年代

就制备了 Ce_2S_3 系列产品, 并陆续申请了大量专利. 他们研究发现稀土硫化物具有良好的耐热性、耐候性、良好的着色力、遮盖力及优良的颜色品相, 与基料之间反应性低, 可以取代传统的镉红、镉黄等有毒颜料, 在塑料、橡胶、涂料、油墨和纸张等领域有广泛的应用. 此后国际上众多研究机构纷纷跟进, 在制备方法、新材料设计等方面进行了广泛和深入的研究.

首先关注的是制备问题. 稀土硫化物颜料的制备大都采用还原法实现, 稀土原料主要是稀土氧化物、稀土碳酸盐、草酸盐、硝酸盐等, 硫化剂则为 H_2S 或 CS_2 或两者混合气体; 颜料产品大多集中在轻稀土倍半硫化物系列材料, 其中最具代表性的是 Ce_2S_3 系列产品, 这一方面是因为它有鲜艳的红色, 可以取代传统的镉红等颜料, 另一方面是因为铈基系列产品价格相对低廉, 在产业化方面具有成本优势, 而重稀土原料价格相对昂贵, 在颜料领域优势不是很明显. 在轻稀土硫化物颜料中, $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 系列材料又是研究重点.

稀土硫化物的相态对于材料的颜色品相等有重要的影响. 研究表明 γ -稀土硫化物颜色品相最好, 稳定性和着色能力等也比较优越, 所以 γ -相稀土倍半硫化物成为稀土硫化物颜料的最佳选择^[48, 50]. 但 γ 相是高温相, 制备难度较大, 直接还原反应需在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才能获得, 所以如何在低温下制备 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 成为一个关键问题.

掺杂是制备 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 重要方法和有效途径. 研究人员发现, $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 是一种带有缺陷的 Th_3P_4 结构, 存在大量随机分布的空位缺陷, 所以可以将其他离子引入晶格, 对其进行掺杂, 而这些掺杂离子可以稳定 γ 相, 大大降低 γ 硫化物的制备温度; 此外, 通过掺杂还可以调节材料的电子能级结构等性质, 从而实现对材料的颜色等物化性能的设计和调控, 比如, Chopin T 等^[51, 52]通过掺杂就获得基于 Ce_2S_3 的紫色~橙色系列产品. 常用的掺杂剂包括碱金属离子、碱土金属离子、重稀土离子、碳、硅等.

碱金属和碱土金属离子是最常用的掺杂剂, 可以用于很多 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 的制备, 在稀土硫化物颜料、热电材料和光学材料制备中经常使用^[53-62]. 常用的制备方法一般是将一定量碱金属盐与稀土氧化物或稀土盐共混, 研磨均匀后一起作为反应原料, 通过还原法制备所需的硫化物. Romero 等^[61]研究了碱金属或碱金属/稀土掺杂的三元和四元稀土硫化物的制备, 并

考察了掺杂碱金属离子 Na^+ 对相态转变的影响, 他们发现 Na^+ 离子对 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 有良好的稳定作用, 掺入 Na^+ 后可以在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$, 此外, 掺杂量的多少对于制备的材料性能也有重要影响, 当 Na/Ce 比变化时, 产物的相态也有相应的变化, $\text{Na}/\text{Ce} = 0.1$ 时, 产物主要为 γ -态, 并且在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时即可实现, 而当 $\text{Na}/\text{Ce} = 0.2$ 时, 相同温度下 γ -态产物比例更高, 升高温度可以获得纯的 γ -相产物. 另外他们也考察了双掺杂, 即四元硫化铈体系: Ce-Ln-Na-S ($\text{Ln} = \text{Dy, Er and Yb}$) 对制备 γ -型稀土硫化物的影响, 改变 $\text{Na}/\text{Ln}/\text{Ce}$ 的比例, 可以得到纯的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 相产物. 光谱表征表明, 产物的颜色会因掺入不同的重稀土离子而改变, 比如 NaLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Tm, Yb}$) 的存在会使产物颜色变黑. 储茂友^[62]等人研究发现 Na^+ 掺杂可以促进 $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 在较低温度下向 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 转变, 产物中钠离子占据空位并部分取代铈离子, 形成 $\text{Na}_{3x}\text{Ce}_{2.667-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 1/6$), 它的稳定性较 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 高, 并随 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Ce}}$ 的增加而增加, 当 x 达到最大值, 即 $n_{\text{Na}}/n_{\text{Ce}}$ 等于 0.2 时形成 $\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{2.5}\text{S}_4$ 化合物, 这也是 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 对钠离子的最大溶入能力, 此外, Na^+ 离子的引入还可使 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 的反射光谱由红向橘红转变.

碱金属等掺杂剂对于稀土硫化物颜色性能的调控作用也引起理论研究人员的兴趣, 一些研究人员对稀土硫化物及掺杂型稀土硫化物进行了理论研究^[9, 13, 14]. Mauricot^[13]等人首次对 Th_3P_4 结构型稀土倍半硫化物进行了电子结构理论计算, 他们发现 Ce 空位缺陷是随机分布的, 间接跃迁带隙是 2.5 eV , 但在他们的理论模型中没有把 f 电子考虑进去; Perrin 和 Wimmer^[9]从量子理论方面对 $\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{2.5}\text{S}_4$, 即 Na^+ 离子掺杂的 Ce_2S_3 的电子结构和相关的光学跃迁等进行了系统研究, 他们认为, 纯 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 及钠掺杂的体系的颜色主要源自 Ce 离子的 $4f\text{-}5d$ 跃迁, 而 S 和 Ce 之间的带间跃迁 (S 的 $3p$ 价带到 Ce 的 $5d$ 导带跃迁) 主要落在紫外区, 对 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 而言, 这个吸收波长要短于 350 nm ; 空位缺陷的存在和分布显著影响材料导带和价带之间的带隙, 钠离子的掺杂可以填隙部分空位, 并可以使得带边能级均匀化. 理论研究工作对于理解稀土硫化物结构/性能相关性有重要作用, 据此可以进行新材料的设计, 但稀土硫化物的相关理论研究也是一个具有挑战性的工作, 单就稀土倍半硫化物而言, 其结构的复杂性、 f 电子的独特性、以及存在的大量缺陷等特性给理论研究带来很大的挑战, 完全理解其

内在规律还需进一步研究。

重稀土元素也可以稳定 γ -轻稀土硫化物^[63-65]。Marrot 等^[63]将重稀土离子掺入硫化铈,可在较低温度下(600~800 °C)获得 γ -Ce₂S₃,稀土离子稳定化能力从高到低的顺序为: Dy > Ho > Er > Tb;但用重稀土离子稳定 γ -Ce₂S₃时,在高于 800 °C时这些产物又转化为 β 相,这也是在实验中第一次发现 γ 相硫化物可以在低于 β 型产物的温度下形成。罗昔贤等^[64]通过掺杂重稀土元素的方法制备了 γ -La₂S₃,他们发现 Eu 作为掺杂剂可以在很低的温度(\leq 600 °C)下制备出 γ -La₂S₃,并且所制备的 γ -La₂S₃的在 1100 °C时依然可以稳定存在,这与 Marrot 等^[63]的工作相比有很大的进步。他们认为 Eu₃S₄在 γ -La₂S₃的形成中起到重要的作用,在硫化过程中,先形成立方相的 Eu₃S₄,这成为 γ -La₂S₃的晶核,利于 γ -La₂S₃的形成,此外, Eu 离子也可以进入空位中,稳定 γ -La₂S₃。吴宪江等^[65]在碱金属辅助下使用氧化铈和镨钕氧化物富集物在 H₂S 气氛中通过高温反应合成了 γ 型混合稀土硫化物的置换固溶体,研究表明镨钕富集物的掺杂可改善 γ -Ce₂S₃红颜料的性能,比如:使得产品亮度增加,主波长发生蓝移,当选取掺杂比例 $n_{\text{PrNd}}/n_{\text{Ce}}/n_{\text{Na}} = 1/9/2$ 和 $2/8/2$ 时可既保证产品的色纯度,又能提高产品的亮度;提高颜料在空气中的热稳定性,即增强抗氧化能力;减轻产物烧结程度,使颗粒更加均匀。

Ti、C、Si、P 等也可以用来稳定 γ 相稀土硫化物。Ohta M 等^[66]研究发现,向 β -La₂S₃中加入钛(Ti),可将稳定温度范围在 658~1500 °C的 β -La₂S₃在 1300 °C转变成单一的 γ 相。Roméro 等^[4, 61, 67]研究了 C、Si 等元素对稀土倍半硫化物相互转换的影响,他们发现 C 和 Si 可以除去 β -Ce₂S₃中的氧,从而稳定 γ 相,可以在较低温度下制备 γ -Ce₂S₃。同样将产物从 α 相完全转变为 γ 相,掺杂所需的 Si 的量比 C 低很多,如,掺 Si 时, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ce}} = 0.5$ 时可以将产物完全转变为 γ 相,而掺 C 时, $n_{\text{C}}/n_{\text{Ce}} = 10$ 时才能达到同样的目的^[68]。此外,掺入的 Si 还可以与硫化铈形成新的化合物,如 Gauthier 等^[69]将 Si 引入硫化铈中,制备出黄色颜料 Ce₆Si₄S₁₇ 和 Ce₄Si₃S₁₂,所得的材料具有良好的热稳定性,在空气气氛下的稳定温度达到 500 °C,有望在颜料中得到应用,但是这两种铈的硅硫化物均需在真空密封石英管中加热合成,且原料采用单质 Si、 γ -Ce₂S₃ 和硫,条件较苛刻,成本较高,不利于工业化生产。此外, C 的加入对于重稀土硫化物的制备也有促进作用, Yuan

等^[24]用 CS₂ 为硫源,制备了 α -Tb₂S₃ 和 δ -Ho₂S₃,发现制备 δ -Ho₂S₃时加入碳黑可促进硫化反应。C 掺杂工艺需要注意的一点是,过多的 C 的可能会附着在样品上,使得样品的颜色发暗^[24, 25, 67]。

P 和 S 与稀土反应能形成 Ln[PS₄]型化合物^[70],在 γ -Ce₂S₃ 中掺入 P 可能会对稳定 γ 相起到一定作用。Romero 等^[71]发现使用碱金属磷酸盐比使用碳酸钠的作添加剂制备 γ -Ce₂S₃ 得到的产物颜色更好,这可能也是样品中掺入 P 带来的效果。

对于颜料开发而言,需尽可能开发出颜色丰富的产品。硫化铈基颜料是目前稀土硫化物中最成熟的产品,但颜色相对单一。虽然选择不同的稀土离子可以得到不同的颜色的稀土硫化物,但除 La、Ce 系列材料外,其他稀土原料价格比较昂贵,对于开发颜料产品而言成本问题是很大的限制,因而如何在基于 La、Ce 材料上开发尽可能多的颜色产品也是一个重要的课题。纯 La₂S₃ 呈浅黄色,在 La₂S₃ 体系中掺入不同掺杂离子,可以很好的调节产物的电子能级结构,改变产物的颜色性能。我们组通过掺 Sn 这种方法实现了基于 La₂S₃ 的材料颜色由浅黄-橙红-大红的调控^[72, 73]。此外,我们还开发出基于 Ce 的绿色系列产品,在体系中引入 Al,形成 Ce_xAlO₃ 基质, S 作为色心使得材料具有不同色调的绿色^[74]。

除掺杂工艺外,原料以及制备工艺(如反应温度、时间等)等对产品相态控制也有重要影响。Romero 等^[4]发现在用 CS₂ 作还原剂制备了稀土硫化物时,相同制备条件下以草酸铈为原料得到 β 产物,而以硝酸铈为原料则得到 α 相产物。Vaughan-Forster 和 White^[28]预先用喷雾热解法制备小尺寸稀土氧化物,然后再与 H₂S 进行反应制备稀土硫化物,在 1350 °C 反应 100 min 得到 α -Nd₂S₃,在此温度反应 120 min 则可得 γ -Nd₂S₃;此外,在 1400 °C 反应 100 min 可得 δ -Y₂S₃ 和 δ -Er₂S₃。袁海滨等^[10]系统研究了制备工艺,总结了不同稀土硫化物制备的条件和相应产物的性能(表 2)。

后处理也是稀土硫化物颜料研究中的重要环节。在实际使用中,稀土硫化物颜料还面临一些问题,比如耐热性不够(空气气氛下低于 350 °C),虽与大多有机颜料相比有较大提高,但依然在一些使用场合受限,如陶瓷领域;此外耐酸腐蚀性也需进一步提高,稀土硫化物遇酸会释放一定的 H₂S 等。由于这些问题的存在,稀土硫化物颜料的后处理就显得非常重要。

表2 部分稀土硫化物的制备及物理化学性质^[10]

Starting materials	Sulfurization conditions	Synthesized products	Color
La ₂ O ₃	800 °C, 3 h	β-La ₂ S ₃	light yellow
CeO ₂	800 °C, 3 h	β-Ce ₂ S ₃	red
Pr ₆ O ₁₁	950 °C, 3 h	β-Pr ₂ S ₃	lime green
Nd ₂ O ₃	850 °C, 3 h	α-Nd ₂ S ₃	maroon
Sm ₂ O ₃	800 °C, 3 h	α-Sm ₂ S ₃	maroon
Gd ₂ O ₃	1100 °C, 3 h	α-Gd ₂ S ₃	maroon
Tb ₄ O ₇	1050 °C, 3 h	α-Tb ₂ S ₃	maroon
Dy ₂ O ₃	1050 °C, 3 h	α-Dy ₂ S ₃	maroon
Eu ₂ O ₃	1000 °C, 3 h	EuS	dark brown
CeO ₂	1250 °C, 3 h	γ-Ce ₂ S ₃	red
Pr ₆ O ₁₁	1200 °C, 3 h	γ-Pr ₂ S ₃	lime green
Nd ₂ O ₃	1150 °C, 3 h	γ-Nd ₂ S ₃	green
Sm ₂ O ₃	1250 °C, 3 h	γ-Sm ₂ S ₃	orange
Gd ₂ O ₃	1250 °C, 3 h sulfurized+ 1500 °C, 3 h annealed	γ-Gd ₂ S ₃	yellow
Tb ₄ O ₇	1250 °C, 3 h sulfurized+ 1500 °C, 3 h annealed	γ-Tb ₂ S ₃	yellow
Dy ₂ O ₃	1250 °C, 3 h sulfurized+ 1500 °C, 3 h annealed	γ-Dy ₂ S ₃	yellow
Y ₂ O ₃	1250 °C, 3 h	δ-Y ₂ S ₃	light yellow
Dy ₂ O ₃	1250 °C, 3 h	δ-Dy ₂ S ₃	yellow
Ho ₂ O ₃	1200 °C, 3 h	δ-Ho ₂ S ₃	yellow
Er ₂ O ₃	1200 °C, 3 h	δ-Er ₂ S ₃	tan
Tm ₂ O ₃	1200 °C, 3 h	δ-Tm ₂ S ₃	light yellow
Yb ₂ O ₃	1250 °C, 3 h	ε-Yb ₂ S ₃	yellow
Lu ₂ O ₃	1200 °C, 3 h	ε-Lu ₂ S ₃	white

对颜料表面进行包覆处理是重要的手段^[75-78], 如利用 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 等对稀土硫化物颜料进行包覆, 可以显著提高颜料的热稳定性(空气气氛下稳定温度达 500 °C)、抗酸腐蚀性和分散性^[75], 具体方法可以通过有机硅氧烷或有机硅烷水解等技术实现^[76]. 针对使用中释放 H₂S 的问题, 用锌化合物对稀土硫化物进行包覆, 可以有效减少 H₂S 的释放量^[77, 78]. 表面改性则可有效改善稀土硫化物颜料与着色基质的相容性, 扩大其使用范围, 如在颜料粒子表面进行有机官能团修饰, 可以提高其在有机溶剂中的分散性. 其一般过程为先在颜料粒子表面包覆一层带有反应活性的膜, 再将其与有机活性物质进行反应, 从而得到相应的改性产物^[79, 80].

此外, 氟处理也是重要的后处理手段. 用氟离子处理的稀土硫化物颜色更为鲜艳^[81-83]. Macaudiere 等^[82]对此进行了探索研究, 他们发现对硫化铈进行氟处理后, 氟原子在颜料颗粒中由外向里呈梯度分布, 氟原子形成氟代或硫氟代原子团, 特别是稀土氟化

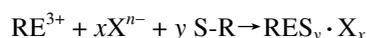
表3 氟处理对 Ce₂S₃ 颜料色坐标的影响^[83]

色坐标	氟处理前	氟处理后
L*	44.53	37.00
a*	42.88	57.90
b*	21.03	42.74

物和稀土含硫氟化物. 储茂友等^[83]也对此进行了研究, 用含 F⁻离子的溶液对稀土硫化铈颜料进行处理, 表3是他们硫化铈颜料氟处理前后对比效果, 从中可以看出氟处理后稀土硫化物颜料的颜色更加明亮、鲜艳.

产业化工艺研究现状. 虽然稀土硫化物颜料早已进入产业化阶段, 法国 Rhodia 公司在上世纪 90 年代就已经推出商品名为 NEOLOR 的硫化铈红色系列产品^[83, 84], 但稀土硫化物颜料到目前为止依然还没有得到大规模推广使用, 其中很重要的问题就是制备工艺问题. 对产业化而言, 如何大规模生产是一个非常重要问题. 这要求制备工艺尽可能安全、清洁、节能、高效. 从前期工作分析, 欧美国家的工作起步很早, 但他们的制备方法主要还是以硫化氢或二硫化碳为硫源, 在高温下制备相应的稀土硫化物. 这种工艺比较成熟, 研究最为充分, 但缺陷是原料要使用易燃易爆的剧毒气体, 安全保障要求高、工艺设备要求严格、并且处理量较小, 不能连续生产, 成本也较高, 在大规模推广方面受到限制. 国内北京有色金属研究总院针对这个问题开发了两段法^[85, 86], 使用 S 粉为硫源, 具体方法如下: 通入 H₂ 与处于低温区料舟中硫磺反应生成在 H₂S 反应气, 硫化氢再与高温区料舟中物料反应制备硫化物. 虽然稀土化合物与碱金属化合物混合物最后还是在 H₂S 作用下制备硫化物, 但是 H₂S 是在第一个反应炉内生成, 反应过程只需通入 H₂, 避免了直接使用 H₂S 气体. 反应在他们设计的回转窑中进行, 图5是相应的工艺设备示意图. 这个方法相对比较清洁、简单, 和传统还原法工艺相比有很大的改进.

内蒙古科技大学申请的专利报道了低温法制备稀土倍半硫化物的方法^[87]. 主要过程为将稀土盐溶液与硫化试剂反应制备稀土硫化盐前驱体, 然后通入干燥硫化气体, 在低于 1000 °C 下硫化. 尾气用碱液吸收. 制备硫化盐前驱体的反应可表示为:



以硫化氢为例制备稀土倍半硫化物的最终反应为:

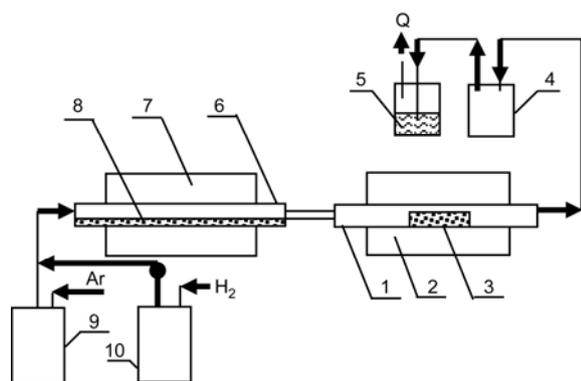
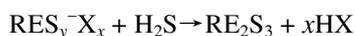


图5 制备红颜料硫化铈试验装置示意图^[85, 86]. (1) 刚玉炉管; (2) 碳管炉; (3) 炉料; (4) 缓冲瓶; (5) 鼓泡瓶; (6) 不锈钢炉胆; (7) 硫炉; (8) 硫磺; (9) 氩气净化器; (10) 氢气净化器



他们在液相制备硫化盐前驱体粉末材料, 粉末粒度分布均匀、粒径小于1微米. 这种方法由于前驱体具有高表面活性, 使后续的硫化温度大大降低, 硫化时间也大为缩短, 制备的产物粉末粒度分布均匀、粒径小于1微米.

包头市宏博特科技有限责任公司开发了硫熔法制备红色颜料用倍半硫化铈^[88]. 其主要方法为: 其以铈的化合物为原料, 碱金属化合物为添加剂, 硫磺为硫化剂, 活性炭为辅助剂, 在高温下反应制备红色颜料用倍半硫化铈. 其优点是: 对比于普遍采用的气体硫化剂硫化法, 该工艺反应物料全部为固体物料, 具有明显的优势, 即物料使用安全, 便于储运; 反应速度快, 合成效率高; 反应尾气排放量少, 尾气回收负担小, 容易回收. 工艺适合大规模制备红色颜料用倍半硫化铈. 其使用的设备为管式炉, 在反应前需要通入惰性气体置换空气, 然后升温反应, 在连续生产作业方面还有欠缺.

我们组也开发了两种新型的制备工艺^[72-74, 89, 90], 一个是通过固态硫源(如硫氰酸铵等)热分解方法制备所需硫源气体, 然后通入反应炉制备稀土硫化物, 工艺分为两部分, 一部分为气体发生过程, 另一个为高温反应过程, 工艺避免直接使用 H_2S 和 CS_2 气体, 工艺要求低, 简单有效^[72, 73, 89, 91]; 另外还开发了完全固态硫源技术制备稀土硫化物^[74, 90], 制备方法主要以稀土氧化物或稀土盐为原料, 碱金属化合物为添加剂, 硫粉为硫化剂, 利用热碳法制备稀土倍半硫化

物, 该工艺完全使用固体物料, 反应室无需预处理, 安全、清洁、高效、简洁, 而且可以用隧道窑连续生产, 有望用于大规模产业化生产.

稀土硫化物颜料潜在市场巨大, 但目前产业化工艺依然是个瓶颈, 目前国内开发的几种固态硫源技术有望在将来产业化中得到应用; 此外, 为了更好的推广稀土硫化物颜料, 新型的、廉价的稀土硫化物颜料产品开发以及后处理技术依然需要进一步加强.

4.2 稀土硫化物热电材料的研究

热电材料是可以将热转变成电的材料, 随着全球能源问题的日益突出, 寻找新型清洁能源的研究也日益显得重要, 热电材料和器件的研究也因此成为一个研究热点. 对于一个优良的热电材料而言, 应满足以下一些条件: 高的热电势及电导率, 低的热传导系数等. 表达热电性能的重要参数是其热电优值 ZT , ZT 值越大, 热电性能也就越好, 其影响因素可用如下公式表达^[91]:

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa$$

其中 S 是热电系数, 也叫Seebeck系数, T 是绝对温度, ρ 为电阻率, κ 为热导率.

稀土硫化物具有熔点高、电导率高及热导率低等优点, 是一种优良的高温热电材料. 在稀土硫化物热电材料中, 研究最多的依然为 γ -稀土倍半硫化物, $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 的立方晶系 Th_3P_4 缺陷结构及半导体特性赋予其在热电材料领域中设计和性能改进的灵活性, 其组成可在 $\text{Ln}_3\text{S}_4 \sim \text{Ln}_2\text{S}_3$ 间变化, 可以通过改变 $\text{Ln}:\text{S}$ 的比例, 调节其导电性质^[13, 92].

La_2S_3 具有高熔点、低声子热导率以及简并半导体行为, 是一种优良的热电材料, 对 La_2S_3 进行改性是稀土硫化物热电材料研究中的重要方法. Ohta等^[93]研究表明在 La_2S_3 中引入Ti可以稳定 β -和 γ - La_2S_3 相, 并提高所得材料的热电性能. 他们发现Ti的掺杂量对产物的热电性能、相态控制等有重要的影响(图6), 当Ti的掺杂量为8%时, 所得到的产物几乎均为 γ 相, 并表现出简并半导体行为, 热电优值随温度的升高而增大, 1000 K时 ZT 值为0.21; 而Ti的掺杂量为2%时, 几乎只能得到 β 相产物. Katsuyama等^[54]制备了组成为 $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$, $\text{La}_{3-y}\text{A}_y\text{S}_4$ 和 $\text{La}_2\text{A}_2\text{S}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$)的硫化物, 研究了碱土金属掺杂对 Th_3P_4 -型 La_3S_4 热电性能的影响, 实验结果表明可以通过 x, y, z

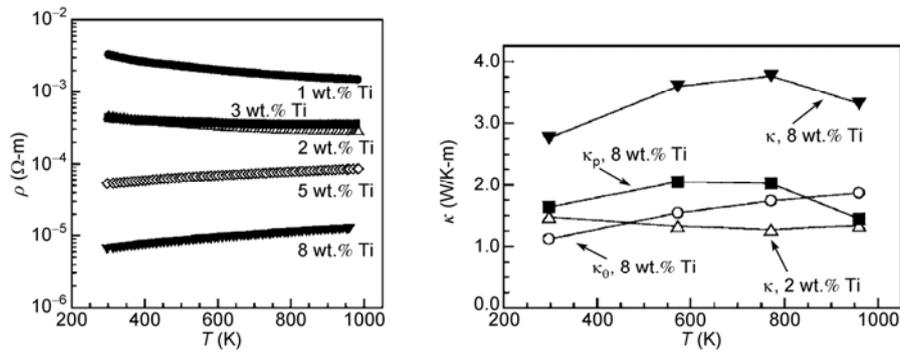


图 6 掺杂 Ti 的样品的导电性能(左)及热导率(右)与温度的关系^[93]

的量来控制这些物质的载流子浓度, 随着 x 和 y 值增加或 z 值降低, 载流子浓度和电导率降低, 而电阻率和 Seebeck 系数增加, $\text{La}_{2.27}\text{Ca}_{0.73}\text{S}_4$ 在 1000 K 时有最大 Z 值 $2.9 \times 10 \text{ K}^{-1}$.

除轻稀土硫化物外, 一些重稀土硫化物也显示出良好的热电性能. Gschneidner 等^[94]制备了一系列稀土硫化物材料, 研究了稀土硫化物热容和及其结构之间的关系. 他们测量了 $\delta\text{-YS}_{1.491}$, $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ 和 $\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 在 1.2~20 K 之间的热熔, 以及 $\delta\text{-YS}_{1.497}$ 在 0.3~20 K 的热熔, 实验结果表明, $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ 及 $\varepsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ 的热容与温度因子 T^3 相关, 而 $\delta\text{-Y}_2\text{S}_3$ 材料的热容与 T 和 T^3 均有相关性, 以上这些材料可以在半导体与绝缘体间转变. Michiels 等^[92]研究了 Y_2S_3 掺杂 B、Al、Cu 等不同物质对其导电性和热电性能的影响, 他们发现掺 Al 的 Y_2S_3 表现出简并半导体行为, 电阻率随 Al 的量的增加而减小, 但样品热处理后导电性能下降, 他们认为主要是在高温下占据空位的 Al 析出到样品的表面, 从而对导电性没有贡献, 使得样品变为绝缘体; 而掺杂 B、Cu 的样品则始终表现为绝缘体. 这些结果表明掺杂 B、Al、Cu 的 Y_2S_3 不适合用作高温热电材料. Gadzhiev GG 等^[95]研究了组成为 $\text{Ln}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Gd, Dy, V} = \text{Cation Vacancy}$) 的稀土硫化物在 300~1200 K 的温度范围内的热导率、电导率、温差电动势和热膨胀系数等性能, 结果表明硫化钷具有最高的热电效率. 接着他们^[96]研究了多晶结构硫化钷 GdS_y ($y = 1.495\sim 1.487$) 的热导率、电导率、温差电动势、热膨胀系数以及热熔与温度的关系(温度范围在 300~1200 K), 研究了这些材料热电性质改变的原因, 热电性质测试表明 GdS_y ($y = 1.495\sim 1.487$) 在温度大于 1000 K 时, $Z \geq$

$0.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

多元稀土硫化物在结构和性能上具有异于二元稀土硫化物的特性. Yuan 等^[97]发现 $\text{Ce}_{3-x}\text{Eu}_x\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 的密度随着 Eu 的引入而增加, 而且 Eu 取代的区域有高的 Seebeck 系数和低的电阻率, 在 400 °C 可得到其最优的热电功率因子 $1.41 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2$. Ohta 等^[98]制备了三元和四元稀土硫化物 PrGdS_3 , NdGdS_3 及 SmEuGdS_4 , 并研究了它们的热电性能, 实验结果表明 NdGdS_3 表现为低电阻、n-型 Seebeck 导电行为; 而 SmEuGdS_4 则表现为高电阻、p-型 Seebeck 导电行为; NdGdS_3 的热导率在 0.8~1.2 W/Km 范围变化, 950 K 时最大优值 $ZT = 0.29$.

热电材料样品的后处理也是一个重要的环节, 样品致密度对性能有重要的影响, 一般要求获得理想密度的样品. Ohta 等^[25, 99]以 CS_2 作硫化剂, 通过还原法制备了一系列稀土硫化物: $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ ^[25]、 $\text{LaGd}_{1+x}\text{S}_3$ 和 $\text{SmGd}_{1+x}\text{S}_3$ ^[99], 并对样品进行后处理, 如采用加压烧结技术使得所得样品更加致密. 热电性能研究结果表明, 在 300~950 K 的温度范围内 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ 均呈现出负的 Seebeck 系数, 随着 Gd 含量增加, Seebeck 系数和电阻率降低, 在 950 K 时 $\text{NdGd}_{1.02}\text{S}_3$ 的 $ZT = 0.51$ ^[25]; $\text{LaGd}_{1+x}\text{S}_3$ 是 n-型类金属导体, 其热导率低于 1.7 W/Km, 通过改变化学组成, 可以对其热电优值进行优化, 在 953 K 时组成为 $\text{LaGd}_{1.02}\text{S}_3$ 的 $ZT = 0.4$; 而 $\text{SmGd}_{1+x}\text{S}_3$ 为导体, 热导率不到 0.8 W/Km, 在 953 K 时 $ZT = 0.3$ ^[99].

Ohta 等^[100, 101]研究了非化学计量比对材料热电性能的影响. 他们制备了 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb}$) 系列样品, 表征了它们的电阻率、热电动势和热导率等参数, 发现通过热处理可降低硫含量, 而硫含量降低有

利于提高材料的热电性能, 此外, 烧结温度的提高也可以提高材料的热电性能, 热电性能结果显示, 600 °C时 γ -Tb₂S₃ 6最大优值 $ZT = 0.17$, 而 GdS_{1.43} 的最优值 $ZT = 0.16$.

4.3 稀土硫化物纳米功能材料的研究

纳米材料的兴起也给稀土硫化物的研究带来新的机遇, 近些年来文献不断报道结构新颖、性能独特的纳米稀土硫化物研究工作, 这些工作对于拓展稀土硫化物的研究具有积极的意义.

稀土硫化物纳米材料研究中首要的一个问题就是制备问题, 包括纳米材料的制备及结构、形貌的控制等, 目前常见的方法有前驱体热分解法和纳米氧化物硫化法等.

前驱体热分解法是制备稀土硫化物常用的方法, 一般过程是先制备相应的稀土配合物前驱体, 然后在一定环境和条件下(如惰性气氛下加热等)制备所需的纳米材料. 稀土含硫配合物(含 Ln-S 键)是一种制备稀土硫化物的常用前体, 经常用于制备纳米稀土硫化物. Ivanov R 等^[102]利用含硫配体 ddtc、pmdtc、mechdtc (如图 7)以及中性配体 phen(1,10-邻菲罗啉)制备了稀土配合物, 并用作前体通过热分解法制备了稀土硫化物.

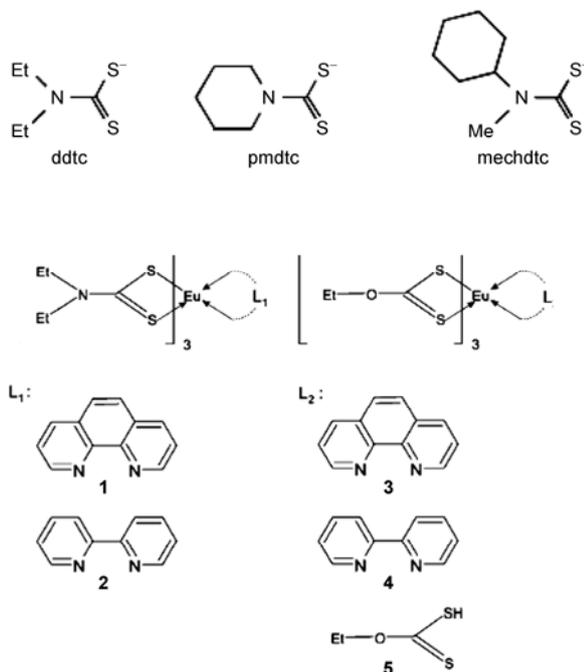


图7 一些稀土硫化物的配体及制备稀土硫化物纳米材料的配合物前体^[32, 102]

在稀土硫化物纳米材料中, EuS 是一种良好的磁性半导体材料, 在自旋滤波器领域有潜在的应用前景, 并且经常用作 Herseberg 磁体的模型, 对于自旋电子学的研究有重要的意义^[32, 103]. Mirkovic 等^[103]通过单一前体法制备了 EuS 纳米粒子, 制备的纳米材料具有良好的结构均一性, 图 8 为他们制备的 EuS 纳米粒子 TEM 照片.

热分解的环境对于制备稀土硫化物纳米材料很重要, 一般要求在无氧环境下进行, 而在氧气存在的条件下, 一般只能得到稀土硫氧化物. Zhao 等^[104]通过 Eu 的有机配合物分解法制备了纳米 EuS 和 EuOS, 在 N₂ 气氛下得到 EuS, 而在空气环境下则得到 EuOS, 其制备过程见图 9.

对制备的样品进行磁性表征发现, EuS 纳米晶表现出自旋玻璃行为, 他们认为表面效应和表面配体不仅对于纳米晶形成过程有重要影响, 并且还能直接影响产物的物理化学性能^[104]. Redigolo 等^[105]通过前驱体分解法制备了具有量子限域效应的 EuS 纳米粒子, 他们发现材料的量子限域效应对于光学性能的具有显著的影响, 纳米 EuS 的发射光谱相比其体

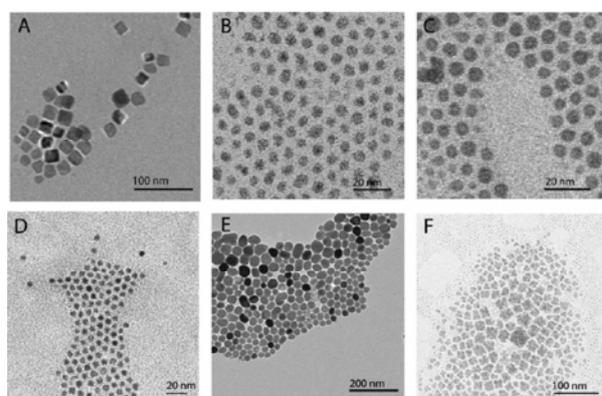


图8 EuS 纳米粒子的 TEM 照片^[103]

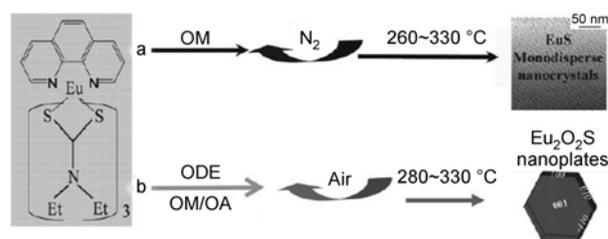


图9 [Eu(Phen)(Ddtc)₃]热分解法制备: (a) 纳米 EuS 和(b) Eu₂O₂S 纳米晶过程示意图^[104]

相材料明显蓝移(图 10)。

李培森等利用 $\text{La}(\text{Et}_2\text{S}_2\text{CN})_3\cdot\text{phen}$ 作前驱体, 在隔绝氧气下进行热分解, 制备了 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 纳米材料^[106, 107], 制备的纳米粒子粒径分布均匀, 带隙宽度 2.97 eV, 这比其体相材料的带隙更宽^[10]。这些纳米材料可以用作红外窗口(8–14 μm)材料。

除制备纳米粒子外, 还可以将稀土硫化物制备成纳米膜。Tian 等^[108]通过化学气相沉积法(MOCVD)制备了具有良好结构的 La_2S_3 薄膜。图 11 是制备过程示意图。

Ding 等^[109]利用软硬酸碱理论, 通过调节不同成分之间的化学亲和性, 制备了一系列纳米稀土硫化物 $\text{NaRES}_2(\text{RE} = \text{La}\sim\text{Lu}, \text{Y})$, 并在此基础上制备了贵金属/稀土硫化物纳米粒子复合物, 他们制备的纳米 NaCeS_2 颜料具有鲜艳亮丽的颜色(图 12)。

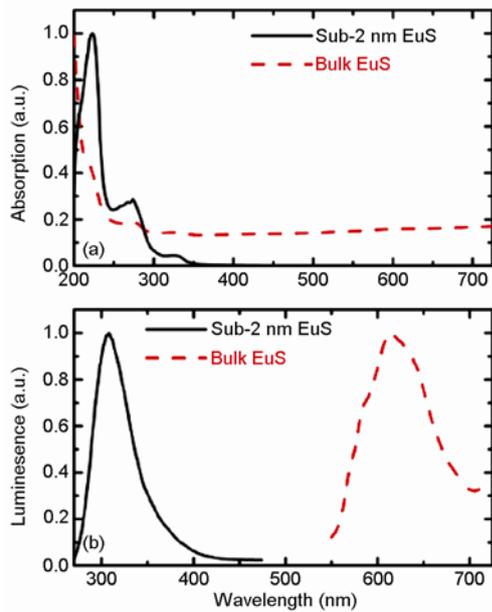


图 10 Sub-2 nm EuS 纳米粒子及其体相材料的光谱表征: (a) 吸收光谱; (b) 发射光谱^[105]

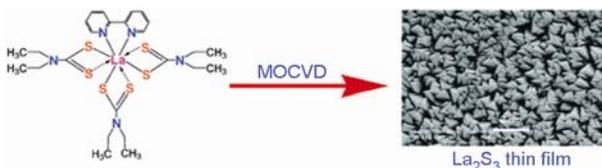


图 11 MOCVD 法制备 La_2S_3 薄膜示意图^[108]

溶胶凝胶法也可以用于制备稀土硫化物纳米材料。Yang 等^[110]以 TbCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 作前体, 加入到用 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 制备的溶胶中, 利用溶胶凝胶技术制备 SiO_2 包裹的 Tb_2S_3 纳米粒子, 这种制备方法反应比较温和, 但制备时间较长, 需要一周时间才能完全凝胶化。他们还进一步研究了所得纳米粒子的发光性能, 发现了较为特殊的发光特性, 这与 $\text{Tb}:\text{ZnS}$ 体系中 Tb 离子的发光性质有所不同。王丽萍等^[111]从功能化角度出发, 制备了稀土硫化物-聚苯乙烯纳米复合材料, 并研究了它们的性质。他们先制备 Eu 的丙烯酸配合物, 然后通入 H_2S 进行反应制备相应的硫化物。

通过稀土金属直接制备稀土硫化物纳米材料也是一个可行途径。Tsukahara 等^[112]通过金属 Eu 与 H_2S 在液氨中反应制备了 EuS 纳米粒子, 并对其性能进行了表征, 他们发现 EuS 纳米粒子的磁矩与磁化强度随粒子粒径的减小而降低, 磁圆二色(magnetic circular dichroism, MCD)表征则相反, 粒径减小, MCD 强度提高。

目前稀土硫化物纳米材料的研究已经取得较大进展, 但大部分工作主要集中在制备方法方面, 对于材料性能的研究和纳米效应的发掘的工作相对较少, 这在未来研究工作中是一个努力的方向。

4.4 稀土硫化物的其他相关研究

由于稀土硫化物种类繁多, 结构丰富, 再加上 4f 电子的独特性, 稀土硫化物的应用远不止以上所提及的几个方面, 在其他很多领域都可以体现其重要价值, 如在光学材料、磁性材料、耐热材料、快离子

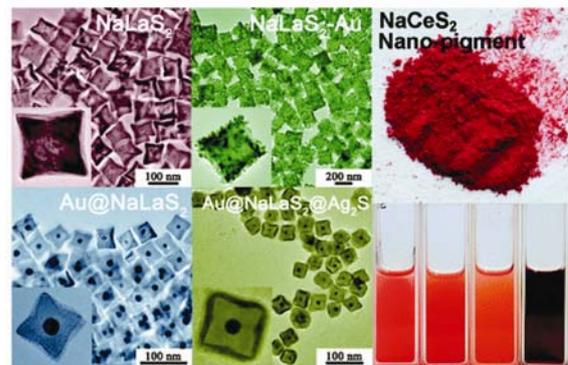


图 12 纳米稀土硫化物 $\text{NaRES}_2(\text{RE} = \text{La}\sim\text{Lu}, \text{Y})$ 及其贵金属纳米复合材料^[109]

导体材料等领域均有重要的应用价值. 以下简单介绍稀土硫化物在这些领域的一些进展.

红外窗口材料. 红外窗口材料是一种特殊的光学材料, 8~14 μm 的红外窗口材料在现代民用光电技术和军用红外技术中占有重要的地位^[113~117]. 到目前为止, 代表性的 8~14 μm 波段红外窗口材料主要是 CVD-ZnSe^[113~115]和 CVD-ZnS^[115, 116]多晶材料, 但由于 ZnSe 的硬度太低, 而 ZnS 的抗雨蚀和抗高速固体粒子冲击能低, 其应用受到一定影响^[117]. 稀土硫化物在 2.5~14 μm 波段具有良好的透过率, 并且硬度大 (6.7 Gpa, 远高于 ZnSe 的硬度 1.0 Gpa), 有比 ZnS 更好的抗雨蚀能力, 能很好地满足 8~14 μm 窗口材料的光学和机械性能的要求, 是替代 ZnSe、ZnS 的理想材料^[117]. 碱金属或碱土金属掺杂的 La_2S_3 材料在红外区有良好的窗口特性, 因而受到广泛关注^[118~121]. Li PS 等^[121]制备了 Na^+ 离子掺杂的 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, 通过改变 Na/La 比例, 考察 Na^+ 离子掺杂对其微观结构及光学性能的影响(图 13), 结果表明 $\text{Na/La} = 1:20$ 是稳定 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 的最低掺杂量, 并且具有比其他掺杂比例的样品更好的红外光学透过性, 对 13 μm 的光最大透过率为 64.5%, 接近 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 晶体透过率的理论值. 此外, 他们制备了 $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ 纳米红外窗口材料^[107].

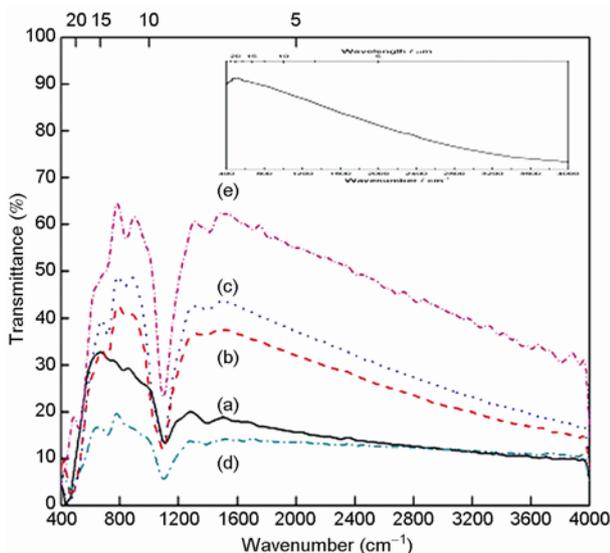


图 13 不同 Na/La 比的样品的红外透过性能: (a) $\text{Na/La} = 1:100$ 再次硫化; (b) $\text{Na/La} = 1:15$ 硫化前; (c) $\text{Na/La} = 1:15$ 硫化后; (d) $\text{Na/La} = 1:20$ 硫化前; (e) $\text{Na/La} = 1:20$ 硫化后. 插图: $\text{Na/La} = 1:10$ 的样品的红外光谱图^[121]

耐热材料. 稀土硫化物具有很高的熔点, 如 Ce_2S_3 熔点高达 $2163 \pm 50 \text{ K}$, 并且具有相对高的化学稳定性(与很多熔融金属不反应), 使其成为很好的耐热材料, 常用于高温模具中. 实际上, 硫化铈的最初研究就是为了寻找新型的耐热材料^[122]. 需要重点提及的是单硫化铈 CeS. 单硫化铈的熔点为 $2450 \text{ }^\circ\text{C}$, 每一个单硫化铈分子中存在一个自由电子, 是高温导电材料. 单硫化铈对许多熔融的金属和盐类都具有很高的稳定性, 在惰性气体、氢气和一氧化碳等还原性气氛中, 高温下也是稳定的, 因此, 单硫化铈在电子工业、冶金工业及尖端技术等领域有广泛的应用前景^[16, 123]. 但 CeS 的制备有较大的难度, 如何制备 CeS 是一个重要的问题. 任杰等总结了国内外具有代表性的一些制备方法^[123]: 意大利的 Iandelli 等^[124]提出了用稀土单质直接与硫磺反应的方法, 该方法比较容易将产物做纯, 但由于其须在高温下进行反应, 硫在高温下易挥发, 因此产量较小, 且设备复杂, 只适合在实验室制取少量 CeS; Eastman 等^[125]利用 CeH_2 与 Ce_2S_3 反应制备 CeS, 但是反应物氢化铈粉末极易氧化, 使得反应的难度和成本非常高; Flahaut 等^[126]的铝热还原 Ce_2S_3 法避免了反应物难处理带来的产量低、成本高等弊端, 但也带来了产物 CeS 中混有氧化铝杂质的新问题; 姜银举等^[127]研究的碳热还原三硫化二铈制取 CeS 的方法与铝热法类似, 具有反应物性质较稳定, 反应设备相对简单成本较低的优点, 但是产物中含有碳、氧等杂质, 这也限制其获得高纯度的产物; Didchenko 等^[128]则通过在氯化钾和氯化钠的电解质体系中电解 CeCl_3 和 Ce_2S_3 的方法制备 CeS, 该法设备复杂, 对原料纯度要求很严格, 需专门制取. 任杰等^[123]采用硅热法制备单硫化铈, 反应式为: $\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{固}) + \text{Si}(\text{液}) = 2\text{CeS}(\text{固}) + \text{SiS}$ (SiS 的升华点为 $940 \text{ }^\circ\text{C}$), 相比前面提及的一些方法, 该法设备要求简单, 产物纯度高. 表 4 是相应几种制备方法的对比^[123].

此外, 稀土硫化物还可以用作快离子导体材料^[129]、磁性材料^[130]和发光材料^[131]. 稀土硫化物由于存在缺陷, 可以用作快离子导体, Johnson 等^[129]研究了 CaNd_2S_4 体系离子浓度缺陷对导电性的影响, 改变 $\text{CaS:Nd}_2\text{S}_3$ 比例, $x\text{CaS:Nd}_2\text{S}_3$, $x = 0.7\sim 1.0$, 所得的产物具有不同的导电性能, 所得的 $0.9\text{CaS:Nd}_2\text{S}_3$ 样品具有良好的离子导体性质. 而稀土硫化物中 4f 电子可以

表 4 硅热还原法与铝热、碳热还原法的对比^[123]

项目	原料	引入杂质	杂质去除	CeS 中杂相	Ce ₂ S ₃ 量对比
铝热还原法	Al、Ce ₂ S ₃ 、Ce ₂ O ₂ S ₃	Al、O	难	—	—
碳热还原法	C、Ce ₂ S ₃ 、Ce ₂ O ₂ S	C、O	难	Ce ₂ O ₂ 、Ce ₂ S ₃	相对低
硅热还原法	Si、Ce ₂ S ₃	Si	容易	Ce ₂ S ₃	低

赋予其独特的磁性与发光性能, 将稀土硫化物与其他金属硫化物反应, 还可以制备多元稀土硫化物磁性材料和发光材料, 比如用 Ln₂S₃ 和 MS(M 为碱土金属离子)共同进行高温固相反应, 可以制备 MLn₂S₄ 型磁性材料^[130]. 按多元稀土硫化物的划分, 稀土硫化物概念涵盖的内容非常广泛, 稀土硫化物在磁性材料和发光材料中的应用非常普遍, 涉及的工作可以另开一个专题, 这里就不作进一步叙述.

稀土硫化物丰富的光、电、磁性质也使理论研究人员产生浓厚的兴趣^[132, 133], 刘文剑等^[132]利用密度泛函理论方法(DFT)对 Eu₂S, EuS₂ 的电子结构和化学键进行了研究. 结果表明: Eu₂S 和 EuS₂ 分子中的 Eu-S 键均来自 Eu 5d 和 S 3p 轨道的相互作用, 4f 轨道基本上是定域的, Eu 原子轨道对 Eu-S 键的贡献大小顺序均为 5d > 6p > 6s > 4f. 电子结构特征表明, 在 Eu₂S 和 EuS₂ 中, Eu 均保持为 2 价, 4f 轨道不能成为成键轨道的主要成分; Eu-S 键的共价性成分分别为 68% 和 57%. 理论研究工作的介入和深入, 对于理解稀土硫化物结构/性能相关性有重要的作用, 这也将为进一步设计制备新型的稀土硫化物材料提供理论依据, 有利于进一步拓展稀土硫化物的应用范围.

5 结束语

稀土硫化物是一类应用前景非常广泛的功能材料. 目前稀土硫化物的研究已取得重要进展, 同时也存在新的机遇和挑战, 比如: 国际环保要求的提高给稀土硫化物颜料提供巨大的机遇, 稀土硫化物颜料潜在市场巨大, 但需进一步开发更节能、更清洁的制备工艺, 满足大规模推广稀土硫化物颜料的要求, 同时需开发更多色系产品及发展更好的产品后处理方法, 提高其综合性能以及拓展使用范围等; 能源问题和新能源的开发也将推动稀土硫化物热电材料研究的深入, 但在热电材料领域同样存在普适、高效的制备方法开发问题以及样品后处理问题; 纳米材料也为稀土硫化物的研究提供新的机遇, 同时也要求更加注重材料性能的开发和纳米效应的实现; 在理论研究方面, 需进一步探讨结构/性能相关性, 为材料设计和性能提高提供指导; 此外, 在光学材料、耐热材料、磁性材料等领域也有巨大的潜力, 需进一步深入研究等. 积极开展稀土硫化物的研究, 必将有更多的稀土硫化物在实际中得到应用, 也有利于我国从稀土资源大国向稀土科技强国的转变.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21071140)、国家自然科学基金重点基金(91122030)、国家自然科学基金创新群体(20921002)、科技部“863”高技术研究发展计划课题(2011AA03A407)、中国科学院院地合作项目(稀土资源高效利用)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Zachariasen WH. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VI. The Ce₂S₃-Ce₃S₄ type of structure. *Acta Crystallogr*, 1949, 2: 57-60
- 张明. 稀土倍半硫化物的合成及性质研究. 博士论文. 大连: 大连海事大学, 2011
- Guittard M, Flahaut J. in *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. ed. Meyer G, Morss LR. Kluwer Academic Publisher Dordrecht, 1991. 321 及相关文献
- Roméro S, Mosset A, Trombe J-C, Macaudiere P. Low-temperature process of the cubic lanthanide sesquisulfides: remarkable stabilization of the γ -Ce₂S₃ phase. *J Mater Chem*, 1997, 7(8): 1541-1547
- Gschneider KA Jr, Eyring L, Choppin GR, Lander GH. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*, ed. North-Holland, Amsterdam, 1979, 4 及相关文献

- 6 Prewitt CT, Sleight AW. Structure of Gadolinium sesquisulfide. *Inorg Chem*, 1968, 7(6): 1090–1093
- 7 Besancon P, Laruelle P. Alpha-variety of rare earth sulfides. *CR Acad Sci Paris, Ser C*, 1969, 268(1): 48
- 8 Besancon P. Teneur en oxygène et formule exacte d'une famille de composés habituellement appelés "variété β " ou "phase complexe" des sulfures de terres rares. *J Solid State Chem*, 1973, 7: 232
- 9 Perrin MA, Wimmer E. Color of pure and alkali-doped cerium sulfide: A local-density-functional study. *Phys Rev B*, 1996, 54(4): 2428–2435
- 10 Yuan HB, Zhang JH, Yu RJ, Su Q. Synthesis of rare earth sulfides and their UV-vis absorption spectra. *J Rare Earths*, 2009, 27(2): 308–311
- 11 Schevciw O, White WB. The optical absorption edge of rare earth sesquisulfides and alkaline earth-rare earth sulfides. *Mater Res Bull*, 1983, 18(9): 1059–1068
- 12 Forster CM, White WB. Optical absorption edge in rare earth sesquisulfides. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 448–454
- 13 Mauricot R, Gressier P, Evain M, Brec R. Comparative study of some rare earth sulfides: doped γ -[A] M_2S_3 (M = La, Ce and Nd, A = Na, K and Ca) and undoped γ - M_2S_3 (M = La, Ce and Nd). *J Alloys Compounds*, 1995, 223(1): 130–138
- 14 Zhukov V, Mauricot R, Gressier P, Evain M. Band electronic structure study of some doped and undoped γ - Ln_2S_3 (Ln=La, Ce, Pr, and Nd) rare earth sulfides through LMTO-TB calculations. *J Solid State Chem*, 1997, 128(2): 197–204
- 15 Prokofiev AV, Shelykh AI, Golubkov AV, Smirnov IA. Crystal growth and optical properties of rare earth sesquiselenides and sesquisulphides—new magneto-optic materials. *J Alloys Compounds*, 1995, 219(1-2): 172–175
- 16 Hirai S, Sumita E, Shimakage K, Uemura Y, Nishimura T, Mitomo M. Synthesis and sintering of cerium (II) monosulfide. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(1): 23–28
- 17 Mirkovic T, Hines MA, Nair PS, choles GD. Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater*, 2005, 17: 3451–3456
- 18 Sleight AW, Prewitt CT. Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides. *Inorg Chem*, 1968, 7(11): 2282–2288
- 19 Kamarzin AA, Mironov KE, Sokolov VV, Malovitsky YN, Vasilyeva IG. Growth and properties of lanthanum and rare-earth metal sesquisulfide crystals. *J Crystal Growth*, 1981, 52: 619–622
- 20 王友. 高优值系数稀土硫化物热电材料的合成及性能研究. 博士论文. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2007
- 21 Hirai S, Shimakage K, Saitou Y, Nishimura T, Uemura Y, Mitomo M. Synthesis and sintering of cerium(III) sulfide powders. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(1): 145–151
- 22 Barin I, Knaeke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Verlag Stahleisen m.B.H., Dusseldorf, Germany, 1972
- 23 廉世勋, 田科明, 尹笃林, 朱爱玲, 刘利民. 一类新的红色荧光粉 $MY_2S_4:Er^{3+}$ (M = Sr^{2+} , Ba^{2+})的合成与表征. 高等学校化学学报, 2007, 28(6): 1024–1026
- 24 Yuan HB, Ohta M, Hirai S, Nishimura T, Shimakage K. Preparation of terbium sesquisulfide and holmium sesquisulfide by sulfurization of their oxide powders using CS_2 gas. *J Rare Earths*, 2004, 22(6): 759–762
- 25 Ohta M, Hirai S. Thermoelectric properties of $NdGd_{1-x}S_3$ prepared by CS_2 sulfurization. *J Electron Mater*, 2009, 38(7): 1287–1292
- 26 Tsuzuki T, McCormick PG. Synthesis of ultrafine Ce_2S_3 powder by mechanochemical processing. *Mater Sci Forum*, 1999, 315-317: 586–591
- 27 Bagde CD, Pathan HM, Lokhande CD, Patil SA, Muller M. Studies on sprayed lanthanum sulphide (La_2S_3) thin films from non-aqueous medium. *Appl Surf Sci*, 2005, 252: 1502–1509
- 28 Vaughan-Forster CM White WB. Powder preparation and sintering characteristics of rare-earth sesquisulfide ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 273–276
- 29 周朕. 喷雾热解法制备的 γ - Gd_2S_3 薄膜的物性研究. 化工时刊, 2006, 20(9): 14–16
- 30 Ivanov RA, Korsakov IE, Kuzmina NP, Kaul AR. Mixed-ligand complexes of lanthanide dialkyldithiocarbamates with 1,10-phenanthroline as precursors of lanthanide sulfides. *Mendeleev Commun*, 2000, 10(3): 98–99
- 31 Mirkovic T, Hines MA, Nair PS, Scholes GD. Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater*, 2005, 17: 3451–3456
- 32 Regulacio M D, Tomson N, Stoll SL. Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides. *Chem Mater*, 2005, 17: 3114–3121
- 33 Wu LM, Sharma R, Seo DK. Metathetical conversion of Nd_2O_3 nanoparticles into NdS_2 polysulfide nanoparticles at low temperatures using boron sulfides. *Inorg Chem*, 2003, 42: 5798–5800
- 34 Wu LM, Seo DK. New solid-gas metathetical synthesis of binary metal polysulfides and sulfides at intermediate temperatures: Utilization of boron sulfides. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4676–4681

- 35 Huang YZ, Chen L, Wu LM. Crystalline nanowires of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$, LnS_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), and $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Conversions via the boron-sulfur method that preserve shape. *Crystal Growth Design*, 2008, 8(2): 739–743
- 36 Schleid T, Lissner F. Single crystals of A- Nd_2S_3 , U- Ho_2S_3 , D- Er_2S_3 , and E- Lu_2S_3 , through the oxidation of reduced lanthanide chlorides with sulfur. *Z anorg allg Chem*, 1992, 615: 19–26
- 37 Tang KB, An CH, Xie PB, Shen GZ, Qian YT. Low-temperature synthesis and characterization of $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ nanorods. *J Crystal Growth*, 2002, 245: 304–308
- 38 侯艳超, 黄剑锋, 周璇, 曹丽云, 吴建鹏. $n(\text{Sm}^{3+})/n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 对液相自组合法制备 Sm_2S_3 薄膜的影响. *人工晶体学报*, 2011, 40(4): 926–931
- 39 韩长日, 宋小平. 颜料制造与色料应用技术, 北京, 科学技术文献出版社, 2001, 412–487
- 40 Rhone P. FR Patent, 8506546, 1985-04-30
- 41 Maestro P. Use of coloured pigments based on rare earths sulphurs in plastics paints, or vanishes. EP 0203838(A2), 1986-12-03
- 42 奥伯特, 马卡迪勒. 稀土金属和碱金属硫化物、其制备方法和其作为颜料的用途. CN 1201441, 1998
- 43 布司诺特, 马卡迪勒. β -型稀土金属硫化物作为着色颜料的用途及其制备方法. CN 1241987, 2000
- 44 Makooeieeru P. Rare earth metal sulfide composition containing at least one alkali metal, its production, and its use as coloring pigment. JP 7304996(A), 1995-11-21
- 45 Kinsman B. Process for the preparation of metal sulfide. EP 0652849BI, 1996-09-25
- 46 Kamarzin AA, Sokolov VV, Trushnikova LN, Inorganic Pigment on the base of metal and method for its production. RU 2108355(C1), 1995-04-10
- 47 古伟良, 肖宁, 红色颜料用倍半硫化物的制备方法. CN 1248545A, 2000-03-09
- 48 Maryline A, Pierre M. Rare earth and alkali sulphide, method for Preparation and use thereof as a pigment. US 6221473(BI), 2001-04-24
- 49 Shiji H, Satoyuki N, Youiehiro K. Rare earth sulfide sintered compact, and method for producing the same. JP 2005060122(A), 2005-03-10
- 50 Maestro P, Huguenin D. Industry applications of rare earths: Which way for the end of the century. *J Alloys Compds*, 1995, 225: 520
- 51 Chopin T, Guichon H, Touret O. EP 545746, 1991-12-04
- 52 Macaudière P. EP 680930, 1995-05-06
- 53 Katsuyama S, Tanaka Y, Hashimoto H, Majima K, Nagai H. Effect of substitution of La by alkaline earth metal on the thermoelectric properties and the phase stability of $\gamma\text{-La}_3\text{S}_4$. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 5513–5519
- 54 Katsuyama S, Tokuno S. Phase relation and thermoelectric properties of the ternary lanthanum chalcogenide system La-A-S ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}$). *J Alloys Compounds*. 2001, 320(1): 126–132
- 55 Krishnendu B, Varadaraju UV. Stabilization of $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ by alkali metal ion doping. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 385–388
- 56 Chopin T, Guichon H, Touret O. Rare earth sulfide based compositions, their preparation and use. EP 0748767 (A2), 1996-12-18
- 57 Chopin T, Guichon H, Touret O. Rare earth sesquisulfide compositions comprising alkali/alkaline earth metal values. US 5348581A, 1994-09-20
- 58 Sylvain B, Macaudiere P. Composition based on samarium sesquisulphide, preparation method and use as coloring pigment. US 6419735 (B1), 2002-07-16
- 59 Macaudiere P, Seine A. Very finely divided rare earth sulfide colorant composition. US 5968247A, 1999-10-19
- 60 赵成久. 红色无机硫化物颜料及其制备方法. CN 1640945A, 2005-07-20
- 61 Romero S, Mosset A, Trombe J. Study of some ternary and quaternary systems based on $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ using oxalate complexes: stabilization and coloration. *J Alloys Compounds*, 1998, 269(1-2): 98–106
- 62 储茂友, 沈化森, 黄松涛, 孙军, 沈剑韵. 碱金属添加剂 Na^+ 对 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红色颜料合成及颜色的影响. *中国稀土学报*, 2002, 20(6): 680–683
- 63 Marrot F, Mosset A, Trombe JC, Macaudière P, Maestro P. The stabilization of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ at low temperature by heavy rare earths. *J Alloys Compounds*, 1997, 259: 145–152
- 64 Luo XX, Zhang M, Ma LB, Peng Y. Preparation and stabilization of $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ at low temperature. *J Rare Earths*, 2011, 29(4): 313–316
- 65 吴宪江, 于世泳, 曾尚红, 苏海全, 王宇辉, 曹祯. 镧掺杂对 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 红颜料性能的影响. *中国稀土学报*, 2011, 29(6): 714–717
- 66 Ohta M, Hirai S, Morita S, Nishimura T, Uemura Y. Phase transformation from tetragonal-phase to cubic-phase due to addition of titanium in lanthanum sesquisulfide. *J Alloys Compounds*, 2004, 374: 116–119
- 67 Roméro S, Mosset A, Macaudière P, Trombe JC. Effect of some dopant elements on the low temperature formation of $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$. *J Alloys Compounds*, 2000, 302(1-2): 118–127
- 68 Trombe JC, Verelst M. Stabilization of the $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ phase. *J Alloys Compound*, 2001, 323-324: 66–69
- 69 Gauthier G, Jobic S, Evain M, Koo HJ, Whangbo MH, Fouassier C, Brec R. Synthesis, structures, and optical properties of yellow Ce_2SiS_5 ,

- Ce₆Si₄S₁₇ and Ce₄Si₃S₁₂ materials. *Chem Mater*, 2003, 15: 828–837
- 70 Komm T, Seheid T. Y [PS₄]: An unusual ABX₄ compound with a PTs-related crystal structure. *Z Anorg Allg Chem*, 2004, 630: 1544–1546
- 71 Romero S, Trombe JC. Method for preparing a rare earth sulphide comprising an alkaline element, resulting composition and application as coloring pigment. AU 754720B2, 2000-01-17
- 72 于江波, 张洪杰, 索克洛夫, 索阔洛夫, 菲拉托娃, 图斯尼科娃, 周誓红. 掺锡(IV)硫化镧颜料及其制备方法, CN 101200604, 2008-06-18
- 73 于江波, 张洪杰, 索克洛夫, 费拉托娃, 图斯尼科娃, 周誓红. 掺锡(IV)硫化钙镧颜料及其制备方法. CN 101177552, 2008-05-14
- 74 张洪杰, 李成宇, 庞然, 邓瑞平. 稀土着色剂及其制备方法. CN 201110023162, 2011-07-20
- 75 Stober W, Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26: 62–69
- 76 Chopin T, Dupuis D. Rare earth metal pigment compositions. US 5401309A, 1995-03-28
- 77 Sylvain B, Macaudiere P. Sulphur compounds coated with a zinc compound for use as pigment. FR 2741629(A1), 1997-05-30
- 78 Franck F. Rare earth sulphide composition with improved chemical stability, preparation method and use thereof as pigment. US 2003159621A1, 2003-08-28
- 79 Bousseau JN, Castaing JC, Dorget M. Composition based on a rare-earth sulfide, with an organic radical on the surface and its use as a colored pigment, especially in paints. WO 0142371 (A1), 2001-06-14
- 80 Chane C, Jean Y. Colloidal dispersion of a cerium compound or of a cerium compound and at least an other element selected among rare earth and transition metals and comprising an amino acid. WO 0194262 (A1), 2001-12-13
- 81 Laronze H, Demourgues A, Tressaud A, Lozano L, Grannec J, Guillen F, Macaudière P, Maestro P. Preparation and characterization of alkali- and alkaline earth-based rare earth sulfides. *J Alloys Compounds*, 1998, 275-277: 113–117
- 82 Macaudiere P, Morros J, Tourre J-M. Process for treating rare earth sulfide pigments, thus obtained pigments and their use. EP 0628608 (A1), 1994-12-14
- 83 储茂友, 沈化森, 沈剑韵, 孙军. 新型颜料-稀土倍半硫化物(Ln₂S₃)的制备及应用前景. *稀有金属*, 2002, 26(2): 134–138
- 84 张华, 杜海燕, 孙家跃. 稀土颜料的研究进展. *化工新型材料*, 2007, 35(9): 27
- 85 沈化森, 储茂友, 黄松涛, 胡永海, 古伟良, 沈剑韵, 张鹏, 帅世武. γ -Ce₂S₃型红颜料的制备研究. *稀有金属*, 2002, 26 (5): 409–412
- 86 沈化森, 黄松涛, 孙军, 古伟良, 胡永海, 凌玲, 储茂友, 沈剑韵. 连续制备红颜料用倍半硫化铈. CN 1422908A, 2003-06-11
- 87 王正德, 李保卫, 薛连伟, 王友, 孙德印, 袁万顺. 稀土倍半硫化物的低温制备方法. CN 100999332A, 2007-07-18
- 88 刘建钢, 刘建宁, 王飞, 姜银举, 罗楠颂, 萧星. 一种硫熔法制备红色颜料用倍半硫化铈的方法. CN 102107902 A, 2011-06-29
- 89 张洪杰, 于江波. 红色稀土硫化镧铈颜料及其制备方法. CN 101104746, 2008-01-16
- 90 张洪杰, 庞然, 邓瑞平, 李成宇, 宋术岩. 稀土着色剂的制备方法. CN 201110023164, 2011-07-13
- 91 Bhandari CM, Rowe DM. *Crc Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Press, 1995: 43–49
- 92 Michiels J, Gschneider KA. Electrical properties of yttrium sesquisulfide (Y₂S₃) mechanically alloyed with copper, boron, and aluminum. *J Alloys Compounds*, 1997, 247: 9–14
- 93 Ohta M, Hirai S, Kato H, Nishimura T, Uemura Y. Thermoelectric properties of lanthanum sesquisulfide with Ti additive. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 042106
- 94 Gschneider KA, Jr., Beaudry BJ, Takeshita T, Eucker SS, Taher SMA, Ho JC, Gruber JB. Low-temperature heat capacities of yttrium, lanthanum, and lutetium sesquisulfides. *Phys Rev B*, 1981, 24(12): 7187–7193
- 95 Gadzhiev GG, Ismailov Sh M, Khamidov MM, Abdullaev Kh Kh, Sokolov VV. Thermophysical properties of sulfides of lanthanum, praseodymium, gadolinium, and dysprosium. *High Temperature*, 2000, 38(6): 875–879
- 96 Gadzhiev GG, Ismailov Sh M, Abdullaev Kh Kh, Khamidov MM, Omarov ZM. Thermal and electrical properties of gadolinium sulfides at high temperatures. *High Temperature*, 2001, 39(3): 407–412
- 97 Yuan HB, Zhang JH, Yu RJ, Su Q. Preparation and thermoelectric properties of ternary rare earth sulfide γ -Ce_{3-x}Eu_xS₄. *J Rare Earths*, 2008, 26(6): 817–820
- 98 Ohta M, Kuzuya T, Sasaki H, Kawasaki T, Hirai S. Synthesis of multinary rare-earth sulfides PrGdS₃, NdGdS₃, and SmEuGdS₄, and investigation of their thermoelectric properties. *J Alloys Compounds*, 2009, 484: 268–272
- 99 Ohta M, Hirai S, Kuzuya T. Preparation and Thermoelectric Properties of LaGd_{1+x}S₃ and SmGd_{1+x}S₃. *J Electronic Mater*, 2011, 40(5): 537–542
- 100 Ohta M, Hirai S, Mori T, Yajima Y, Nishimura T, Shimakage K. Effect of non-stoichiometry on thermoelectric properties of γ -Tb₂S_{3-x}. *J Alloys Compounds*, 2006, 418: 209–212
- 101 Ohta M, Yuan HB, Hirai S, Yajima Y, Nishimura T, Shimakage K. Thermoelectric properties of Th₃P₄-type rare-earth sulfides Ln₂S₃

- (Ln=Gd, Tb) prepared by reaction of their oxides with CS₂ gas. *J Alloys Compounds*, 2008, 451: 627–631
- 102 Ivanov RA, Korsakov IE, Kuzmina NP, Kaul AR. Mixed-ligand complexes of lanthanide dialkyldithiocarbamates with 1,10-phenanthroline as precursors of lanthanide sulfides. *Mendeleev Commun*, 2000, 10(3): 98–99
- 103 Mirkovic T, Hines MA, Nair PS, Scholes GD. Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater*, 2005, 17: 3451–3456
- 104 Zhao F, Gao S. Pyrolysis of single molecular precursor for monodisperse lanthanide sulfide/oxysulfide nanocrystals. *J Mater Chem*, 2008, 18: 949–953
- 105 Redfógo M, Koktysh D, Benthem K, Rosenthal S, Dickerson J. Europium sulfide nanoparticles in the sub-2nm size regime. *Mater Chem Phys*, 2009, 115: 526–529
- 106 Li PS, Li HY, Jie WQ. Preparation and characterization of γ -La₂S₃ nanoparticles from thermal decomposition. *Int J Miner Metall Mater*, 2011, 18 (6): 748–752
- 107 Li PS, Li HY, Jie WQ. Preparation of lanthanum sulfide nanoparticles by thermal decomposition of lanthanum complex. *J Rare Earths*, 2011, 29(4): 317–320
- 108 Tian L, Ouyang T, Loh KP, Vittal JJ. La₂S₃ thin films from metal organic chemical vapor deposition of single-source precursor. *J Mater Chem*, 2006, 16: 272
- 109 Ding Y, Gu J, Zhang T, Yin AX, Yang L, Zhang YW, Yan CH. Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES₂-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (6): 3255–64
- 110 Yang P, Lv MK, Song CF, Zhou GJ, Xu D, Yuan DR. The photoluminescence characteristics of Tb₂S₃ nanoparticles embedded in sol-gel silica xerogel. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5: 187–191
- 111 王丽萍, 吴宗斌, 洪广言. 稀土硫化物-聚苯乙烯纳米复合材料的制备与表征. *化学研究*, 2001, 12(4): 1–4
- 112 Tsukahara Y, Kataoka T, Hasegawa Y, Kaizaki S, Wada Yuji. The first observation of the magnetic circular dichroism in EuS nanocrystals. *J Alloys Compounds*, 2006, 408–412: 203–206
- 113 周育先, 方珍意, 潘伟, 杨耀源, 张力强, 王向阳, 肖红涛. 低压化学气相沉积法制备 ZnSe 多晶及其性能研究. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(2): 306–308
- 114 黄占杰. 中红外导流罩及窗口材料的发展趋势. *材料导报*, 1998, 12(3): 30–33
- 115 Blodgett DW, Thomes ME, Itahn DV, Kaplan SG. Longwave infrared absorption properties of ZnS and ZnSe. *SP IE*, 2003, 5078: 137–147
- 116 杨耀源, 李卫, 张力强, 蔡以超, 田鸿昌, 东艳萍, 方珍意. ZnS 晶体的化学气相沉积生长. *人工晶体学报*, 2004, 33(1): 92–95
- 117 张素敏, 李焕勇, 李培森, 介万奇. Ca²⁺掺杂 γ -La₂S₃多晶的制备. *人工晶体学报*, 2010, 39(3): 568–572
- 118 White WB, Chess D, Chess CA, Biggers JV. BaLa₂S₄: Ceramic window material for the 8 to 14 μ m Region. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, 1981, 297: 38–43
- 119 Chess DL, Chess CA, Marks JA, and White WB, Phase equilibria and processing of infrared optical ceramics on the join CaLa₂S₄-La₂S₃. *J Ceram Process Res*, 2010, 11(4): 465
- 120 Merzbacher CI, Chess DL, and White WB. Infrared optical properties of calcium lanthanum sulfide. *Mater Lett*, 2010, 64 (3): 334
- 121 Li PS, Jie WQ, Li HY. Infrared transmission of Na⁺-doped γ -La₂S₃ ceramics densified by hot pressing. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44: 095402 (5pp)
- 122 Eastman E, Brewer L, Bromley L, Gilles P, Lofgren N. Preparation and tests of refractory sulfide crucibles. *J Am Ceram Soc*, 1951, 34(4): 128–134
- 123 任杰, 周春根. 硅热还原三硫化二铈制备单硫化铈. *湖南有色金属*, 2006, 22(2): 33–36
- 124 Iandelli I. Preparation and properties of CeS by combining sulfur and cerium. *Gazz Chim Ital*, 1955, 85: 881–884
- 125 Eastman ED. A new preparation method and characterization for CeS with CeH₂ and Ce₂S₃. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 2488–2493
- 126 Flahaut. Preparation and characterization of CeS by Aluminothermic Reduction Ce₂S₃. *Compt Rend*, 1956, 242: 1318–1325
- 127 姜银举, 秦凤启, 郝占忠. 碳热还原法制备单硫化铈的反应机理探讨. *稀土*, 1994, 15(3): 58–60
- 128 Didchenko R. A new preparat ion method for CeS by electrolysing mixture CeCl₃ and Ce₂S₃ in the electrolyte of the KCl and NaCl. *J Electrochemical Soc*, 1962, 109: 247–251
- 129 Johnson VS, Hellgardt K, Dann SE, White RJ. Synthesis and characterisation of a potential ceramic sulfide ion conductor based on the solid solution xCaS:Nd₂S₃, x = 0.7–1.0. *J Mater Sci*, 2007, 42: 1948–1954
- 130 Misawa Y, Doi Y, Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of ternary sulfides BaLn₂S₄ (Ln = Sm, Gd-Lu). *J Ceramic Soc Jpn*, 2009, 117(1): 85–88
- 131 Abutalybov GI, Mamedov AA. Kinetics of the nonradiative relaxation of excitation from the upper laser Level ⁴F_{3/2} of neodymium in the

$\text{La}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{S}_3$ glass. *Glass Phys Chem*, 2007, 33(6): 663–666

132 刘文剑, 林宪杰, 黎乐民. Eu_2S , EuS_2 电子结构和化学键的密度泛函理论研究. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(4): 435–441

133 吕海港, 黎乐民. 表观价态异常分子 EuS_2 和 Eu_2S 的泛函理论研究. 物理化学学报, 1998, 14(5): 413–418

Research progresses of lanthanide sulfides

DENG RuiPing, SONG ShuYan, PANG Ran, LI ChengYu, ZHANG HongJie*

State Key Laboratory of Rare Earth Resources Utilization; Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022

*Corresponding author (email: hongjie@ciac.jl.cn)

Abstract: Lanthanide sulfides are one kind of important functional materials with abundant structures and peculiar properties, which have wide applications in many fields, such as inorganic pigments, thermoelectric materials, optical materials and magnetic materials, etc al., and become one of the hot research topics in the world in recent years. In this review article, the synthesis methods and application research progresses of the lanthanide sulfides are summarized and commented, especially the structures, properties and applications of the $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$. Several comments on the problems existed in the research of lanthanide sulfides had been given out, and the development trends in this field are proposed.

Keywords: lanthanide sulfides, preparation, applications