

黄铁矿纳米材料制备研究进展

黎雯^{1,2,3*} 王文祥^{1,2}

(¹广东环境保护工程职业学院环境工程学院 佛山 528216; ²佛山市危险废物安全处置与综合利用工程技术研究中心 佛山 528216; ³佛山市水体新型环境污染防治工程技术研究中心 佛山 528216)

摘要 黄铁矿(FeS₂)是地壳中分布最广泛的一种硫化物矿物,因其独特的化学组成和晶体结构广泛应用于光电、催化、节能环保等领域。本文对当前制备黄铁矿的几种典型方法进行综述,重点介绍了采用水热法、溶剂热法、热注射法、硫化法制备黄铁矿的原理及相关报道。此外,分析了当前实验研究与产业发展存在的问题,指出温和条件下高纯度、高产率地制备黄铁矿是未来的发展方向。

关键词 黄铁矿 制备方法 发展方向

Recent Progress in the Preparation of Pyrite FeS₂ Nanomaterials

Li Wen^{1,2,3*}, Wang Wenxiang^{1,2}

(¹ School of Environmental Engineering, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection and Engineering, Foshan, 528216; ² Foshan Engineering Technology Research Center for Safe disposal and Comprehensive Utilization of Hazardous Waste, Foshan, 528216; ³ Foshan Engineering Technology Research Center for Emerging Water Pollution Prevention and Control, Foshan, 528216)

Abstract Pyrite (FeS₂) is the most widely distributed sulfide mineral in the Earth's crust. Pyrite is widely used in optoelectronic, catalysis, energy conservation and environmental protection, and other fields because of its unique chemical composition and crystal structure. In this paper, several typical preparation methods are summarized by collecting and analyzing the literature related to pyrite preparation in recent years. The principle and related reports of preparing pyrite by hydrothermal method, solvothermal method, hot injection method and sulfidation are mainly introduced. In addition, the existing problems in the current experimental research and industrial development are analyzed, and it is pointed out that the preparation of pyrite with high purity and high yield under mild conditions is the future development direction

Keywords Pyrite, Preparation method, Development direction

黄铁矿(FeS₂)是地壳中分布最广泛的一种硫化物矿物,它能影响甚至控制Fe、S、C、O等元素的全球循环。同时,由于黄铁矿独特的化学组成和晶体结构,使其成为具有许多特殊性质和用途的重要半导体矿物。黄铁矿理论禁带宽度约为0.95eV,与理想制备太阳能电池材料所需的1.1eV非常接近;黄铁矿具备较高的光吸收系数(对大于2.0eV的光谱,其吸光系数 α 大于 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$),因此是一种优良的光伏材料。其次,黄铁矿含有丰富的低价态还原性物质(Fe²⁺、S₂²⁻)、

活跃的表面还原活性以及电子运输能力,具有较强的还原与催化活性,可作为催化剂应用于环境和化工领域。但是,在自然环境状态下,黄铁矿不可避免地混合或掺杂一些别的物质,如白铁矿、磁黄铁矿、硒、砷、钴、锰等,这些物质会对黄铁矿的性能造成影响。此外,天然黄铁矿还存在比表面较小、反应活性较低、受环境的氧化还原电位影响等问题,因此有必要人工合成具有一定形貌结构的纯相FeS₂材料。

本文综述了黄铁矿纳米材料的制备方法,并

* 联系人,黎雯 女,讲师,博士,主要从事环境功能材料开发与应用、固废资源化处理等研究,E-mail: liwen77777@163.com

广东省基础与应用基础研究项目(2021A1515110472)、2022年度广东省普通高校重点科研平台及科研项目(2022CJPT010, 2022KCXTD049)资助

2023-04-28 收稿,2023-06-08 接受

总结了黄铁矿纳米材料工业化生产所面临的问题及未来发展趋势,为黄铁矿纳米材料的大规模制备和低成本应用提供参考。

1 FeS₂ 的合成方法

1.1 水热法

水热法是合成纳米材料的常用方法。水热法可以在某些压力容器的协助下,形成超临界水热条件,在分子水平上实现化合物的高温合成。1912年,Allen等^[1]首次采用水热法通过可溶性硫代硫酸盐与亚铁盐作用合成 FeS₂ (如式(1)所示)。检测发现,合成的 FeS₂ 为立方体结构,晶格常数 $a = 5.141 \text{ \AA}$;反应时间和 pH 对 FeS₂ 结构的影响较大。



在水热法合成 FeS₂ 反应中,反应物铁源一般采用亚铁盐^[2-9]、铁盐^[10-13]或金属铁单质^[14,15],硫源可采用硫代硫酸盐^[2,6,7-9]、Na₂S^[10,13]、S^[5]、硫脲^[14]、L-半胱氨酸^[16]、焦硫酸钠^[6]等。也可以在一定条件下直接热解含铁、硫的络合物如 Fe(S₂CNEt₂)₃、Fe(acac)₃^[2]等生成黄铁矿。由 Fe 和 S 组成的化合物种类繁多,包括黄铁矿、白铁矿、FeS、Fe₇S₈等,受反应物的分散程度及工艺条件的影响,这些物质会出现在最终合成产物中,影响黄铁矿的纯度。Ma等^[17]采用水热法分别合成黄铁矿和白铁矿。以综合合成图的形式系统地研究了 FeS₂ 多晶型的形成条件和相纯度。研究表明,在 pH 为 1.5~2.7,温度为 190~225 °C 条件下能得到纯的白铁矿;在 pH 接近于 0.7,温度高于 240 °C 时可以得到纯的黄铁矿。Duan等^[18]采用溶胶-凝胶水热法,通过添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作稳定剂,在 S 和嘧啶的辅助下,利用硫脲水解产生 S²⁻与 Fe²⁺反应生成颗粒状 FeS₂,当 S 与 Fe 的原子比为 3:1 时,可得到较纯的黄铁矿。Yuan等^[14,18]采用乙醇胺-水两相体系,通过调节乙醇胺和水的体积比,可以合成立方体、薄片状、棒状等不同形状的黄铁矿(图 1)。Henríquez等^[19]采用微波辅助水热法,在 130 °C 和 160 °C 条件下获得了微米级、纳米级的立方晶型、准立方晶型和花状的 FeS₂。此外,研究表明,加入大分子结构的表面活性剂,如 PVP、聚乙二醇(PEG)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)等可有效提高铁和硫的分散度,使其在固

定比例下能够充分接触并反应,从而获得较纯的黄铁矿。表 1 总结了采用水热法合成各种形状黄铁矿的代表性报道。

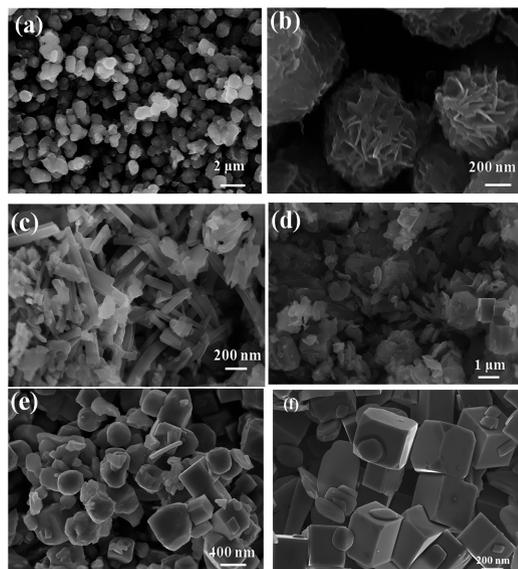


图 1 采用水热法合成 (a,b) 花形球状、(c) 条状、(d) 片状、(e,f) 立方晶型 FeS₂ 的 SEM 图^[19]

Fig. 1 SEM images of flower-like microspheres (a, b), stripe-like (c), flake-like (d) and cubic-shape (e, f) FeS₂ by hydrothermal method^[19]

1.2 溶剂热法

溶剂热法是利用有机溶剂将溶解在其中的反应物包围,形成一个基团,从而提高了反应物的分散度,可以定向获得一定尺寸、形状和结构的材料。在反应体系中,溶剂种类会影响反应物活性物种在液相中的浓度、解离程度以及聚合态分布等,从而改变反应过程和反应路线,影响最终产物。此外,有机溶剂的沸点相对较低,在加热条件下,反应体系的温度和压力都处于临界物浓度和临界压力之上,此时的反应体系既具有液体的溶解特性,又具有气体的传递特性,可以促进或加速常规条件下难以发生的反应。因此,相比水热法,溶剂热法能在相对较低温度下获得晶形结构更完美的纳米材料。Chen等^[21]以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙二醇为溶剂,通过在高压反应釜中 180 °C 反应 12h,获得球形的 FeS₂。在添加表面活性剂 PVP 后,可获得尺寸 0.5~1 μm、厚度为 60nm 的 FeS₂ 纳米薄片。Southouse等^[22]以油胺为封闭剂,通过溶剂热法合成了超细 FeS₂ 纳米颗粒。高分辨电子显微(HREM)图显示颗粒尺寸直径在 3~6 nm 范围内;高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)显示颗粒呈现各向异性,长宽

表 1 采用水热法合成 FeS_2 的代表性报道Tab. 1 Reported hydrothermal synthesis of FeS_2

形状	反应条件	铁源	硫源	助剂	参考文献
颗粒状	200℃, 48h	FeCl_2	S	明胶	[5]
颗粒状	200℃, 24h	FeCl_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	[8]
颗粒	160℃, 40h	FeSO_4	硫脲, S	PVP, 噻啉	[14]
颗粒	200℃, 24h	FeSO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S, Na_2S	-	[2]
纳米棒	70℃, 9~16h	FeSO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	-	[6]
纤维状	200℃, 24h	FeSO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S	-	[7]
球状	180℃, 48h	FeSO_4	Na_2S , S	PEG-400	[11]
球状	180℃, 4h	FeSO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	[4]
球状	200℃, 24h	FeCl_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	[9]
球状	200℃, 24h	Fe	S	CTAB	[14]
球状	180℃, 24h	FeCl_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	[20]
不规则微球	200℃, 1.5h	FeCl_3	Na_2S	PVP	[13]
椭圆柱	200℃, 12h	Nano- Fe_3O_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S	1-氨基辛烷, 乙醇	[2]
立方体	160℃, 6h	Fe 薄片, FeCl_3	Na_2S , S	-	[15]
准立方体, 花状	130℃, 3h	FeCl_3	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, S_8	-	[19]
立方体	160℃, 3h	FeCl_3	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, S_8	-	[19]
立方体, 薄片状, 十四面体	200℃, 48h	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	L-半胱氨酸	乙醇	[19]
花状	180℃, 18h	FeCl_3	SDS, Na_2S	SDS, CTAB, Triton-X	[10]

比大于 2, 尺寸均一(图 2)。

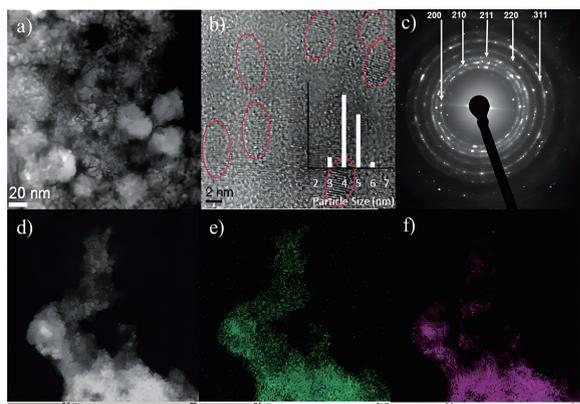


图 2 溶剂热法制备 FeS_2 的 (a,d) HAADF-TEM 图、(c) HREM 图、(c) SAED 图、(e) 元素 Fe 和 (f) 元素 S 分布图^[22]

Fig. 2 (a,d) HAADF-TEM image, (b) HREM image, (c) SAED image (e) Fe k line signal mapped, and (f) S k line signal mapped of FeS_2 nanoparticle prepared by solvothermal method^[22]

溶剂的物理化学性质会影响反应物的扩散行为、溶解度和反应活性,采用不同的溶剂,制备的材料其形貌结构也不一样。E' jazi 等^[23]对比了乙醇、1-丙醇、2-丙醇、正丁醇、乙二胺等不同有机溶剂对所得 FeS_2 形貌结构的影响,发现在同等条件下,以乙二胺、1-丙醇、2-丙醇、正丁醇为溶剂时,得到的是赤铁矿或赤铁矿、白铁矿与黄铁矿的混合物;当采用乙醇作为溶剂时能获得较纯的黄铁矿。此外,在同一有机溶剂中,铁源种类、反应

温度、前驱体的摩尔浓度也会影响产物的纳米结构。例如 Kar 等^[24]在同样以乙二胺为溶剂的情况下,采用不同的铁盐(硝酸铁、氯化铁、硫酸亚铁)、不同的硫源(硫化钠、硫脲)在不同的反应温度下制备了一维纳米线、纳米带、六边形薄片等不同形状的 FeS_2 。截止到目前,通过溶剂热法可获得纳米立方晶型^[25,26]、球形^[25]、颗粒状^[27]、薄片状^[24]、纳米线^[24]等形状的黄铁矿。(表 2)。

1.3 热注射法

热注射法于 20 世纪 90 年代由 Murray 等^[33]首次提出,它是一种在惰性气氛下将一种反应物前驱体快速注入另一种反应物前驱体(配体)的高沸点热溶剂中进而快速成核长大生成纳米晶的方法^[34]。在注入反应物后,由于溶液处于过饱和状态,合成反应瞬间进入成核阶段。而注入反应物同时会降低溶液温度。当溶液温度低至一定程度时,成核过程终止,此时进入晶型的生长阶段。通过热注射法可以将材料的成核和生长阶段分开,能获得高质量、高分散、具备量子点性能的纳米材料。热注射法也常用于制备纳米级 FeS_2 。例如, Douglas 等^[35]将含 FeCl_2 、二甲基亚砷、巯基乙酸的混合液注入到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中,氮气氛围下 139℃ 回流 4h,获得具有量子限域效应、直径在 2~5 nm 的超细 FeS_2 纳米晶体。

采用热注射法合成 FeS_2 的步骤通常包括分别配制含铁或硫的前驱体 A 和 B,然后用注射器

表2 采用溶剂热法合成 FeS₂ 的代表性报道Tab. 2 Reported solvothermal synthesis of FeS₂

产物形状	反应条件	铁源	硫源	溶剂或助剂	文献
纳米颗粒	190~240℃, 18h	二乙基二硫代氨基甲酸铁盐	S	十八烷基胺	[27]
纳米颗粒	180~190℃/240℃, 18h	二乙基二硫代氨基甲酸铁盐	S	DMF	[27]
纳米颗粒	190℃, 22h	二乙基二硫代氨基甲酸铁盐	S	三正辛基氧膦	[27]
纳米颗粒	160℃, 3~6h	Fe(CH ₃ COO) ₂	S	乙醇, 油胺	[22]
纳米颗粒	220℃, 12h	Fe(acac) ₃ ,	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O, S	油酸, 油胺	[28]
纳米颗粒	290℃, 1h	Fe ₂ O ₃	硫粉	油胺, 十八烯酸, CTAB	[29]
球状	260℃	Fe ₂ O ₃	S	1-辛醇	[24]
球状	180℃, 12h	FeSO ₄ ·7H ₂ O	尿素, 升华硫	DMF, 乙二醇	[21]
球状	180℃, 3h	FeCl ₃ ·6H ₂ O	NH ₂ CSNH ₂	乙二醇	[31]
立方体	180℃, 18h	FeCl ₂	S	油胺, 1,2-十二烷二醇	[30]
立方体	260℃	Fe ₂ O ₃	S	1-辛胺, 1-辛醇	[24]
立方体	140℃, 30min; 180℃, 2h	β-FeOOH 纳米线	硫粉	十八烷基胺	[25]
薄片, 颗粒	200℃, 4h	Fe ₂ (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	硫脲	乙二醇, PVP	[32]

抽取前驱体 B 在惰性气体保护下快速注射到一定温度下的前驱体 A 中, 混合后加热一段时间即可得到产物。在这过程中, 表面活性剂的种类、前驱体的浓度、反应时间和温度都是影响 FeS₂ 纳米晶型结构的调控因素。表面活性剂可以降低晶体在成核生长过程中的表面能, 维持晶型稳定。此外, 还能根据晶体的不同晶面吸附表面活性剂的差异性, 控制晶体生长方向, 获得不同形状及尺寸的纳米材料。二苯醚^[36-38]、油胺^[39]、十八烷基胺^[36, 40]、三辛基氧化膦^[39]等是制备纳米 FeS₂ 常用的表面活性剂(配体)。前驱体浓度不仅影响

晶体的成核和生长, 还决定了最终产物的物相。在成核阶段, 前驱体浓度决定了反应体系中单体的化学势; 在生长阶段, 前驱体浓度影响晶核的生长速率, 进而影响晶体各向同性和各向异性生长^[40]。Ge 等^[37]系统研究了单体初始浓度对热注射法合成黄铁矿 FeS₂ 的形貌结构和紫外吸收性能的影响。结果发现, 单体浓度不同会影响黄铁矿{100}、{110}、{100}面的生长情况; 随着浓度的增加, 产物形状由精细的颗粒状变为纳米片, 再变为球状。同时, 产物的形状也影响着黄铁矿的紫外吸收性能。

表3 采用热注射法合成 FeS₂ 的代表性报道Tab. 3 Reported hot injection synthesis of FeS₂

产物形状	反应条件	前驱体	注射液	文献
纳米点	220℃, 40~120min	FeCl ₂ , 十八烷基胺	S, 二苯醚	[41]
纳米颗粒	139℃, 4h	FeCl ₂ , 二亚甲基砷、巯基乙酸	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O, 水	[35]
纳米颗粒	100℃	FeCl ₃	合成多硫化钠	[42]
纳米颗粒	220℃, 2h	FeCl ₂ , 十八烷基胺、油胺	S, 二苯醚	[36]
纳米颗粒	230℃, 2h	FeCl ₂ , 油胺、三辛基氧化膦	S, 油胺	[38]
纳米颗粒, 纳米片	180℃, 5min~6h	FeCl ₂ , 油胺	S, 二苯醚	[37]
纳米稻壳	210℃, 1h	FeCl ₂ , 乙醇胺	S, 二苯醚	[43]
纳米立方体	180~260℃, 1~24h	FeCl ₂ , 油胺	S, 油胺	[44]
纳米立方体, 爆米花状, 纳米球, 片状	120~220℃, 90min	FeCl ₂ , 十八烷基胺	S, 二苯醚	[45]
纳米棒	200℃, 3h	FeCl ₂ , 十八烷基胺	S, 二苯醚	[46]
棒状, 纳米立方体团聚物, 六边形片状	220~250℃, 2h	FeCl ₂ , 油胺/十八烷基胺	S, 二苯醚	[47]
纳米晶	220℃, 90min	FeCl ₂ , 十八烷基胺	S, 二苯醚	[48]
纳米颗粒	240℃, 4h	乙酰丙酮亚铁, 油胺	S, 油胺	[49]

1.4 硫化法

硫化法与化学气相沉积法类似, 是将含硫气体(如 H₂S)或硫蒸汽在金属或金属氧化物前驱体表面发生反应, 生成金属硫化物。硫化法的一般步骤是先制备前驱体溶液, 然后通入含硫气体, 在一定温度和压力下进行热硫化。或者直接按照

一定比例将金属粉末和硫粉充分混合后, 在一定温度和压力下热硫化。Li 等^[50]以合成的 α-FeF₃·3H₂O 纳米线为前驱体, 通过在管式炉中 500℃、氩气氛下加热硫粉和 α-FeF₃·3H₂O 纳米线, 大规模合成了纯相 FeS₂ 纳米线。硫化法是规模化合成具有统一结构 FeS₂ 的最佳方法, 合成过程不会产生废水, 操作简单。铁源包括铁的氧化物、氢

氧化物和盐类,硫源主要为硫粉和 H_2S 气体。合成过程中使用的模板剂、前驱体种类是影响产物形貌结构的关键。采用不同形貌结构的前驱体可以得到类似结构的 FeS_2 纳米材料。例如, Shi 等^[51] 采用 Fe_3O_4 纳米管作为前驱体,可以得到 FeS_2 纳米管。Zhang 等^[52] 通过共沉淀反应制备 FeC_2O_4 纳米带,以此为前驱体通过高温煅烧和硫化得到含有介孔结构的 FeS_2 纳米棒(如图 3 所示)。在 FeS_2 合成过程中,前驱体起着结构模板的作用,所合成的一维介孔 FeS_2 具有超高应变弛豫效应及钠离子传输速率。Li 等^[53] 采用具有纳米孔隙结构的阳极氧化铝(AAO)作为模板剂,将其浸泡在含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的有机溶液中,热硫化合成了 FeS_2 纳米线和纳米管。合成的 FeS_2 纳米线和纳米管直径与 AA0 孔隙大小相一致。在合成过程中,AA0 的孔隙成为了 FeS_2 的生长空间,

决定了 FeS_2 的形貌结构。采用硫化法合成黄铁矿 FeS_2 的相关报道如表 4 所示。

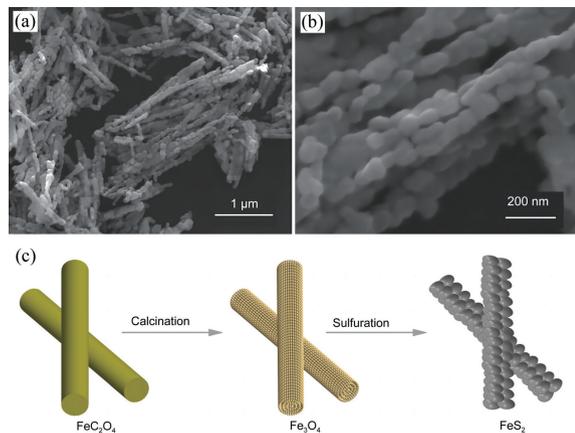


图 3 硫化法合成一维介孔结构 FeS_2 纳米棒的 SEM 图和机理示意图^[52]

Fig. 3 (a, b) SEM images and (c) schematic illustration of formation of one-dimensional mesoporous FeS_2 nanorods^[52]

表 4 采用硫化法合成黄铁矿 FeS_2 的代表性报道

Tab. 4 Reported sulfidation synthesis of FeS_2

产物形状	反应条件	铁源	硫源	模板剂	参考文献
颗粒状	400℃, 3h	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 NaOH 合成前驱粉体	升华硫	-	[54]
纳米线	350℃, 3h	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液	升华硫	ZnO 纳米棒	[55]
纳米管	400℃, 5h	Fe_3O_4 纳米管	硫蒸汽	-	[51]
纳米带	500℃, 1h	$\text{FeO}(\text{OH})$ 纳米带	硫粉	-	[56]
纳米带	350℃, 3h	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米管	升华硫	ZnO 纳米棒	[57]
介孔纳米棒	500℃, 2h	FeC_2O_4 纳米带	硫粉	-	[53]

1.5 其他方法

随着研究的深入,越来越多的方法用于合成 FeS_2 ,如机械力化学法、微波辅助合成法、化学气相沉积法、热压法等。机械力化学法是一种固相合成技术,通过机械能引发物质的结构变化和化学反应。Shi 等^[58] 采用机械力化学法,将铁粉、升华硫、乙醇在无保护气情况下湿法球磨 48h,所获得的产物再于真空管式炉中 300℃ 加热 3h,优化晶型结构,得到了具有较强催化性能的 FeS_2 纳米颗粒。多种方法的结合使用可进一步优化 FeS_2 的晶型结构,从而获得更优越的物理化学性能。

例如, Ferreira 等^[59] 将铁块、硫粉在管式炉中 650℃ 加热 12h 后,再将所得粉末在高密度石墨磨具中通过热压法获得晶型结构较完美的致密纯相黄铁矿 FeS_2 球团。为了定向合成具有一定形貌结构的 FeS_2 ,李苞等^[60] 先将铁盐、乙二醇、乙二胺等混合,在高压反应釜中合成具备花状微纳米结构的铁醇盐中间体,然后再在 H_2S 和 N_2 混合气氛下烧结获得 FeS_2 。预先合成的铁醇盐中间体可以很好地抑制材料的粉化,使合成的 FeS_2 能保持多孔的花状微纳米结构。采用其他方法合成黄铁矿 FeS_2 的部分代表性成果列于表 5。

表 5 其他方法合成黄铁矿 FeS_2 的代表性报道

Tab. 5 Representative report on synthesis of pyrite FeS_2 by other methods

方法	产物形状	铁源	硫源	助剂	文献
机械力化学法	颗粒	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S	乙醇	[61]
机械力化学法	颗粒	铁粉	升华硫	乙醇	[58]
机械力化学法	无规则颗粒	铁粉	硫粉	-	[62]
微波辅助合成法	颗粒	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	[63]
气溶胶辅助化学气相沉积法	无规则颗粒	$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})_2)_3]$		四氢呋喃	[64]

2 结论与展望

天然黄铁矿虽然储量丰富,但作为功能材料在光电、催化、环保节能领域的应用仍存在着一定的局限性。合成具有特定形貌结构和一定光电性能、催化性能的黄铁矿及黄铁矿型材料,是破除天然黄铁矿推广应用局限性的一个方向。但是目前黄铁矿的制备方法仍局限于常见的水热法、溶剂热法和热注射法,在实现商业化生产上仍面临着许多困难:(1)产物纯度低,通常会掺杂其他硫化物;(2)产率低,无法大量获得形貌结构统一的黄铁矿;(3)合成条件苛刻,绝大多数黄铁矿的合成方法需要在惰性气氛下进行,这在规模化生产中具有一定难度;(4)水热法、溶剂热法会产生大量的废液,也面临着绿色生产的问题。

近几年,有关黄铁矿功能材料研究方向转向了黄铁矿型功能材料、基于黄铁矿的复合功能材料及掺杂其他元素的黄铁矿型功能材料等的开发研究。但是材料的制备方法并未取得较大的突破。总的来说,传统的水热法、溶剂热法、热注射法等方法可以获得具有一定结构的 FeS_2 ,但其走向工业化生产道路任重道远。

参 考 文 献

- [1] Allen E T, Crenshaw J L, Johnston J, et al. *Am. J. Sci.*, 1912, 33(4): 169~236.
- [2] Xia J, Jiao J, Dai B, et al. *RSC Adv.*, 2013, 3(17): 6132~6140.
- [3] Yang Z, Liu X, Feng X, et al. *J. Appl. Electrochem.*, 2014, 44(10): 1075~1080.
- [4] Akhoondi A, Aghaziarati M, Khandan N. *Appl. Nanosci.*, 2013, 3(5): 417~422.
- [5] Liu S, Wu J, Yu P, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, 9(1): 549.
- [6] Namanu P, Jayalakshmi M, Bhat K U. *J. Mater. Sci.*, 2015, 26(11): 8534~8539.
- [7] Liu W, Xu L, Li X, et al. *RSC Adv.*, 2015, 5(4): 2449~2456.
- [8] Kaur G, Singh B, Singh P, et al. *RSC Adv.*, 2016, 6: 99120~99128.
- [9] Kaur G, Singh B, Singh P, et al. *ChemistrySelect*, 2017, 2(6): 2166~2173.
- [10] Kush D P, Mehra N, Deka S. *Sci. Adv. Mater.*, 2013, 5(7): 788~795.
- [11] Layek A, Midya S, Ray P P. *J. Mater. Sci.*, 2013, 24(10): 3749~3755.
- [12] Midya S, Layek A, Dey A, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2014, 30(8): 770~775.
- [13] Wu J, Liang Y, Bai P, et al. *RSC Adv.*, 2015, 5(80): 65575~65582.
- [14] Yuan B, Luan W, Tu S. *Mater. Lett.*, 2015, 142: 160~162.
- [15] Qiu X, Liu M, Hayashi T, et al. *Chem. Commun.*, 2013, 49(12): 1232~1234.
- [16] Yuan B, Luan W, Tu S, et al. *New J. Chem.*, 2015, 39(5): 3571~3577.
- [17] Ma K, Lefevre R, Li Q, et al. *Chem. Sci.*, 2021, 12(41): 13870~13877.
- [18] Duan H, Zheng Y F, Dong Y Z, et al. *MRS Bull.*, 2004, 39(12): 1861~1868.
- [19] Henríquez R, Vásquez C, Muñoz E, et al. *Physica E*, 2020, 118: 113881.
- [20] 杨坤坤, 杨少华, 赵平, 等. *无机材料学报*, 2017, 32(07): 691~698.
- [21] Hu Z, Zhu Z, Cheng F, et al. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(4): 1309~1316.
- [22] Southouse J P, Lazzarini L, Ibhaddon A O, et al. *New J. Chem.*, 2021, 45(38): 17808~17815.
- [23] E'Jazi N, Aghaziarati M. *Adv. Powder Technol.*, 2012, 23(3): 352~357.
- [24] Kar S, Chaudhuri S. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 398(1): 22~26.
- [25] Yu B, Zhang X, Jiang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(6): 2211~2214.
- [26] Adhikari M, Singh A, Echeverria E, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(23): 14104~14110.
- [27] Yoder T S, Cloud J E, Leong G J, et al. *Chem. Mater.*, 2014, 26(23): 6743~6751.
- [28] Dewald G F, Liaqat Z, Lange M A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(33): 17952~17956.
- [29] Guo J, Liang S, Shi Y, et al. *RSC Adv.*, 2015, 5(89): 72553~72561.
- [30] Liu W L, Rui X H, Tan H T, et al. *RSC Adv.*, 2014, 4(90): 48770~48776.
- [31] Tripathi J, Chandrawat G S, Singh J, et al. *J. Alloys Compd.*, 2021, 861: 157977.
- [32] 郭传华, 单楠楠, 刘美英. *化学研究与应用*, 2010, 22(05): 617~621.
- [33] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(19): 8706~8715.
- [34] 吴健豪, 赵婉, 陈默, 等. *稀有金属*, 2022, 46(01): 96~108.
- [35] Douglas A, Carter R, Oakes L, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11156~11165.
- [36] Zhu L, Richardson B J, Yu Q. *Chem. Mater.*, 2015, 27(9): 3516~3525.
- [37] Ge H, Hai L, Prabhakar R R, et al. *RSC Adv.*, 2014, 4(32): 16489~16496.
- [38] Mangham S C, Alam Khan M, Benamara M, et al. *Mater. Lett.*, 2013, 97: 144~147.
- [39] Bhandari K P, Koirala P, Paudel N R, et al. *Sol. Energy*

- Mater. Sol. Cells, 2015, 140: 108~114.
- [40] 楼孙棋. 全无机铈铅卤钙钛矿复合发光材料的合成、性能及其应用. 华东师范大学硕士学位论文, 2018.
- [41] Gong M, Kirkeminde A, Ren S. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 2092.
- [42] Dubey A, Singh S K, Tulachan B, et al. *RSC Adv.*, 2016, 6(20): 16859~16867.
- [43] Alam Khan M, Manasreh M O, Kang Y. *Mater. Lett.*, 2014, 126: 181~184.
- [44] Jiang F, Peckler L T, Muscat A J. *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15(8): 3565~3572.
- [45] Kirkeminde A, Ren S. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(1): 49~54.
- [46] Truong N T N, Nguyen T P N, Pham V T H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, 54(4): 45001.
- [47] Zhu L, Richardson B J, Yu Q. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 1029~1037.
- [48] Gong M, Kirkeminde A, Kumar N, et al. *Chem. Commun.*, 2013, 49(81): 9260~9262.
- [49] Wei B, Wang C, He Y, et al. *Compos. Commun.*, 2021, 24:100652.
- [50] Li L, Cabán-Acevedo M, Girard S N, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2112~2118.
- [51] Shi X, Tian A, Xue X, et al. *Mater. Lett.*, 2015, 141:104~106.
- [52] Zhang Z, Zhong X, Zhang Y, et al. *Rare Metals*, 2022, 41(1):21~28.
- [53] Li Y, Han Z, Jiang L, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, 72(1): 100~105.
- [54] 夏青, 徐宇兴, 周运成, 等. *化工学报*, 2021, 72(05): 2849~2856.
- [55] Wang M, Chen C, Qin H, et al. *Adv. Mater. Interf.*, 2015, 2(12): 1500163.
- [56] Huang Q, Ling T, Qiao S, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(38): 11828~11833.
- [57] Wang M, Xing C, Cao K, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(25): 9496~9505.
- [58] Shi X G, Ma K, Gu Y W, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 292:121060.
- [59] Ferreira H M, Lopes E B, Malta J F, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, 159:110296.
- [60] 李菡, 李凡, 代冬梅, 等. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(01): 64~71.
- [61] Zhang D, Tu J P, Xiang J Y, et al. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(27): 9980~9985.
- [62] Shirota G, Nasu A, Sakuda A, et al. *Electrochemistry*, 2022, 90(3): 037011.
- [63] Kim E J, Batchelor B. *Mater. Res. Bull.*, 2009, 44(7): 1553~1558.
- [64] Khalid S, Ahmed E, Azad Malik M, et al. *New J. Chem.*, 2015, 39(2): 1013~1021.

(上接第 1443 页)

- [24] Hassan S, Zhou Y, Zhang L, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(14): 7757~7766.
- [25] Harriman A, Elliott K J, Alamiry M A H, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(14): 5834~5842.
- [26] Seetharaman A, Sivasubramanian D, Gandhiraj V, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(43): 24192~24205.
- [27] Raavi S S K, Yin J, Grancini G, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(52): 28691~28700.
- [28] Swain D, Rana A, Panda P K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2014, 610~611: 310~315.
- [29] Anusha P T, Thomas A R, Philip R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 641: 23~28.
- [30] Jagannath G, Eraiah B, Gaddam A, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(9): 5591~5602.
- [31] Bao S J, Xu Z M, Yu T C, et al. *Research*, 2022, 2022(2): 9819343.
- [32] Wang Z K, Du M H, Pierre B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(18): 9982~9987.
- [33] Geng K S, Yang X Q, Zhao Y J, et al. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(31): 12386~12395.
- [34] Shi Z, Zhou Y, Zhang L, et al. *Dalton Transac.*, 2015, 44(9): 4102~4107.
- [35] Zhu G Y, Long Y, Ren H Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(39): 22549~22557.
- [36] 郭燕妮, 黄丽, 季常青, 等. *材料导报*, 2012(S1): 66~69.
- [37] Bao S J, Xu Z M, Huang Z W, et al. *Sci. China Mater.*, 2023, 66: 3278~3284.