

# 含银的锗硫属化合物的合成发展研究



崔灿, 白音孟和\*, 贾国鑫, 特日格勒

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古呼和浩特 010022

**摘要:** 近年来, 含锗的硫属化合物因其复杂的结构性质和潜在应用价值引起人们关注, 并且在非线性光学、分子筛、离子交换等方面应用广泛。而族 11 元素 Ag 已被证明是成功的多功能元素经常被用于合成, 因为它们本身具有丰富的配位方式和电热性能, 除此之外还增强了亲金属相互作用, 克服了阳离子金属中心之间的排斥力, 更容易进入骨架形成具有独特拓扑结构的新型材料。这些材料的潜在应用超越了传统领域。本文综述了含过渡金属银的锗硫属化合物的合成方法和结构方面的研究进展; 并总结过渡金属银和锗硫属化合物基本骨架中结构单元多种配位方式, 不同含过渡金属银的锗硫属化合物的合成方法, 结构特点及其应用。以及碱金属、过渡金属配合物、有机胺等做结构导向剂时含银的锗硫属化合物的合成方法结构特点和性能。

**关键词:** 过渡金属银; 锗硫属化合物; 晶体结构; 合成方法

**DOI:** [10.57237/j.mater.2023.01.002](https://doi.org/10.57237/j.mater.2023.01.002)

## Progress in the Synthesis of Germanium Chalcogenides Containing Silver

Cui Can, Baiyin Menghe\*, Jia Guoxin, Teri Gele

College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China

**Abstract:** In recent years, germanium containing sulfur compounds have attracted much attention due to their complex structural properties and potential applications, and have been widely used in nonlinear optics, molecular sieve, ion exchange and so on. Group 11 elements Ag have been proved to be successful multifunctional elements often used for synthesis, because they have rich coordination modes and electrothermal properties. In addition, they also enhance the metalophilic interaction, overcome the repulsive force between cationic metal centers, and more easily enter the skeleton to form new materials with unique topological structures. The potential applications of these materials extend beyond traditional fields. The synthesis and structure of germanium chalcogenides containing transition metal silver are reviewed in this paper. Various coordination modes of structural units in the basic framework of transition metal silver and germanium sulfide compounds, synthesis methods, structural characteristics and applications of different germanium sulfide compounds containing transition metal silver are summarized. And the synthesis of germanium sulfide compounds containing silver when alkali metals, transition metal complexes, organic amines are used as structure guide agent.

**Keywords:** Transition Metal Silver; Germanium Chalcogenide; Crystal Structure; Synthesis Method

基金项目: 内蒙古高校科研项目 (NJZZ22586); 国家自然科学基金 (21461019、21771029、11811530631、21573034); 中央高校基本研究基本基金 (DUT22LAB602).

\*通信作者: 白音孟和, [baiymh@imnu.edu.cn](mailto:baiymh@imnu.edu.cn)

收稿日期: 2023-02-20; 接受日期: 2023-03-17; 在线出版日期: 2023-03-28

<http://www.materialsr.com>

## 1 引言

应科技技术创新需求, 合成新型材料, 获得更优异的性能, 更多方面应用成为了发展的必然。硫属化合物在半导体[1-3]、光催化[4-5]、非线性光学[6-7]、磁性[8]、荧光材料[9-10]等方面应用广泛, 并且在催化, 磁性, 分子筛等方面有潜在应用价值而引起了人们的关注。同时, 为满足科技与产业发展需求, 越来越多的硫属化合物被合成出来。

随着对锗硫属化合物的研究, 人们对传统二元的 Ge-S 骨架的研究逐渐向多元的, 复杂的 Ge-M-S 骨架发展, 从而获得更为多变, 复杂的结构。锗硫属化合物骨架中最基本的结构单元为 $[GeQ_4]^{4-}$ (Q=S, Se, Te)四面体, 多个四面体结构单元通过共用角, 共用边的方式连接形成多聚体, 形成的常见的二级结构单元有 $[Ge_2Q_6]^{4-}$ 二聚体阴离子、 $[Ge_2Q_7]^{4-}$ 二聚体阴离子和 $[Ge_4Q_{10}]^{4-}$ 超四面体结构单元等。在具有特殊性质的碱金属、碱土金属, 过渡金属配合物、有机胺分子等结构导向剂的作用下, 这些二级结构单元通过聚合和桥连可以形成不同结构的含银的锗硫属化合物。

获得锗硫属化合物的方法包括高温固相合成、电化学合成、助溶剂法合成和溶剂热法合成。其中高温固相合成法选择性高, 产率高, 但是对温度要求高。溶剂热法相对温和, 获得的晶体纯度高, 但是相对周期较长, 对反应物配料比例有较高要求。助溶剂法是一种与溶剂热法相近的软化学方法, 并且该方法由于自身的优点而得到广泛应用[11]。电化学合成相较于固相法以及助溶剂法而言, 电化学方法不具有危险性, 设备简单。其中温和的溶剂热法相较于其他方法在锗硫属化合物中引入过渡金属可以使锗硫属化合物的结构更加多样化、性能变得更为丰富。

## 2 以碱金属、碱土金属作结构导向剂的含银的锗硫属化合物的合成研究进展

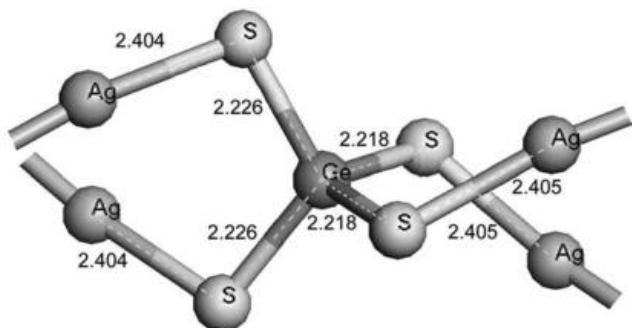
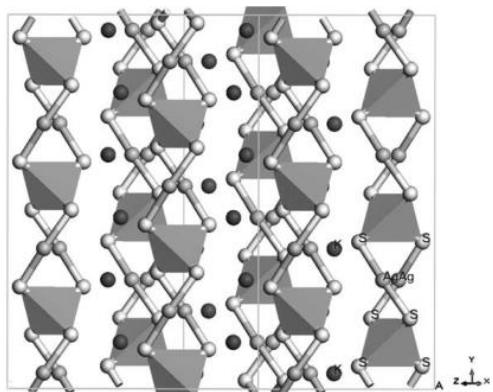
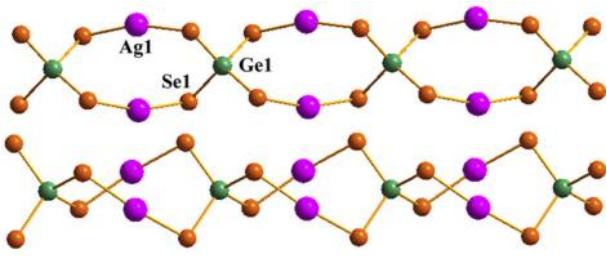
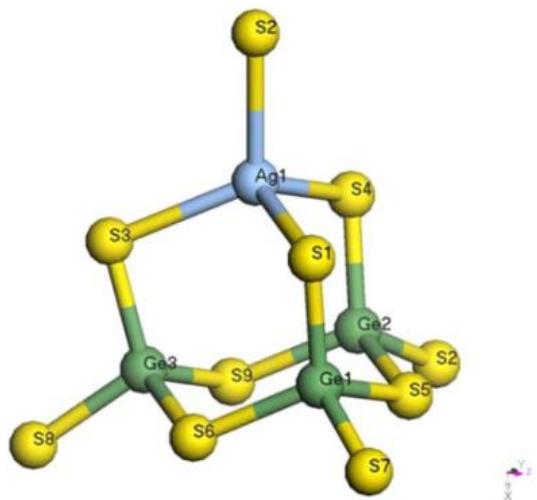
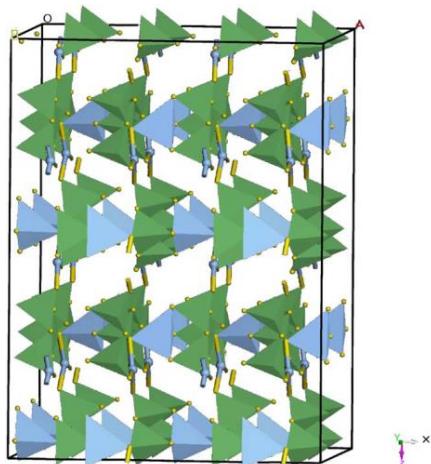
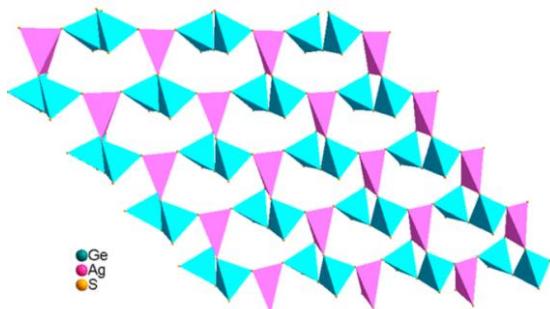
### 2.1 以碱金属作结构导向剂的含银的锗硫属化合物的合成方法和结构描述

安永林[12-15]等人以碱金属阳离子为结构导向剂,

通过溶剂热法合成出了 $K_2Ag_2GeS_4$ 、 $K_2Ag_2GeSe_4$ 、 $K_4Ag_2Ge_3S_9 \cdot H_2O$ 、 $Na_5AgGe_2S_7$ 、 $Rb_2Ag_2GeS_4$ 等五种新型含银的锗硫属化合物。

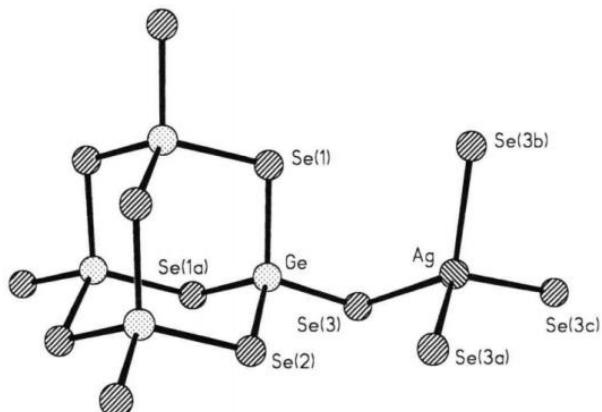
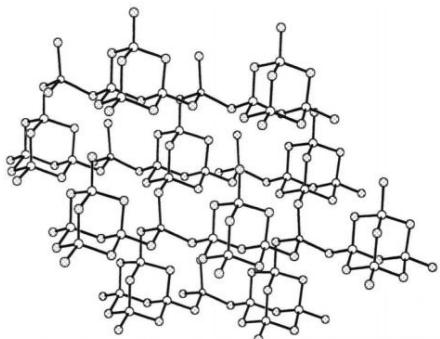
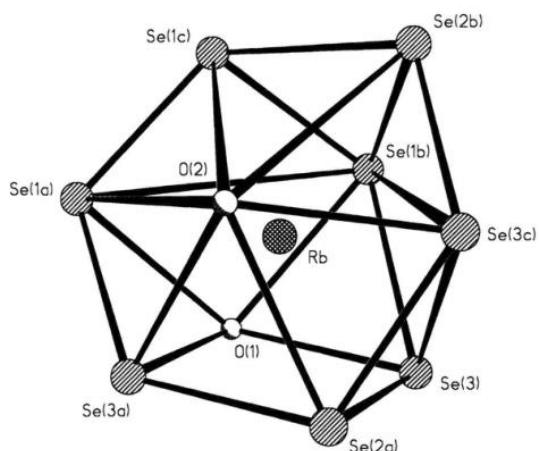
化合物(1) $K_2Ag_2GeS_4$ 由 Ge、 $AgNO_3$ 、 $K_2CO_3$  和 S 为原料, 乙醇、 $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$  为溶剂在 120 ℃ 下加热 5 天得到。(1)为一维链状结构, 结构由 $GeS_4$  四面体和二配位的  $Ag^+$  离子连接形成无限的阴离子链 $[Ag_2GeS_4]^{2-}$ ,  $K^+$  离子在链与链之间做平衡阳离子。在这个四元的锗硫属化合物的结构中,  $GeS_4$  单元为正四面体结构(见图 1)。由于桥接键方向不同,  $K_2Ag_2GeS_4$  有两种螺旋链, 为对映异构体。因此  $K_2Ag_2GeS_4$  由一对手性的对映体组成链结构(见图 2)。(2) $K_4Ag_2Ge_3S_9 \cdot H_2O$  合成方法类似(1)。 $K_4Ag_2Ge_3S_9 \cdot H_2O$  的结构单元包含三个四配位的锗原子, 每个锗原子与 4 个硫原子配位形成 $GeS_4$  单元,  $GeS_4$  共用四个角上的硫原子, 形成一个独特的原子簇 $[Ge_3S_9]^{5-}$ , 该原子簇与四面体 $Ag(1)S_4$  共用多个 S 原子形成扭曲的超四面体 $[AgGe_3S_9]^{5-}$ , 见图 4。超四面体通过和相邻超四面体的 $Ag(1)S_4$  单元共用 $Ge(2)S_4$  的 S(2)形成锯齿状链。这些锯齿状链通过超四面体结构中的 $Ge(2)$ 离子共角连接为如图 5 所示的 3D 骨架构型。

化合物(3) $K_2Ag_2GeSe_4$  使用噻酚、吡啶为溶剂。与化合物 1 同构, 其中硒原子代替了(1)中硫原子的位置。但是 2 只有一种螺旋链, 见图 3。化合物(4) $Na_5AgGe_2S_7$  则是使用 $GeO_2$ 、 $AgNO_3$ 、S、 $CH_3COONa$  和 1,2-DAP。化合物(5) $Rb_2Ag_2GeS_4$  的合成与(4)类似。 $Na_5AgGe_2S_7$  是一种具有新型二维层状结构的化合物。原子层以扭曲的四配位的 Ag 和由两个共角的 $GeS_4$  构成的二聚簇 $[Ge_2S_7]^{6-}$ 以两个共角方式链接, 形成一个 14 元环(见图 6)。电荷平衡的 $Na^+$ 阳离子位于层与层之间。 $Rb_2Ag_2GeS_4$  除平衡阳离子不同, 结构与 $Na_5AgGe_2S_7$  相同。化合物 1、2、3 以 $K_2CO_3$  为结构导向剂, 4、5 则以醋酸钠和氯化铷为结构导向剂。 $Na_5AgGe_2S_7$ 、 $Rb_2Ag_2GeS_4$  的合成表明过量的硫是有效矿化剂, 可以有效降低合成温度。与硫醇和苯硫酚相比, 单质硫在实验中更为方便、安全、从环保的角度考虑是较好的矿化剂。

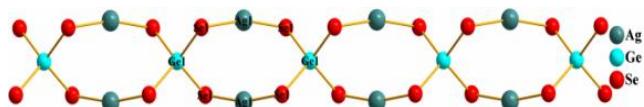
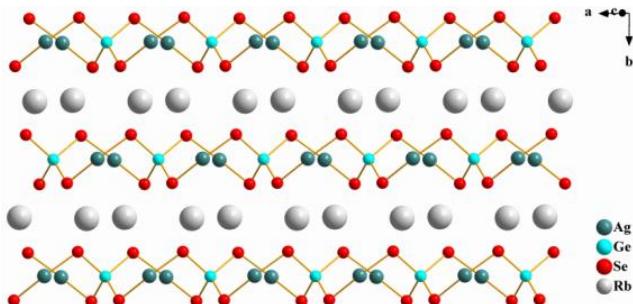
图 1 化合物(1)的阴离子链 $[\text{Ag}_2\text{GeS}_4]^{2-}$ 图 2  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  存在左旋和右旋螺旋链图 3  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{GeSe}_4$  螺旋链图 4 超四面体 $[\text{AgGe}_3\text{S}_9]^{5-}$ 中  $\text{GeS}_4$ 、 $\text{AgS}_4$  几何位置和原子标记图 5  $\text{K}_4\text{Ag}_2\text{Ge}_3\text{S}_9 \text{H}_2\text{O}$  的 3D 框架图 6  $\text{Na}_5\text{AgGe}_2\text{S}_7$  2D 层状结构俯瞰图（省略钠离子）

1997 年 Anja Loose [16] 等人  $\text{A}_2\text{CO}_3$  ( $\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) 为结构导向剂的条件下，使用溶剂热法合成了  $\text{A}_3[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$ )。化合物 6, 7 为三维网状结构。由聚  $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  阴离子和铷、铯阳离子组成。在加入  $\text{A}_2\text{CO}_3$  ( $\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) 时，Ge、Se 和  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$  进行溶剂热合成，形成了  $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  阴离子开放式骨架的结构。银原子和四个 Se 原子配位形成四面体结构，该结构和  $\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  超四面体共角形成了  $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  阴离子（见图 7），该结构单元在两个方向上进一步通过共角链接成三维网状结构（见图 8）。铷、铯阳离子位于化合物 6 和 7 的阴离子框架通道的位置如图（见图 9）。 $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  具有适应不同尺寸的阳离子的能力，通过对过渡金属配位四面体和桥接过渡金属配位四面体的  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  结构相对小的修正，可以使阳离子通道的大小和形状发生显著的变化。

2017 年姜琦琦 [17] 等人以温和的溶剂热法，使用 Ge 粉、 $\text{AgNO}_3$ 、Se 粉、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  为原料，摩尔比为  $\text{Cs: Cu: Ge: Se} = 22.99: 19.65: 15.18: 42.19$ 。加入约 0.5000g DMF/en(1:1) 的混合溶剂得合成了以碱金属作为客体阳离子的  $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeSe}_4$ (8)。

图 7  $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  阴离子非对称结构单元 (采用编号)图 8  $[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}]^{3-}$  的 3D 开放骨架图 9  $\text{Cs}_3[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{Rb}^+$  配位方式

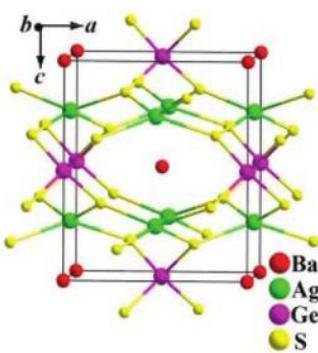
化合物 8 由四面体  $\text{GeSe}_4$  连接二配位的银离子形成无限阴离子链  $[\text{Ag}_2\text{GeSe}_4]^{2-}$  (见图 10)。链与链之间被铷阳离子分离 (见图 11)。

图 10 化合物(8)的阴离子链  $[\text{Ag}_2\text{GeSe}_4]^{2-}$ 图 11 化合物(8)的一维阴离子链  $[\text{Ag}_2\text{GeSe}_4]^{2-}$  被  $\text{Rb}^+$  阳离子分开

## 2.2 以碱土金属作结构导向剂的含银的锗硫属化合物的合成方法、结构及性质

2018 年 Chen [18-19] 等人通过高温固相法在 300 ℃ 下保持 20 小时, 升高到 900 ℃, 保持 100 小时得到了化合物  $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$ (9)。基本结构单元为高度扭曲的  $\text{AgS}_4$  四面体通过共用角相互连接形成的  $\text{Ag-S}$  二维层 (见图 12), 这些平行层通过共用角进一步与孤立的  $\text{GeS}_4$  四面体单元桥接, 形成沿  $c$  方向的三维 (3D) 开放隧道结构。其中  $\text{Ba}$  阳离子位于隧道中 (见图 13)。化合物 9 具有 NLO 活性, 且具有较强的 SHG 响应和高 LIDTs, 是很有前途的 NLO 材料。

2009 年 Cui [20] 等人通过高温固相法将起始材料  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$  按摩尔比 4:4:2:9 在 750 ℃ 的真空石英管中制备了  $\text{Ba}_4\text{Ag}_{3.95}\text{Ge}_2\text{Te}_9$ (10)。具有三维网状结构 (见图 15), 其结构包括  $\text{BaTe}_8$  三角双锥,  $\text{AgTe}_4$  四面体,  $\text{AgTe}_5$  四方锥和二聚体  $\text{Ge}_2\text{Te}_6$  单元 (见图 17)。 $\text{Ag}(1)$  原子被 5 个  $\text{Te}$  原子包围, 形成一个  $\text{Ag-Te}$  的四方锥, 两个  $\text{Ag}(1)\text{Te}_5$  四方锥和两个  $\text{Ag}(2)\text{Te}_4$  四面体通过共用边连接, 形成平面  $\text{Ag}_4$  团簇。 $\text{Ag}_4\text{Te}_{10}$  单元通过二聚体  $\text{Ge}_2\text{Te}_6$  单元连接成沿  $c$  轴方向的复杂一维链上。链与链之间在  $b$  轴方向上通过  $\text{Ag}_4\text{Te}_{10}$  单元中的  $\text{Te}$  共角连接成三维网状结构。

图 12 化合物 9 中二维直  $\text{Ag-S}$  层

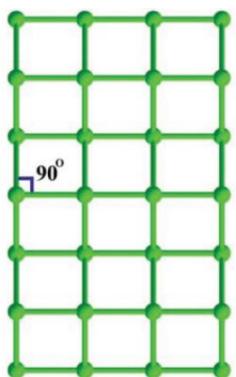
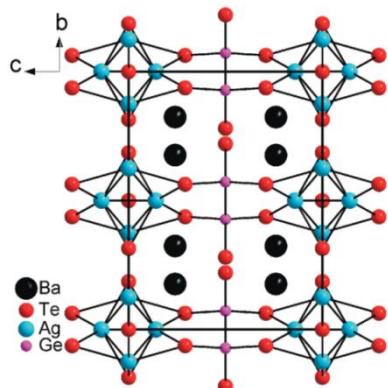
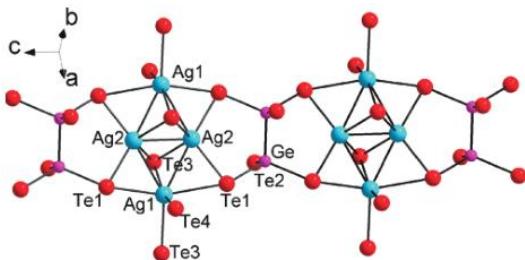


图 13 化合物 9 的三维结构

图 14  $\text{Ba}_4\text{Ag}_{3.95}\text{Ge}_2\text{Te}_9(10)$  的晶体结构图 15  $\text{Ba}_4\text{Ag}_{3.95}\text{Ge}_2\text{Te}_9(10)$  的共价框架片段, 包括  $\text{Ag}_4$  簇和  $\text{Ge}_2\text{Te}_6$  单元

## 2.3 小结

本章中主要介绍了九种化合物的合成方法及结构性质。

其中有 8 种都是以碱金属  $\text{A}_2\text{CO}_3$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 做结构导向剂, 使用了温和的溶剂热法合成的含银的锗硫属化合物, 温度条件一般为 120 °C 和 170 °C, 也有  $\text{Rb}_3[\text{AgGe}_4\text{Se}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是在 160 °C 反应得到的。化合物 8 和  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  形成了链状结构; 化合物  $\text{Na}_5\text{AgGe}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  形成了层状结构; 化合物 6, 7 和  $\text{K}_4\text{Ag}_2\text{Ge}_3\text{S}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成了网状结构。化合物  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  有着相似的合成方式, 结构

却不同, 对比可证明钾离子作为结构导向剂, 在  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  的链结构形成过程中起到了重要作用。通过对  $\text{Na}_5\text{AgGe}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Rb}_2\text{Ag}_2\text{GeS}_4$  的结构比较可以发现, 随着  $\text{Na}^+$  到  $\text{Rb}^+$  离子半径的增加, 主要的结构单元出现了明显的变化, 即  $[\text{GeS}_4]^{4-}$  取代了  $[\text{Ge}_2\text{S}_7]^{6-}$ 。这种变化可能与碱金属的结构导向作用有关。小半径的碱金属  $\text{Na}^+$  促进了高电荷密度阴离子团簇的形成。原料的使用大同小异, 但不同的矿化剂的在化合物的结构形成过程中发挥了重要作用。

以碱土金属  $\text{Ba}^{2+}$  离子为结构导向剂合成的含银的锗硫属化合物有 2 种, 都使用了高温固相法合成, 分别在 1000 °C 和 750 °C 的条件下反应形成了网状结构。 $\text{Ba}^{2+}$  离子的引入增加了化合物光学带隙, 故二者都具有半导体性质。

## 3 其它的的含银的锗硫属化合物的合成研究进展

### 3.1 其它的的含银的锗硫属化合物的合成方法

Carl D. Brunetta [21] 等人采用高温固相法在 12 小时将样品加热到 800 °C, 并在该温度下保持 96 小时合成了化合物  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4(11)$ 。产率约为 99%。该化合物的结构图如图 (见图 16), 由 S 离子与 Ag、Cd 和 Ge 离子四面体配位交替排列形成一个闭合的六边形。其中银、锗和镉都是四面体配位, 这些四面体  $\text{MS}_4$  通过角共享形成三维网络结构。 $\text{CdS}_4$  四面体彼此分离,  $\text{GeS}_4$  也是如此。其中每个  $\text{AgS}_4$  通过共享角与其他四个连接, 从而形成了一个三维网络。

John B. Pariseapb 和 Kemin Tanb [22] 采用水热法使用  $\text{GeS}_2$ 、0.6g、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (DABCO) 溶液和  $\text{Ag}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 并密封在玻璃管中, 将其放入反应釜中在 130 °C 下加热两天。合成了一种新型框架  $[(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_{22}(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})][\text{AgGe}_4\text{S}_{10}](12)$ , 并命名为 dabco-AgGS-SB2。12 结构包含双链, 由  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  超四面体作为基本结构单元, 三个基本结构单元和三配位的银共角接形成阴离子链 (见图 17)。阴离子链无限延长通过氢键链接质子化的 DABCO 分子和水分子 (见图 18)。

1996 年 Carol L. Bowes [23] 等人使用溶剂热法合成了新的含有双金属的开放框架  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}(13)$ 。

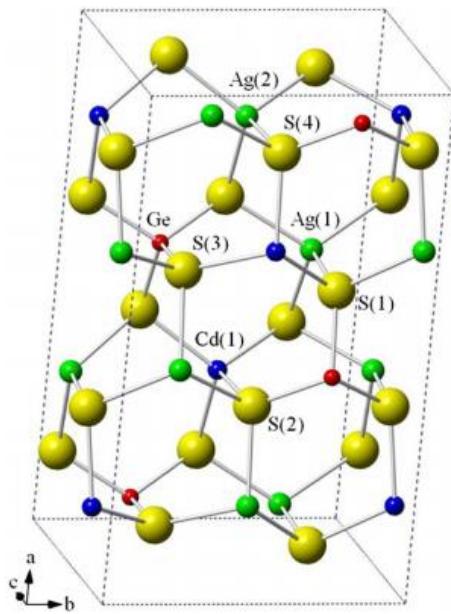
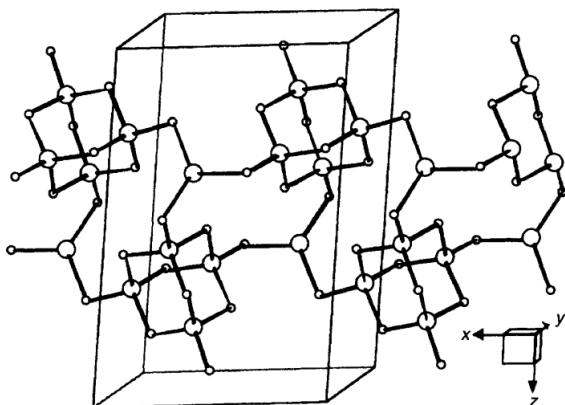
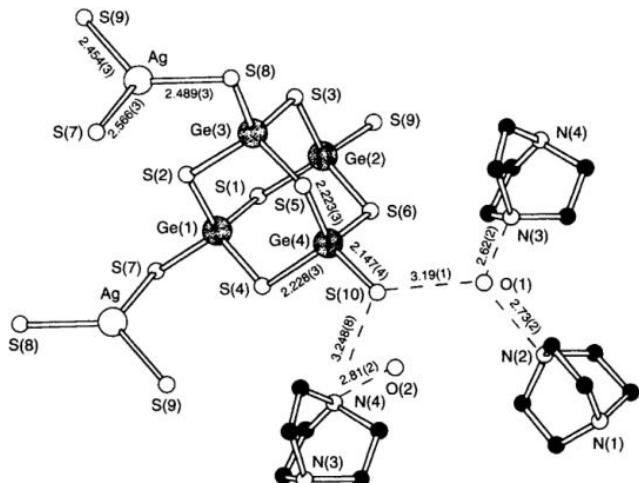
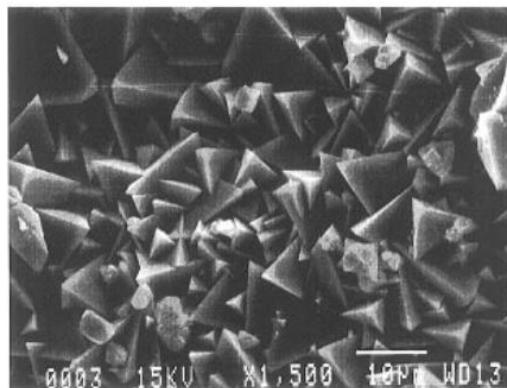
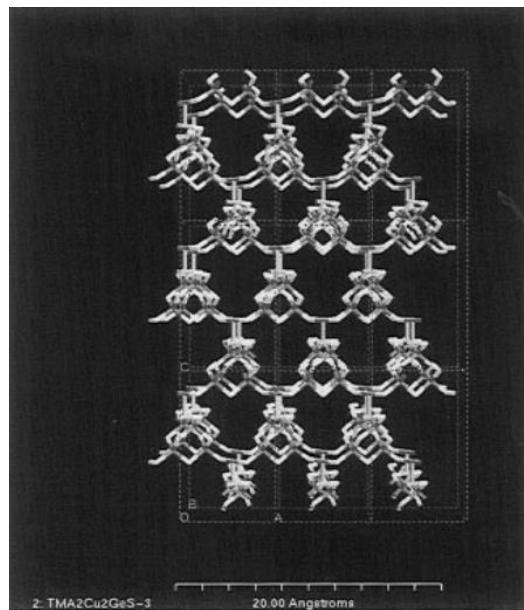
图 16 化合物  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  的结构图图 17 化合物 12 中  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^4-$  阴离子组成的双链

图 18 化合物 12 中锗、银配位的几何细节及硫化物骨架与夹带有机物的关系

化合物 13 为三开放骨架结构  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  (见图 19)。该化合物由三配位的金属 Ag 和  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^4-$  超四面体结构组成，三配位的银通过共角与同一平面的三个超四面体连接形成层，层与层之间通过超四面体共角链接形成三维网状结构 (见图 20)。

图 19  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  的扫描电镜图图 20  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{M}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  的 PXRD 全剖面结构测定

### 3.2 小结

本章介绍了三种以有机胺为结构导向剂的含银的锗硫属化合物，化合物 11 是通过高温固相法合成的，化合物 12 是通过水热法合成的链状结构，化合物 13 是通过溶剂热法合成的网状结构。12, 13 的骨架均为  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^4-$  超四面体和三配位的银构成，并且都是有机溶剂作为模板剂和平衡阳离子进入结构。说明有机溶剂在合成过程中对产物结构有相当大的影响。化合物

11 是通过高温固相法合成，结构较为致密，符合高温固相法合成的结构特点，其带隙为 2.32eV，具有半导体性质。

## 4 结论

综上所述，硫属元素自身有活跃的化学性质，易与金属或过渡金属元素形成配合物，其中锗硫属化合物因其结构性质多样而备受关注。锗硫化合物一般以 $[GeQ_4]$ <sup>4-</sup>(Q=S, Se, Te)四面体为基本结构，两个或多个 $[GeQ_4]$ <sup>4-</sup>基本结构单元通过共角或共用边聚合形成二聚体 $[Ge_2Q_8]$ <sup>4-</sup>、 $[Ge_2Q_7]$ <sup>4-</sup>、 $[Ge_2Q_6]$ <sup>4-</sup>或超四面体 $[Ge_4Q_{10}]$ <sup>4-</sup>等阴离子簇。再通过引入过渡金属银，使得锗硫属化合物拥有很多金属、半导体性能，电学性能，磁性和光致发光等性能。再由碱金属、碱土金属或有机胺为模板剂，可以得到结构更加丰富的含银的多元锗硫属化合物。通过对不同的碱金属结构导向剂，利用简单的碱金属阳离子作结构导向剂，对合成有手性的无机化合物具有一定的指导意义。通过加入不同的有机胺模板剂调控骨架金属的配比从而获得不同的超四面体结构 $[AgGe_3S_9]$ 。这说明了有机胺在超四面体结构单元的形成以及它们和过渡金属银的进一步连接方式上起到了重要的作用，而且层状化合物之间的直接连接方式不同，这说明了在模板阳离子的大小与骨架过渡金属的半径互相匹配时才能够合成出晶体。这为进一步合成新型含银的锗硫属化合物提供了一定的基础。并对开发出新型多元锗硫属化合物有很大指导意义。

## 参考文献

- [1] 韩文静, 白音孟和. 链状  $Cs_8Mn_4Sn_4Se_{16}$  和  $[Ni(1,2-dap)_3]_2Cd_2Sn_2S_8(1,2-dap:1,2-丙二胺)$  的溶剂热合成与表征 [J]. 应用化学, 2018, 35 (06): 700-707.
- [2] 白音孟和, 娜仁吉如嘎, 达力玛, 刘芳, 包永胜. 有机杂化硫代磷酸盐化合物( $H_2en$ ) $TeS_3$  和  $[Ni(en)_3]TeS_3$  的溶剂热合成与表征 [J]. 无机化学学报, 2014, 30 (08): 1763-1770.
- [3] 白音孟和, 刚刚, 娜仁吉如嘎.  $K_2CdSnS_4$  的溶剂热合成与晶体结构(英文) [J]. 无机化学学报, 2014, 30 (02): 405-410.
- [4] 马莉莉. 二维硫属化合物及其复合材料电子结构和光催化性能的研究 [D]. 湖南大学, 2019.
- [5] 刘振华. 二维锗基层状化合物合成及其光催化性质研究 [D]. 山东: 山东大学, 2016.
- [6] 赵锦旭, 张铭枢, 陈文发, 姜小明, 刘彬文, 郭国聪.

$KAg_3Ga_8S_{14}$ :一种高激光损伤阈值的中远红外非线性光学材料 [J]. 化学学报, 2022, 80 (03): 259-264.

- [7] 郭胜平. 稀土硫属红外非线性光学晶体材料 [C]//. 中国稀土学会 2021 学术年会论文摘要集., 2021: 272.
- [8] 舍乐木格. 在多胺体系中含过渡金属锌或镉的多元锑硫属化合物的溶剂热合成及性能研究 [D]. 内蒙古师范大学, 2021.
- [9] 舍乐木格, 杜翠霞, 田昕雨, 白音孟和. 含过渡金属镉或汞的四元硫化物的溶剂热合成及性能 [J]. 无机化学学报, 2021, 37 (12): 2149-2157.
- [10] 玲玲, 姜祺琪, 白音孟和. 镉汞四元硒化物  $K_8Cd_{2.79}Hg_{9.21}Se_{16}$  和  $Rb_4Hg_{3.04}Cd_{2.96}Se_8$  的溶剂热合成及表征 [J]. 无机化学学报, 2020, 36 (05): 811-818.
- [11] 白音孟和. 新型主族硫属化物的溶剂热(水热)合成 [D]. 大连理工大学, 2005.
- [12] AN. Y. L, BAI. Y. M. H, LIU. X., et al. A solvothermal synthesis and structure of  $K_2Ag_2GeS_4$  with the simplest helical chains. [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7 (1): 114-116.
- [13] YAO. H. G, ZHANG. R. C, JI S. H, Mineralizer effect on the synthesis of two types of one-dimensional chains silver-selenogermanate and selenostannate. [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13 (11): 1296-1298.
- [14] AN. Y. L, YE. L, JI. M, et al. A solvothermal synthesis and characterization of a new open-framework  $K_4Ag_2Ge_3S_9$  center dot  $H_2O$ . [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2004, 177 (7): 2506-2510.
- [15] ZHANG. C, WANG. K. N, JI. M, et al. Mild solvothermal syntheses of thioargentates A-Ag-S (A=K, Rb, Cs) and A-Ag-Ge-S (A=Na, Rb): Crucial role of excess sulfur. [J]. Inorganic Chemistry: A Research Journal that Includes Bioinorganic, Catalytic, Organometallic, Solid-State, and Synthetic Chemistry and Reaction Dynamics, 2013, 52 (21): 12367-12371.
- [16] LOOSE. A, SHELDICK. W. S, ChemInform Abstract: Quaternary Selenidogermanates (IV)  $M_3(AgGe_4Se_{10}) \cdot 2H_2O$  and  $M_2(MnGe_4Se_{10}) \cdot 3H_2O(M:Rb,Cs)$  with Open Framework Structures. [J]. ChemInform, 1997, 28 (45).
- [17] Jiang. Q. Q, Ling. L, Bai. Y. M. H, New quaternary selenogermanates of  $Rb_2Ag_2GeSe_4$  and  $Cs_2Cu_2GeSe_4$ . [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 113 (C).
- [18] LIU. C. H, LI. P. F, BING. X, et al. Experimental and theoretical studies on the NLO properties of two quaternary non-centrosymmetric chalcogenides:  $BaAg_2GeS_4$  and  $BaAg_2SnS_4$ . [J]. Dalton transactions: An international journal of inorganic chemistry, 2018, 47 (2): 429-437.

- [19] NASERI, MOSAYEB, HOAT, D. M, PONCE-PEREZ, R., et al. An assessment of the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of the BaAg<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> compound. [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 285.
- [20] CUI. Y. J, ABDELJALIL ASSOUD, HOLGER KLEINKE. Synthesis and Structural and Physical Properties of New Semiconducting Quaternary Tellurides: Ba<sub>4</sub>Ag<sub>3.95</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>9</sub> and Ba<sub>4</sub>Cu<sub>3.71</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>. [J]. Inorganic Chemistry: A Research Journal that Includes Bioinorganic, Catalytic, Organometallic, Solid-State, and Synthetic Chemistry and Reaction Dynamics, 2009, 48 (12): 5313-5319.
- [21] BRUNETTA. C. D, MINSTERMAN. III. W. C, LAKE. C. H, et al. Cation ordering and physicochemical characterization of the quaternary diamond-like semiconductor Ag<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub>. [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 187:177-185.
- [22] PARISE. J. B, Synthesis and structural characterization using synchrotron radiation of [(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>O)] [AgGe<sub>4</sub>S<sub>10</sub>] (dabco&ndash; AgGS&ndash; SB2): knitting sulfide metal clusters to form frameworks. [J]. Chemical Communications, 1996, 1 (14): 1687-1688.
- [23] Bowes. C. L, Huynh. W. U, Kirkby. J. S, et al, Dimetal Linked Open Frameworks: [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>(Ag<sub>2</sub>,Cu<sub>2</sub>)Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>. [J]. Chem. Mater., 1996, 8 (8).