

Y/Gd/Eu 三元稀土层状化合物的 离子交换行为与光学性能

吕 滨¹, 程 鹏¹, 陈红兵¹, 孙志刚², 潘建国¹

(1. 宁波大学 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211)

(2. 北京滨松光子技术股份有限公司, 河北 廊坊 065001)

摘 要: 采用低温液相沉淀技术合成出硝酸盐类 Y/Gd/Eu 三元体系的稀土层状化合物, 通过自组装获得了花瓣状超薄纳米片, 并研究了该化合物的硫酸根离子交换行为和光学性能。研究表明, 当硫酸根与硝酸根的摩尔比 $R=0.25$ 时, 硫酸根离子可以完全置换层状化合物层间的硝酸根离子。离子交换后层状化合物的发光强度减弱, Gd^{3+} 离子掺杂使 Eu^{3+} 离子的配位环境发生改变, 从而导致磁偶极子跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的 2 个发射峰的相对强度发生变化。硫酸根离子交换改变了层状化合物的热分解路径, 阻碍了煅烧过程中颗粒间的表面扩散, 从而获得了高分散的氧化物荧光粉 (平均粒度 ~ 120 nm), 该粉体呈现出 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的特征红光。 Gd^{3+} 离子掺杂有效敏化了氧化物固溶体中 Eu^{3+} 离子的发光, 煅烧温度的提高也进一步增加了粉体的发光强度与量子效率, 同时缩短了荧光寿命。

关键词: 稀土层状化合物; 荧光粉; 氧化钇; 氧化钆; 离子交换

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0559-07

无机层状化合物是一类具有二维层状结构特征的重要固体功能材料, 在吸附、分离、催化、传导、光、电、磁和生物酶固定等诸多领域具有广泛的应用。根据无机层状化合物层板带电荷的不同, 通常将无机层状化合物划分为阳离子型无机层状化合物、阴离子型无机层状化合物和中性无机层状化合物^[1]。自从 2006 年 Gándar 等发现稀土层状化合物以来^[2], 由于其兼备无机层状化合物的插层性、剥离性以及稀土离子独特的光、电、磁及催化性能, 一经报道就吸引了众多学者的广泛关注^[3-7]。稀土层状化合物的化学通式为 $Ln_2(OH)_5A \cdot nH_2O$ 或 $Ln_8(OH)_{20}(A^m)_{4/m} \cdot nH_2O$ (LRH), 它是由带正电荷的稀土 (Ln^{3+}) 氢氧化物层和位于层间维持电中性的带负电的阴离子 (A^-) 构成的。其中阴离子 A^- 具有离子交换性, 主要包括 NO_3^- , Cl^- 和 Br^- 离子等; Ln^{3+} 离子涵盖了绝大部分的镧系元素及 Y 元素。LRH 属于正交晶系, 其主层板是由八配位的 $[Ln(OH)_7H_2O]$ 和九配位的 $[Ln(OH)_8H_2O]$ 多面体以共边方式连接而成^[3,7]。

目前, 合成稀土层状化合物的方法主要有水热合成^[4,5]、溶剂热反应^[6]和均相沉淀^[3,7,8]等。这些方法由

于合成温度较高, 获得的层状化合物的晶体性较高但是纳米片较厚。而厚片经过高温煅烧后通常会保持前躯体的片状形貌, 煅烧产物难以碎裂成球状颗粒。LRH 的层状结构是由一个或几个层板厚度的纳米片结构单元沿 c 轴方向堆积而成, 而层板属于低能面, 层板的生长 (厚度的增加) 需要较高的激活能。因此, 低温合成可以抑制层板的生长, 容易得到薄的稀土层状化合物。作者前期利用低温合成技术获得了超薄 LRH 纳米片 (厚度约为 7 nm), 并通过高温煅烧和真空烧结制备出高分散的氧化物粉体和高光学质量的透明陶瓷材料^[9-11]。然而仍然有一些问题需要进一步研究, 例如 Gd^{3+} 离子掺杂后是否会对 LRH 层状化合物的形貌、离子交换性能和光学性能产生影响以及如何影响其煅烧产物的性能等。

Eu^{3+} 离子掺杂的稀土氧化物作为一种红色荧光粉广泛应用于各种照明和显示系统, 如荧光灯、白光 LED、阴极射线管、高分辨率 X 射线图像探测器、等离子显示板、场发射显示器、平板显示器等^[12,13]。显像技术的提高需要提供高质量的荧光粉以满足高亮度、高分辨率和长期使用的稳定性^[14-16], 因此粉体的

收稿日期: 2018-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51702171); 浙江省自然科学基金 (LY17E020002); 浙江省钱江人才计划项目; 宁波市自然科学基金 (2017A610011); 宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 吕 滨, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211, 电话: 0574-87609982, E-mail: lvbin@nbu.edu.cn

性能极大影响了成像的质量。球状颗粒的荧光粉通过紧密堆积有利于形成更加致密的荧光层，提高显示系统的发光效率和亮度；高分散的荧光粉则有利于其在整个显示屏发光的一致性；小颗粒尺寸的荧光粉可以有效改善图像的分辨率。

本实验通过低温合成技术获得了硝酸盐类 Y/Gd/Eu 三元体系的层状化合物前驱体，研究了该化合物的硫酸根离子交换行为及光学性能。将离子交换后的前驱体高温煅烧后得到了类球状的高分散氧化物荧光粉，并详细研究了该固溶体的光学性能。

1 实 验

以 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度 > 99.95%) 为原料，将三者溶解至蒸馏水中形成母盐，按照化学式 $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})_2O_3$ ($x=0\sim0.95$) 进行计量配比，其中 Eu^{3+} 离子的含量固定在 5 at%，这主要是由于 Eu^{3+} 离子在 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 晶格中的最佳浓度分别为 ~5 at% 和 5~7 at%^[9,10]。

配置 1 mol/L 的氨水溶液作为反应的沉淀剂，配置一定量的硫酸铵溶液作为离子交换剂，其中硫酸根与稀土离子的摩尔比 $R=0\sim0.25$ 。

在 ~4 °C 的低温条件下，将配置好的氨水溶液逐滴加至母盐中形成白色沉淀，当溶液 pH=8.7 时滴定结束。前驱体经过 1.5 h 的陈化后水洗 2 次，然后将其分散在配置好的硫酸铵溶液中进行反应，反应时间为 2 h。反应结束后前驱体通过重复的水洗和醇洗以去除反应中的副产物，然后在 80 °C 的温度下干燥 15 h 以上，最后将干燥的前驱体在氧气气氛中煅烧 4 h，煅烧温度为 700~1300 °C。

采用日本 Rigaku 公司 RINT2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析前驱沉淀物和煅烧产物的物相组成，利用 Cu $K\alpha_1$ 辐射 Ni 滤波；采用日本 Rigaku 公司 8120 型热重分析仪 (TG) 考察前驱体的热分解过程，升温速度为 10 °C/min，气氛为空气；采用日本 JASCO 公司 FT/IR-4200 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对前驱体的化学组成进行定性分析；采用日本 Hitachi 公司 S-5000 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察粉体形貌；采用日本 JASCO 公司 FP-6500 型荧光光谱仪测试粉体的光学性能。

2 结果与讨论

图 1 给出了 $(Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})_2O_3$ 前驱体离子交换前后及 1100 °C 煅烧产物的 XRD 图谱。未经离子交换的前驱体的 XRD 图谱中出现了一系列的 (00*l*) 以及尖锐的 (220) 晶面，这标志着稀土层状化合物的产

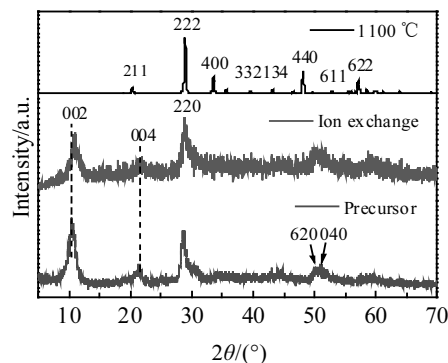


图 1 $(Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})_2O_3$ 前驱体置换前后及 1100 °C 煅烧产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the original and sulfate-exchanged $(Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})_2O_3$ precursors and the calcination product

生^[9]。通过硫酸根离子交换后，前驱体仍然保持层状结构，但是晶体性下降且(002)和(004)衍射峰逐渐朝高角度方向偏移，层间距由 0.84 nm 缩小至 0.79 nm，主要是由于二价的硫酸根离子置换了层间的一价硝酸根离子后，硫酸根离子与层板上的羟基及水分子形成了氢键，拉紧了层板之间的距离^[9]。前驱体经过 1100 °C 煅烧后，产物的 X 射线衍射峰与立方 C 型稀土氧化物的结构一致，其尖锐的衍射峰说明粉体的晶体性较高。LRH 层状化合物与其氧化物之间的物相转变过程属于准拓扑变化^[17]，这是由于层状化合物(00*l*)面与立方氧化物(222)面的稀土原子排列结构相似。

图 2 为 $(Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})_2O_3$ 前驱体离子交换前后的傅里叶变换红外光谱图。位于 3400 cm^{-1} 的宽吸收带是由水分子的对称(ν_1)和反对称(ν_3)伸缩振动及自由羟基基团的振动(3000~3700 cm^{-1})引起的；~1640 cm^{-1} 处的峰为水分子的弯曲振动(ν_2)；位于~1400 和~1521 cm^{-1} 处的双振动峰源于碳酸根的反对称伸缩振动(ν_3)^[18,19]，少量的碳酸根的出现可能源于大气中的二氧化碳；~1378 cm^{-1} 处为硝酸根的振动峰；在 1030~1220 cm^{-1} 之间的宽带是由硫酸根振动引起的^[20,21]。由图 2 可见，离子交换前的前驱体呈现出水合碱式硝酸盐的特征，随着硫酸根浓度的增加，硝酸根的振动峰逐渐减弱，硫酸根的振动峰逐渐增强，当 $R=0.25$ 时，硝酸根的振动峰消失，说明硫酸根完全取代了稀土层状化合物 $(Y,Gd,Eu)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ 层间的硝酸根离子，即 1 个硫酸根离子可以取代 2 个硝酸根离子。该结果与作者之前报道的二元 Y/Eu 体系的结果一致^[9]，说明 Gd 取代 Y 后并未对稀土层状化合物的离子交换性能

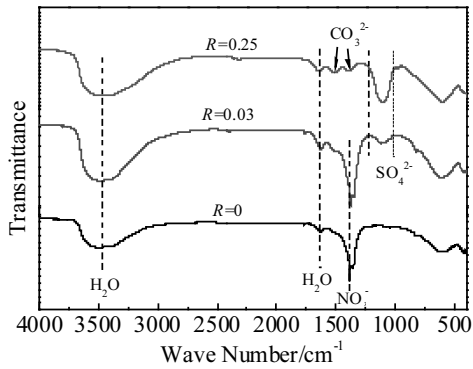


图 2 (Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})₂O₃ 前驱体经过硫酸根离子交换前后的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of the original (*R*=0) and sulfate anions-exchanged (*R*=0.03, 0.25) (Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})₂O₃ precursor

产生显著影响。

图 3a 为(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·*n*H₂O 层状化合物离子交换前后的发射光谱。在 394 nm 紫外光激发下, LRHs 均呈现出 Eu³⁺离子 ⁵D₀→⁷F_J的特征红光发射峰^[12,22], 其中最强的发射峰波长位于~615 nm, 归属于 Eu³⁺离子的 ⁵D₀→⁷F₂跃迁。对于(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·1.1H₂O 层状化合物(*R*=0, *x*=0), 其电偶极子跃迁 ⁵D₀→⁷F₂衍射峰在硫酸根离子交换 (*R*=0.25, *x*=0)后强度减弱, 主要是由于晶体性减弱造成的(图 1)。磁偶极子跃迁 ⁵D₀→⁷F₁分别在~590和 595 nm 处劈裂为 2 个峰, 用 Gd³⁺离子取代 Y³⁺离子后(*R*=0, *x*=0.95), 峰的相对强度发生了变化, 主要是由于在 LRH 结构中稀土离子占据 2 种不同配位环境的格位, 分别为 8 配位的 C₁和 9 配位的 C_{4v}格位, 590 nm 处的 ⁵D₀→⁷F₁跃迁与 C_{4v}格位的 Eu³⁺有关, 而 595 nm 处的 ⁵D₀→⁷F₁跃迁与 C₁格位处的 Eu³⁺相关。当 Gd³⁺离子取代 Y³⁺离子后, 层状化合物的结晶水含量会减小^[23], 从而使 Eu³⁺离子的配位环境发生改变, 即由 9 配位的 C_{4v}向 8 配位的 C₁转变, 最终导致 ⁵D₀→⁷F₁的 2 个发射峰的相对强度发生变化。另一方面, Gd³⁺取代 Y³⁺后, 未能敏化 LRH 样品 Eu³⁺离子的发光, 主要是由于选择的激发波长较长 (394 nm), 无法与电荷跃迁带重叠。

在 615 nm 的最大发射波长的监测下获得了样品的激发光谱(图 3b)。位于波长~250 nm 的宽吸收峰为电荷迁移带(CT), 是电子由 O²⁻离子的 2p 轨道跃迁至 Eu³⁺离子的 4f 轨道造成的; 最强激发峰位于~394 nm, 是由 Eu³⁺离子 ⁷F₀→⁵L₆电子跃迁引起的(f-f 跃迁); 其他相对较弱的激发峰是由于 Eu³⁺离子壳层内的 4f⁶电子的跃迁造成的。

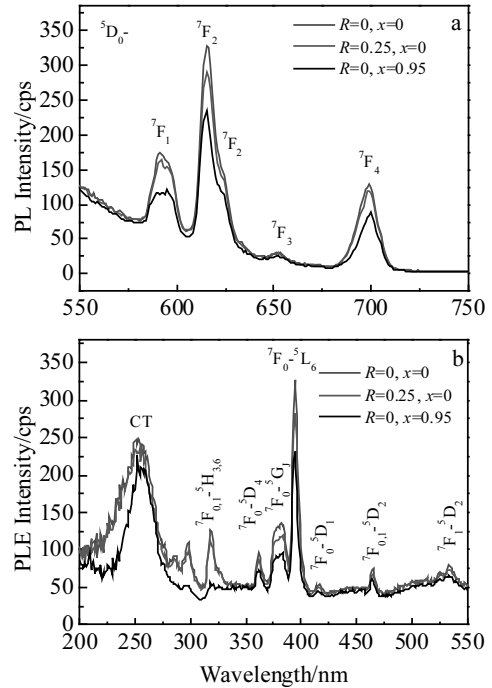


图 3 (Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·*n*H₂O 层状化合物离子交换前后的发射和激发光谱; 测试发射光谱所选择的激发波长为 394 nm, 测试激发光谱所选择的发射波长为 615 nm

Fig.3 Photoluminescence (PL) (a) and photoluminescence excitation (PLE) (b) spectra of the original and ion-exchanged (Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·*n*H₂O LRHs (the PL spectra were obtained at a peak wavelength of 394 nm, while the PLE spectra were obtained by monitoring the 615 nm emissions of Eu³⁺)

TG 分析对比了硝酸盐类和硫酸盐类 2 种层状化合物前驱体的热分解过程(图 4)。硝酸盐类层状化合物分解为氧化物大致经过 3 步: 第 1 步脱结晶水, 失

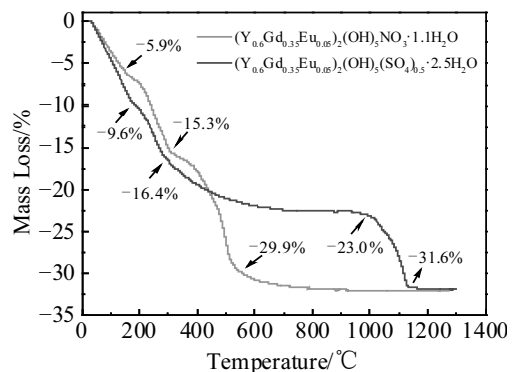


图 4 (Y_{0.6}Gd_{0.35}Eu_{0.05})₂O₃ 前驱体置换前后的 TG 曲线

Fig.4 TG traces for the two kinds of LRHs prepared at *R*=0 and *R*=0.25

重率为-5.9%，第 2 步脱羟基，失重率为-15.3%，第 3 步脱羟基和硝酸根，失重率为-29.9%，分别与理论失重率-5.0%、14.0%、-29.8%相接近。经过硫酸根离子交换后生成的硫酸盐类层状化合物前驱体的热分解过程分 4 步：第 1 步脱结晶水，失重率为-10.0%，第 2 步脱羟基，失重率为-16.4%，第 3 步继续脱羟基，失重率为-22.9%，第 4 步脱硫，失重率为-31.6%，分别与理论失重率-10.9%、-15.4%、-22.0%、-31.7%相接近。硫酸根离子交换改变了前驱体的热分解路径，在最后一步生成的硫氧化物（图 7b）进一步阻碍了氧化物颗粒在煅烧过程中的表面扩散，防止颗粒之间的烧结，获得了高分散的氧化物粉体（图 5e），这与作者前期报道的 Y/Eu 二元体系的结果一致^[9]。本实验硝酸盐类和硫酸盐类 Y/Gd/Eu 三元体系的前驱体的最终热分解温度分别为 565 和 1132 °C，均比之前报道的二元 Y/Eu 体系的最终热分解温度高（分别为 545 和 1107 °C^[9]），这主要是由于 Gd³⁺离子的半径比 Y³⁺离子大，使得前驱体的碱性更强，热稳定性增加，热分解温度升高。

图 5 为硫酸根离子交换前后及 Gd³⁺离子取代 Y³⁺离子后的 LRH 层状化合物前驱体及其煅烧产物的形貌。由图 5a 和 5b 所示，硝酸盐类层状化合物前驱体均呈现出特征的二维纳米片结构并通过自组装形成 3D 花瓣形貌，硫酸根离子交换几乎没有改变其形貌特

征（图 5a 和 5b 中的插图）。当 Gd³⁺离子取代 Y³⁺离子后层状化合物纳米片变小（图 5b），这主要与微观粒子的形成机制有关。对于稀土离子 Ln³⁺，在硝酸盐水溶液中首先经过水合作用生成 [Ln(H₂O)₆]³⁺ 基团，再通过水解作用形成 6 配位的 [Ln(OH)_x(H₂O)_y(NO₃)_z]^{3-x-z} (x+y+z=6) 复合离子^[24]。当加入氨水沉淀剂后，液相沉淀的形成主要取决于溶液的过饱和度 (S)，公式为 $S = a_A a_B / K_{sp}$ ^[25]， a_A 和 a_B 分别是 [Ln(OH)_x(H₂O)_y(NO₃)_z]^{3-x-z} 和 OH⁻的活度， K_{sp} 为溶度积常数。当过饱和度 S 超过临界过饱和度 S*时，沉淀开始形成。Ln₂(OH)₅NO₃·nH₂O 的溶度积常数随着 Ln³⁺离子半径的减小而增加，根据镧系收缩法则，Gd₂(OH)₅NO₃·nH₂O 的溶度积常数小于 Y₂(OH)₅NO₃·nH₂O，由上述公式可知，Gd₂(OH)₅NO₃·nH₂O 比 Y₂(OH)₅NO₃·nH₂O 更容易成核。因此，随着 Gd³⁺离子含量增加，沉淀产生的晶核增多，导致了较小的沉淀前驱体的形成。图 5c~5f 为不同温度下煅烧产物的形貌。当煅烧温度为 700 °C 时，硫酸盐类层状化合物的煅烧产物仍保持着片状结构（图 5c）；煅烧温度提高至 900 °C 时，纳米片开始碎裂（图 5d）；当温度达到 1100 °C 时，煅烧产物为类球状颗粒，平均粒度~120 nm，分散性好（图 5e）；随着煅烧温度的进一步升高，颗粒明显长大（图 5f）。

(Y_{1-x}Gd_xEu_{0.05})₂O₃ 粉体的发射光谱如图 6a 所示。

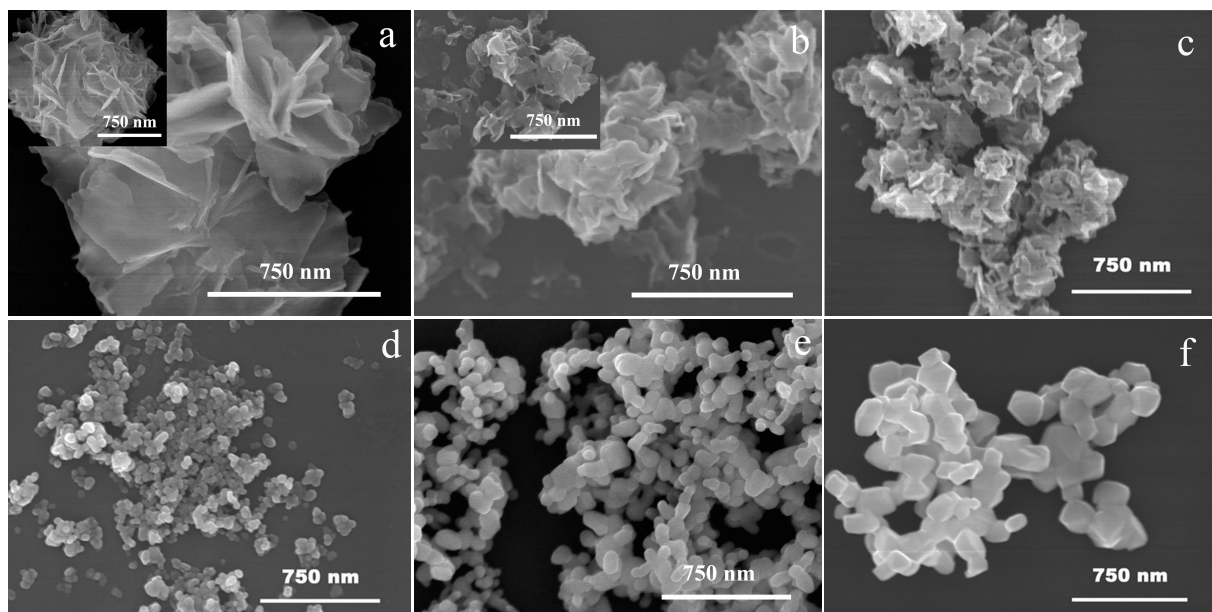


图 5 (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·1.1H₂O 和 (Gd_{0.95}Eu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·2.5H₂O 层状化合物场发射扫描电镜形貌（插图内为各自离子交换后的前驱体形貌）以及 LRH 前驱体分别在 700、900、1100 和 1300 °C 的煅烧产物的形貌

Fig.5 FE-SEM morphologies of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·nH₂O (a), (Gd_{0.95}Eu_{0.05})₂(OH)₅NO₃·nH₂O LRHs (b) (the insets in Fig.5a and 5b are their corresponding sulphate-exchange products), and oxide powders calcined at 700 °C (c), 900 °C (d), 1100 °C (e) and 1300 °C (f)

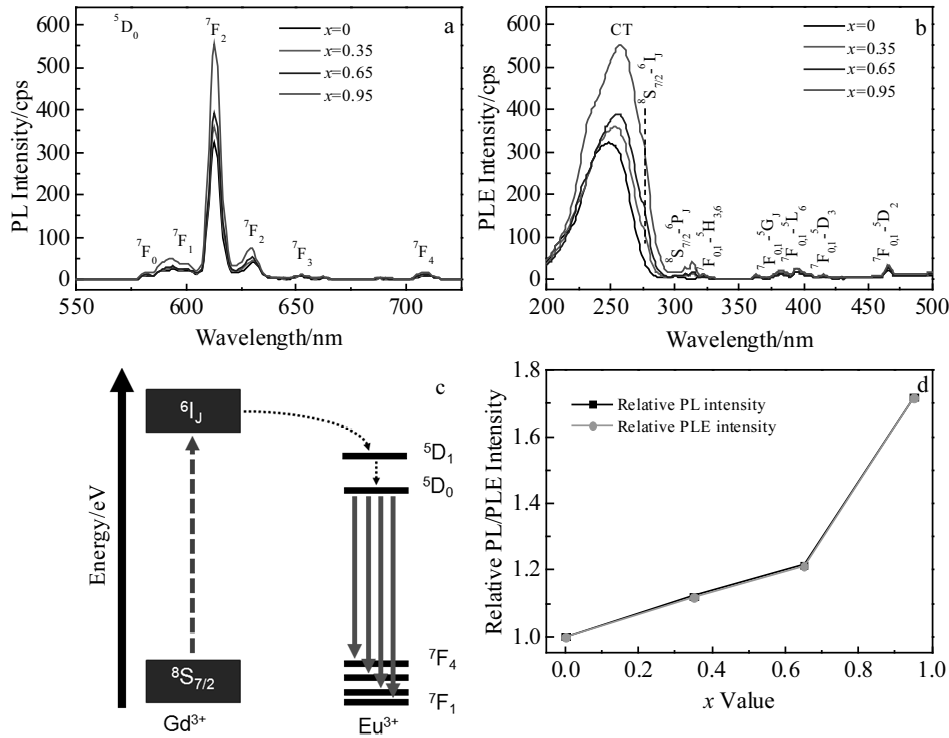


图 6 (Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂O₃ 氧化物固溶体的发射和激发光谱、Gd³⁺与 Eu³⁺离子间的能量传递过程及样品最大发射和激发峰的相对峰强度归一化曲线

Fig.6 PL (a) and PLE (b) spectra of the (Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂O₃ oxide phosphors, energy level scheme of energy transfer process from Gd³⁺ to Eu³⁺ (c) and relative intensities of the 613 nm emissions and CT bands (d)

在电荷迁移带(CT)对应的波长激发下, 该系列荧光粉呈现出 Eu³⁺离子 ⁵D₀→⁷F_J的特征发射峰^[26-28], 其中最强的发射峰波长位于~613 nm。在 613 nm 发射波长的监测下获得了样品的激发光谱(图 6b)。激发峰中最强的电荷迁移带的产生是由于电子从 O²⁻离子的 2p 轨道跃迁至 Eu³⁺离子的 4f 轨道造成的; 位于电荷跃迁带右侧~276 nm 的激发峰的产生是由于 Gd³⁺离子壳内的 ⁸S_{7/2}→⁶I_J电子跃迁(f-f 跃迁)造成的^[15]; 其他相对较弱的激发峰是由于 Eu³⁺离子壳内的 4f⁶电子的跃迁引起的。(Y_{1-x}Gd_xEu_{0.05})₂O₃ 粉体的发射峰强度和激发峰强度均随着 Gd³⁺含量的增加而得到加强, 主要是由于 Gd³⁺离子与 Eu³⁺离子之间存在能量传递现象(图 6c), 即经过最大 CT 峰位对应的波长激发后, Gd³⁺离子壳内的 4f⁷电子从基态 ⁸S_{7/2}跃迁至 ⁶I_J能级, 由于 Gd³⁺离子的 ⁶I_J能级高于 Eu³⁺离子的 ⁵D_{1,0}能级, 因此一部分 Gd³⁺离子 ⁶I_J态的电子会以非辐射跃迁的方式传递到 Eu³⁺的 ⁵D_{1,0}能级激发态上, 当电子从激发态回落至 Eu³⁺离子的 ⁷F_J基态时进一步增强了 Eu³⁺离子的 f-f 特征发射。随着 Gd³⁺离子的含量增加, 电荷迁移带中心出现了红移现象, 从(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃的 248 nm 到

(Gd_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃的 257 nm (共 9 nm), 这主要是由于 Gd₂O₃比 Y₂O₃的带隙窄造成的(分别为 5.20 eV 和 5.57 eV)^[29]。以 x=0 样品的 613 nm 处的发射峰强度和最大 CT 峰强度为标准, 图 6d 给出了所有样品的相对 PL/PLE 强度归一化曲线, 二者曲线几乎重叠, 相对 PL/PLE 强度均随着 Gd³⁺离子含量的增加而增强, 当 Gd³⁺离子完全取代 Y³⁺离子后, PL/PLE 强度提高了大约 1.7 倍。

煅烧温度对粉体的发光行为、物相、外量子效率和荧光寿命的影响如图 7a~7d 所示。以(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃样品为例, 该样品的荧光强度和外量子效率均随着煅烧温度的升高而增强。主要是由于提高的煅烧温度促进了 Gd³⁺、Y³⁺、Eu³⁺离子在固溶体材料中的均匀分布, 减轻了局部 Eu³⁺离子的浓度淬灭, 且提高了样品的晶体性并获得了更大的颗粒尺寸。其中 700 °C 煅烧产物的发光强度很低, 主要是由于 Y³⁺、Gd³⁺、Eu³⁺和 O²⁻离子在非晶结构中无序的配位以及化合物中间相中含有未完全分解的 SO₄²⁻离子和羟基基团有关(图 4 和图 7b)。当煅烧温度提高至 900 °C 时, 化合物结构由非晶态过渡至立方结构, 同时含有少量的硫氧化物杂

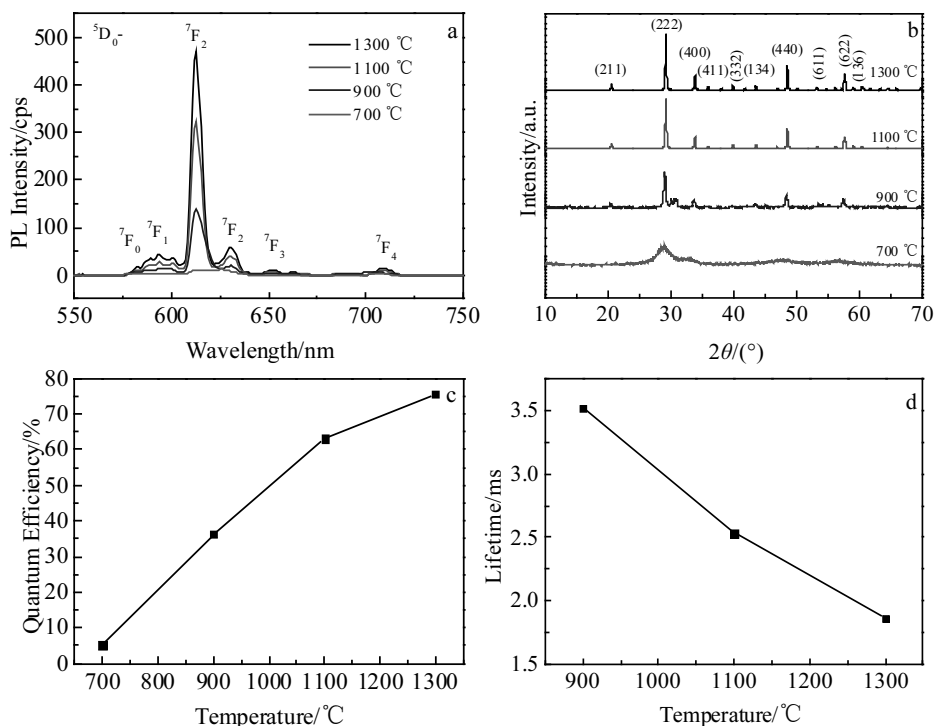


图 7 煅烧温度对(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ 氧化物固溶体的发射光谱、物相、量子效率和荧光寿命的影响
Fig.7 Effects of calcination temperature on PL (a), structure feature (b), quantum efficiency (c) and fluorescence lifetime (d) of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃

峰 (图 7b), 相变使荧光强度和外量子效率大幅增强。温度提高 400 °C (从 900 °C 提高至 1300 °C), 荧光强度增加超过 3 倍, 外量子效率增加 2 倍。样品的荧光寿命随着煅烧温度的升高而线性减小, 主要是由于粉体晶化程度的提高以及比表面积减小 (颗粒尺寸增加) 造成的。

3 结 论

1) 采用液相沉淀法, 在 4 °C 的低温反应条件下可以合成出超薄 Y/Gd/Eu 三元稀土层状化合物二维纳米片。

2) 当硫酸根和硝酸根的摩尔比为 0.25 时, 硫酸根离子可完全置换层间的硝酸根离子。硫酸根离子交换改变了层状化合物的热分解路径, 阻碍了颗粒间的表面扩散, 从而获得了高分散的氧化物粉体。

3) Gd³⁺ 离子掺杂使稀土层状化合物中 Eu³⁺ 离子的配位环境发生改变, 从而导致磁偶极子跃迁 ⁵D₀→⁷F₁ 的两个发射峰的相对强度发生变化。

4) 通过 Gd³⁺→Eu³⁺ 离子间的能量传递作用, Gd³⁺ 离子掺杂有效提高了煅烧产物的发光强度。煅烧温度的升高也进一步增加了发光强度和外量子效率, 400 °C 的温度提高 (900 °C→1300 °C) 使荧光强度增加超过 3 倍, 外量子效率提高 2 倍。

参考文献 References

[1] Hou Wenyan(侯文艳), Liu Zonghuai(刘宗怀), Zhang Guochun(张国春). *Materials Review(材料导报)*[J], 2007, 21(1): 110

[2] Gándara F, Perles J, Snejkó N *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2006, 45(47): 7998

[3] Geng F X, Matsushita Y, Ma R Z *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(48): 16 344

[4] McIntyre L J, Jackson L K, Fogg A M. *Chemistry of Materials* [J], 2008, 20(1): 335

[5] Lee K H, Byeon S H. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2009(7): 929

[6] Lee K H, Byeon S H. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2009(31): 4727

[7] Geng F X, Ma R Z, Sasaki T. *Accounts of Chemical Research* [J], 2010, 43 (9): 1177

[8] Zhao Y S, Li J G, Guo M X *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1(22): 3584

[9] Lu B, Li J G, Suzuki T S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(5): 1413

[10] Lu B, Li J G, Suzuki T S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(8): 2480

- [11] Lu B, Li J G, Sun X D *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(12): 3877
- [12] Wakefield G, Holland E, Dobson P J *et al.* *Advanced Materials*[J], 2001, 13(20): 1557
- [13] Byeon S H, Ko M G, Park J C *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2002, 14(2): 603
- [14] Hirai T, Hirano T, Komasaawa I. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2000, 10(10): 2306
- [15] Li J G, Li X D, Sun X D *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(31): 11 707
- [16] Lu B, Li J G, Sakka Y. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2013, 14(6): 64 202
- [17] Hu L F, Ma R Z, Ozawa T C *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(21): 3846
- [18] Cai S, Lu B, Chen H B *et al.* *Powder Technology*[J], 2017, 317: 224
- [19] Wang Y, Lu B, Sun X D *et al.* *Advances in Applied Ceramics* [J], 2011, 110(2): 95
- [20] Lu B, Wang Y, Sun X D *et al.* *Advances in Applied Ceramics* [J], 2012, 111(7): 389
- [21] Lü Bin(吕 滨), Sun Xudong(孙旭东), Sun Ting(孙 挺) *et al.* *Chinese Journal of Material Research*(材料研究学报)[J], 2011, 25(3): 255
- [22] Jia M L, Zhang J H, Lu S Z *et al.* *Chemical Physics Letters* [J], 2004, 384(1-3): 193
- [23] Wu X L, Li J-G, Zhu Q *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2012, 41(6): 1854
- [24] Thompson L C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*[M]. Netherlands: North-holland Physics, 1979
- [25] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. *Chemical Reviews*[J], 2004, 104 (9): 3893
- [26] Jin Ye(金 叶), Zhou Hongpeng(周虹鹏), Zhang Dingfei(张丁非). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2790
- [27] Pu Yong(蒲 勇), Liu Bitao(刘碧桃), Zhu Dachuan(朱达川) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2529
- [28] Wu Jiang(吴 疆), Zhang Ping(张 萍), Jiang Chundong(蒋春东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1030
- [29] Li J G, Li X D, Sun X D *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(6): 2274

Anion-Exchange Behavior and Optical Properties of Ternary Y/Gd/Eu Layered Rare-Earth Hydroxides

Lu Bin¹, Cheng Peng¹, Chen Hongbing¹, Sun Zhigang², Pan Jianguo¹

(1. Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, State Key Base of Functional Material and Its Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2. Beijing Hamamatsu Photonics Technology Co., Ltd, Langfang 065001, China)

Abstract: Self-assembly layered rare-earth hydroxide (LRH) nanosheets of ternary Y/Gd/Eu system were synthesized by a chemical precipitation route at freezing temperature. The anion-exchange behavior and optical properties of the LRHs were studied. The results show that at the $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ln}^{3+}$ molar ratio (R) of 0.25, the SO_4^{2-} almost replaces the NO_3^- located in the interlayer of the LRH via anion exchange; however, the photoluminescence (PL) intensity decreases. Gd^{3+} substitution for Y^{3+} significantly changes the coordination environment of Eu^{3+} , leading to different intensities for the splitting bands of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transition peaking at ~ 590 and 595 nm. Sulfate exchange inhibits surface diffusion and inter-particle sintering during calcination, and thus well-dispersed oxide powders that exhibit typical Eu^{3+} red emission are obtained. The Gd^{3+} addition sensitizes Eu^{3+} emission to enhance the PL intensity of the phosphors. Improved PL intensity and external quantum efficiency and decreased fluorescence lifetime are observed at higher calcination temperatures.

Key words: LRH; phosphor; yttria; gadolinia; ion exchange

Corresponding author: Lu Bin, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, P. R. China, Tel: 0086-574-87609982, E-mail: lvbin@nbu.edu.cn