

## 沸石中 $\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱特性

王晓华 刘应亮\* 宋春燕 黄浪欢 张静娴  
(暨南大学化学系, 广州 510632)

利用水热离子交换法在不同的沸石中引入稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ , 系统研究了在 600 ~ 1000°C 范围内氢气还原的掺铕沸石的荧光光谱, 实验结果表明不同的还原温度和不同的掺杂浓度可改变  $\text{Eu}^{2+}$  发射峰的位置和相对强度, 说明了离子在沸石中所处的配位环境、形成的化学键的性质的不同。

关键词: 二价铕 水热离子交换 沸石 光谱特性  
分类号: O614.33+8

### 0 引言

变价稀土离子的性质是材料科学, 稀土化学与理论的重要研究内容。 $\text{Eu}^{2+}$  是属于异常价态的低价稀土离子, 掺  $\text{Eu}^{2+}$  固体化合物在低价稀土荧光材料、长余辉发光材料、光激励发光材料等方面都得到了广泛的应用。对掺  $\text{Eu}^{2+}$  固体化合物荧光的研究, 可以表征固体物质的配位环境、键的特性及价态, 具有重要的理论意义和实际意义<sup>[1]</sup>。但  $\text{Eu}^{2+}$  有较强的还原性, 稳定性较差, 在氧化物体系中  $\text{Eu}^{2+}$  的价态稳定和转换的研究中发现<sup>[2]</sup>, 当  $\text{Eu}^{2+}$  的取代使晶格发生严重畸变时,  $\text{Eu}^{2+}$  的价态不能稳定存在于基质晶格中, 容易转变为  $\text{Eu}^{3+}$ 。在影响稀土价态稳定性的因素中, 基质材料的选择对于稳定低价稀土离子具有重要意义<sup>[3]</sup>。

沸石是硅(铝)氧四面体组成的网状、刚性、具有规则的纳米孔径的多孔材料。它在紫外可见区呈现出高度的光学透明性, 使之成为具有光活性的客体离子或分子的优良载体<sup>[4]</sup>。目前, 文献报导用以交换沸石的稀土离子多是正常价态的单掺  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>[5]</sup>、 $\text{Tb}^{3+}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[7]</sup> 或双掺  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$ <sup>[9]</sup> 等, 其目的多数是研究交换沸石的催化裂化性能, 或研究稀土离子的荧光探针作用并借以确定沸石中不同的离子格位, 或利用稀土离子锐线性和复杂性的荧光光谱在沸石中的特性来寻找新的发光材料, 如

可擦性的光储存材料。

至于非正常价态稀土离子在沸石中的荧光光谱特性则较少报导。孙家跃等<sup>[10]</sup> 讨论了沸石基质中  $\text{Eu}^{3+}$  的还原及  $\text{Eu}^{2+}$  的稳定性, 指出在沸石微孔结构中, 变价稀土离子的还原机理与一般致密相晶体材料中的情况有所不同, 其中铝氧四面体引起的骨架负电荷中心参与了交换阳离子的氧化还原过程。最近报导, 在真空紫外线激发下, 沸石 X 的基质晶格可以向其中的  $\text{Ce}^{3+}$  的  $d$  能级传递激发能<sup>[11]</sup>; 沸石 Y 中  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  之间可以交换一个电子从而稳定成  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Tb}^{4+}$ <sup>[9]</sup> 等。这些事实同时说明了沸石的物理化学特性有利于低价离子的稳定, 并利于组装成各种纳米级的发光材料。

我们从主客体化学出发, 利用水热法在沸石中组装稀土离子, 观察到一些新的现象, 本文首先报导沸石中  $\text{Eu}^{2+}$  的光谱特性及变化规律。

### 1 实验部分

#### 1.1 沸石的处理

沸石 ZSM-5、NaY、NaX 经去离子水洗涤后, 在 300°C 下进行活化处理。

#### 1.2 水热法进行沸石的离子交换

用 99.99% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  配得  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液作为交换液, 在不锈钢水热反应釜中与沸石混合, 搅拌, 拧紧釜盖, 在一定的温度下反应数小时, 把反应物过

收稿日期 2003-01-03。收修改稿日期: 2003-04-25。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59982003 和 No. 20171018), 广东省自然科学基金资助项目 (No. 990484 和 No. 013201)。

\* 通讯联系人。E-mail: tliuy@jnu.edu.cn

第一作者: 王晓华, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境材料与纳米材料。

滤、洗涤、烘干。将滤液定容,用 EDTA 进行络合滴定,计算交换率。

### 1.3 $\text{Eu}^{3+}$ 的还原

交换后的沸石放进刚玉坩埚,置于管式炉中,在氢气气氛中在不同的温度下还原。

### 1.4 样品结构和荧光光谱测量

采用 MSAL XD-2 型 X 射线粉末衍射仪 ( $\text{Cu K}\alpha$  辐射,工作电压 40kV,工作电流 20mA,扫描速度  $2^\circ (2\theta)/\text{min}$ ) 检测沸石及还原反应后的样品的晶体结构;采用日本 RF-5000 荧光分光光度计 (150W 氙灯为光源) 检测样品的激发和发射光谱,用于测量的样品质量相等,测量的狭缝宽度均相同,采用最大激发和发射波长作为监控波长分别测试对应的发射和激发光谱。所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响离子交换率和沸石结构稳定性的因素

实验结果表明,影响沸石离子交换率和结构稳定性的最主要因素是其结构和硅铝比的大小,如表 1 和表 2 所示。

表 1 不同沸石的交换率

Table 1 Exchange Efficiency of Different Zeolites after Hydrothermal Reaction at 120°C for 6h

zeolite	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	exchange efficiency / %
ZSM-5	50	7.8
NaY	5 ~ 6	79.0
NaX	3 ~ 5	83.0

从表 1 可以看出,同一交换液浓度和交换固液比的不同沸石,离子交换能力随着硅铝比的增大而降低。从表 1 可以看出,硅铝比较低的 NaY、NaX 沸

石的交换率较高,120°C 水热反应 6h 后可达到 80% 左右。硅铝比较高的 ZSM-5 的交换率较低,不到 10%,而且,在达到一定的离子交换率后,升高水热反应的温度和延长其时间都不能使交换率显著提高。这是因为水合  $\text{Eu}^{3+}$  的有效动力学半径较大(不仅包括第一层配位的九个水分子,还包括双层的溶剂层),很大程度上屏蔽了沸石的骨架静电吸引力,当沸石的硅铝比较大时,骨架静电吸引力减弱,使离子向沸石内的扩散迁移更加困难<sup>[12]</sup>。同时高硅沸石结构中的阳离子的相隔距离远,与交换进来的高价稀土离子的电荷平衡较困难。由于交换液浓度和固液比都要求在适当的范围内,对 NaY 和 NaX 沸石,一次交换即可使沸石中的  $\text{Eu}^{3+}$  含量达到实验设计的掺杂浓度 (1% ~ 5% 的重量比);对于沸石 ZSM-5,为了得到 10% ~ 20% 的掺杂量,我们采用了中间焙烧的方法,把烘干的交换沸石在 300 ~ 400°C 焙烧后重复上述的离子交换步骤,直到沸石中  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量达到设定的要求。

由表 2 可见,同一掺杂量的不同沸石,热稳定性(结构稳定温度)随着硅铝比的增加而增强(升高)。掺杂量为 5% 的 NaX 的沸石,还原温度在 800°C 时,结构已遭破坏, XRD 图谱中的特征衍射峰已消失; NaY 沸石的还原温度到 900°C,也不再保持沸石结构;对于 ZSM-5,当还原温度达到 1000°C,其结构还没有发生改变。另外,高掺杂量的  $\text{Eu}^{3+}$  所引入的硝酸根和水热反应的高温高压,也会对沸石的结构有一定的影响,使交换后的沸石的结构稳定性降低,表现在 XRD 图谱中衍射峰的宽化和强度的降低。如图 1 所示,掺杂浓度为 15% 的 ZSM-5 沸石,经 150°C 水热反应 6h 后,衍射峰明显比经 300°C 活化处理的沸

表 2 交换沸石的热稳定性

Table 2 Thermal Stability of Different Zeolites at Different  $\text{Eu}^{3+}$  Loading

zeolite	$\text{Eu}^{3+}/\text{zeolite}/\text{wt}\%$	reduction temperature (°C) / reduction time (h)						
ZSM-5	1	600/1	700/1	800/1	900/0.5	900/1	1000/1	
ZSM-5	5	600/1	700/1	800/1	900/0.5	900/1	1000/1	
ZSM-5	10	600/1	700/1	800/1	900/0.5	900/1	—	
ZSM-5	15	600/1	700/1	800/1	900/0.5	—	—	
ZSM-5	20	600/1	700/1	800/1	—	—	—	
NaY	1	600/1	700/1	800/1	—	—	—	
NaY	5	600/1	700/1	800/1	—	—	—	
NaX	5	600/1	700/1	—	—	—	—	

—: the structure-destroyed samples.

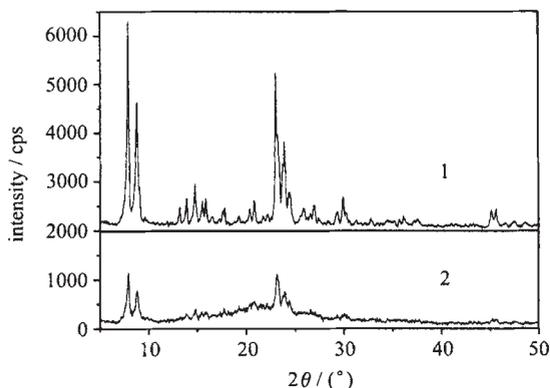


图 1 ZSM-5 沸石结构的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of ZSM-5 zeolite

(1) after activation

(2) after ion-exchange(150°C/6h) at doped concentration of 15%

石的衍射峰宽, 强度也显著降低。

### 2.2 $\text{Eu}^{2+}$ 在沸石中的荧光光谱特性

图 2、图 3、图 4 和图 7 是在 600 ~ 1000°C 范围内还原的掺铈沸石的荧光光谱, 其激发和发射是属于  $\text{Eu}^{2+}$  的特征  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  的宽带跃迁和发射, 相比在致密相氧化物体系中, 这一还原过程需要在 1000°C 以上的氢气存在的条件下进行<sup>[10]</sup>。这说明在沸石中  $\text{Eu}^{3+}$  较容易还原并稳定为  $\text{Eu}^{2+}$ , 可能是带负电荷的骨架和阳离子之间发生了电荷传递, 使其对低价离子有较好的稳定作用。光谱分析表明发射峰的位置和相对强度随温度和掺杂浓度改变而变化, 这是因为稀土离子的 5d 轨道处于没有任何屏蔽的裸露状态, 五重简并的 5d 轨道受邻近配体的晶体场影响可以发生较大变化的劈裂。

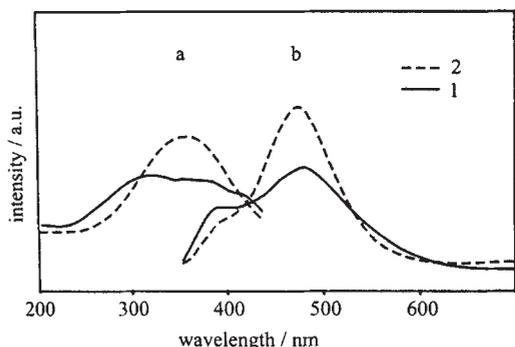


图 2  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaX}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 2 Excitation and emission spectra of  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaX}$  (5%)

prepared at different temperatures

(1): 600°C; (2): 700°C

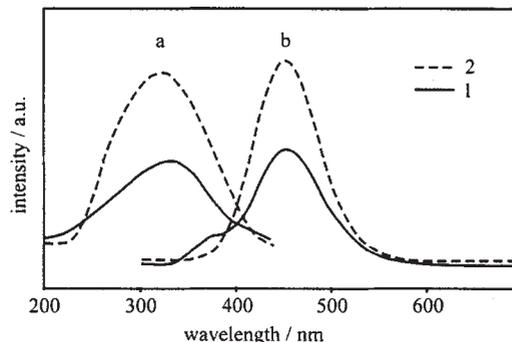


图 3  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaY}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 3 Excitation and emission spectra of  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaY}$  (5%)

prepared at different temperatures

(1): 700°C; (2): 800°C

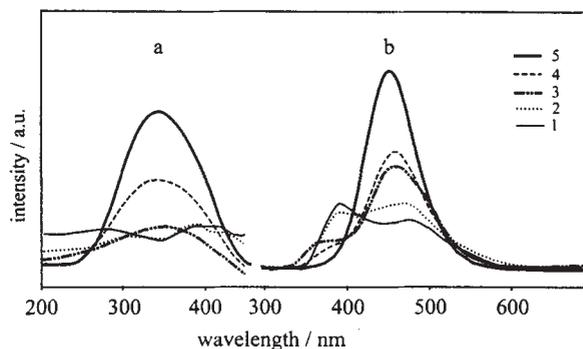


图 4  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 4 Excitation and emission spectra of  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  (5%)

prepared at different temperatures

(1): 600°C; (2): 700°C; (3): 800°C;

(4): 900°C; (5): 1000°C

#### 2.2.1 还原温度对沸石中 $\text{Eu}^{2+}$ 光谱的影响

光谱分析表明, 沸石 NaY、NaX 和 ZSM-5 的光谱中均出现了 390nm 附近和 480nm 附近的发射峰。如图 2b 所示, 700°C 还原的  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaX}$  的发射峰位于 387nm 和 475nm, 与 600°C 制得的样品相比, 387nm 处的发峰明显减弱, 475nm 发射峰强度则明显增强了。图 3b 中, 随着温度从 700°C 升高到 800°C,  $\text{Eu}^{2+}/\text{NaY}$  的短波发射峰已消失。从图 4 可以看出, ZSM-5 沸石与 NaY、NaX 沸石的光谱相似, 600°C 还原的 ZSM-5/ $\text{Eu}^{2+}$  以 390nm 附近发射为主, 随着温度的升高, 这一发射峰减弱, 480nm 附近发射增强。1000°C 还原的样品光谱中, 390nm 附近的短波发射峰消失, 只出现 480nm 附近的长波发射, 且其发射强度更强, 峰形具对称性。

掺  $\text{Eu}^{2+}$  沸石中多个发射峰的存在, 是因为沸石

中存在多个位置可供  $\text{Eu}^{2+}$  占据, 在不同条件下,  $\text{Eu}^{2+}$  进入到了不同的阳离子位置。沸石  $\text{NaX}$  和  $\text{NaY}$  的主晶穴是八面沸石笼<sup>[5]</sup>(如图 5), 非骨架阳离子在沸石结构中有不同的位置。随着温度的升高, 脱水作用增强, 首先进入八面沸石笼 - 超笼 (supercage, 有效直径为 1.18nm) 的水合稀土离子可以向体积较小的方钠石笼 (sodalite-cage, 有效直径为 0.66nm) 或六方柱笼 (hexagonal prism, 有效直径为 0.28nm) 移动, 从而占据不同的格位。 $S_5$  位置的  $\text{Eu}^{3+}$  处于完全水合状态,  $S_2$  位置的  $\text{Eu}^{3+}$  与 3 个沸石骨架氧原子和 3 个水分子氧配位, 在由  $S_5$  向  $S_2$  迁移的过程中, 阳离子与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  的作用逐渐减小, 与骨架氧的作用逐渐增强。而当阳离子进入六方柱笼中的  $S_1$  位置时,  $\text{Eu}^{3+}$  与同是沸石骨架上的 6 个氧原子形成正八面体配位,  $\text{Eu}^{3+}$  与骨架氧的作用力转为变弱<sup>[10]</sup>。经焙烧后, 稀土离子主要占据六方柱笼  $S_1$  和方钠石笼  $S_2$  位置, 因为从能量角度分析, 这种阳离子分布势能较低, 更为稳定。稀土离子  $5d$  能量重心位置取决于稀土离子与配体的成键性质, 化学键的共价性越强,  $d$  能带重心越低<sup>[13]</sup>。 $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  在沸石中的成键性质相似, 较低温度下还原的  $\text{Eu}^{2+}$  最强发射峰位于 390nm 附近, 是因为  $\text{Eu}^{2+}$  主要占据方钠石笼  $S_2$  的位置, 与骨架氧的作用力较强,  $\text{Eu}-\text{O}$  键的共价程度较弱,  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d$  能级发生较小的劈裂, 能级重心较高, 从而主要发射波长较短<sup>[5]</sup>。当温度较高时, 离子从方钠石笼的  $S_2$  迁移到六方柱笼中的  $S_1$  位置, 与骨架氧的作用力较弱,  $\text{Eu}-\text{O}$  键的共价程度较强,  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d$  能级发生较大的劈裂, 下限降低, 与  $4f$  基态能级间的能量差减小, 发射波长向长波移。

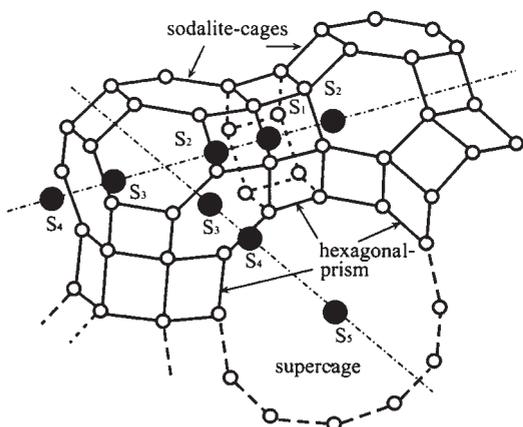


图 5 非骨架阳离子在八面沸石笼的分布

Fig. 5 Locations of cation in FAU structure

随着温度的升高, 相同浓度的样品的  $\text{Eu}^{2+}$  发射光谱中 390nm 峰强度减弱, 480nm 峰强度增加的过程, 是离子逐渐从方钠石笼迁移到六方柱笼的过程。掺杂浓度较小且还原温度较高的  $\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱中, 390nm 附近的峰消失, 只出现 480nm 附近的峰, 则说明  $\text{Eu}^{2+}$  离子已全部占据在六方柱笼中。

对于 ZSM-5 (结构如图 6 所示), 其十元环孔道 (ten-membered ring) 最大孔径为 0.56nm, 与 X、Y 沸石中方钠石笼的有效直径相当, 五元环 (five-membered ring) 结构的孔径大小与六方柱笼的相当。同理可推知, 稀土离子在十元环孔道与部分水分子的氧原子结合, 配位环境与  $S_2$  位置相似, 随着温度的升高, 脱水作用增强, 稀土离子进入体积小的五元环结构, 配位环境与  $S_1$  位置相似。相同浓度的样品的  $\text{Eu}^{2+}$  发射光谱中 390nm 峰强度减弱, 480nm 峰强度增加的过程, 是离子逐渐从十元环孔道迁移到五元环结构的过程。800℃ 以上还原的 5% 样品光谱中 480nm 附近发射较强, 1000℃ 还原的光谱中, 只出现 480nm 附近的长波发射, 说明在高温脱水和扩散作用下,  $\text{Eu}^{2+}$  离子已大部分或全部占据在五元环结构中。

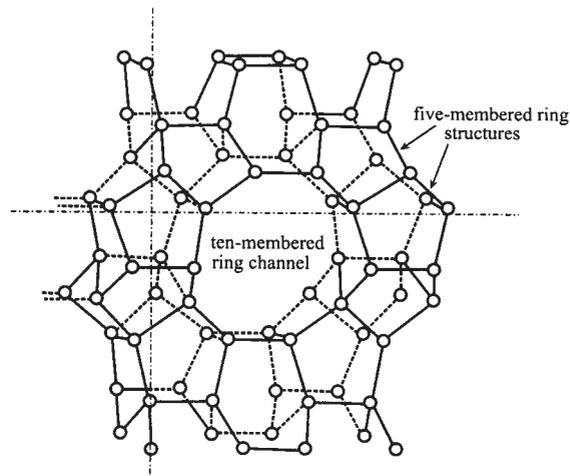


图 6 ZSM-5 的结构示意图

Fig. 6 Scheme of ZSM-5 structure

从还原温度相差较大的  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  (5%) 的发射光谱还可看出: 温度的改变对长波发射峰的位置的影响较显著, 当还原温度从 600℃ 升到 1000℃ 时, 峰位较明显地从 492nm 移到 452nm (如图 4b 所示)。这可能是由于随着温度的升高, 沸石骨架产生较大的变形,  $\text{Eu}^{2+}$  在五元环结构与骨架氧的作用力也逐渐变强而引起发射峰蓝移。相比之下, 沸石基

质中  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰仍处在  $610\text{nm}^{[5]}$ , 没有产生光谱位移, 是因为稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  的  $f^N$  电子处于内壳层, 被  $5s^25p^2$  电子所屏蔽, 所以属于  $f \rightarrow f$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁的发射谱受环境影响小, 而  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d \rightarrow f$  跃迁受环境影响的程度远大于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $f \rightarrow f$  跃迁。

### 2.2.2 掺杂浓度对沸石中 $\text{Eu}^{2+}$ 光谱的影响

我们还考察了  $800^\circ\text{C}$  还原 1h 的  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  的较显著的发射光谱随浓度的变化情况。由图 7 可见, 同一还原温度, 随着同种沸石的掺杂浓度从 1% 增加到 20%,  $390\text{nm}$  附近的发射峰逐渐出现并增强, 与长波峰的强度差距减小。这表明了利用水热离子交换法在沸石中引入浓度较低的稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ , 经较高温还原后, 大部分  $\text{Eu}^{2+}$  可以主要占据体积小的五元环结构中的位置, 当浓度增大时, 占据在体积较大的十元环孔道中的离子的数目增多, 从而短波发射峰出现并增强。实验结果还表明,  $\text{Eu}^{2+}$  在沸石中的质量分数达 15% ~ 20% 也不会造成浓度猝灭, 这是由于沸石空旷的骨架结构增大了稀土离子间的距离, 对稀土离子间的能量传递起了良好的屏蔽作用, 削减了浓度猝灭效应<sup>[5]</sup>。致密相的化合物中  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度相对较低, 由此可见沸石的无机微孔结构有利于组装高浓度的发光材料。

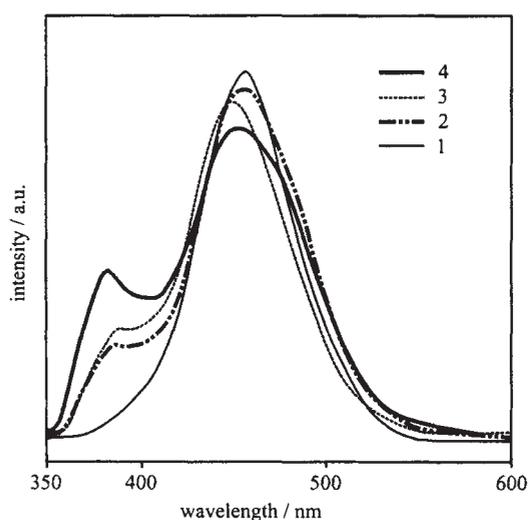


图 7 不同掺杂浓度的  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of  $\text{Eu}^{2+}/\text{ZSM-5}$  at doped concentrations of (1) 1%; (2) 5%; (3) 15%; (4) 20% prepared at  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$

## 3 结 论

本文利用水热离子交换法在不同的沸石中引入

稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ , 在  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  范围内还原的掺  $\text{Eu}^{2+}$  沸石的荧光光谱表明: 发射峰的位置和相对强度随温度和掺杂浓度改变而变化。同一掺杂浓度, 随着温度的升高,  $390\text{nm}$  附近的发射峰强度逐渐减弱,  $480\text{nm}$  附近的发射峰逐渐增强; 同一还原温度, 随着同种沸石的掺杂浓度增加,  $390\text{nm}$  附近的发射峰逐渐出现并增强, 与长波峰的强度差距减小。在较低掺杂浓度和较高还原温度下, 只出现长波发射, 短波发射峰会消失。这是在不同反应条件下, 稀土离子占据沸石中不同的阳离子位置而处于不同配位环境、受到不同的成键作用引起的。

## 参 考 文 献

- [1] WANG Tong-Lin (王同林), WANG Shi-Hua (王世华), ZHAO Xin-Hua (赵新华) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1997**, (5), 30.
- [2] LIU Ying-Liang (刘应亮), FENG De-Xiong (冯德雄), YANG Pei-Hui (杨培慧) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1999**, **15**(5), 426.
- [3] WU Cheng (吴 郢), SHI Chun-Shan (石春山) *Xitu (Rare Earth)*, **1994**, **15**(5), 37.
- [4] Engel S., Kynast U., Umger K. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, **84**, 477.
- [5] SUN Jia-Yue (孙家跃), PANG Wen-Qin (庞文琴), SHI Chun-Shan (石春山) *Zhongguo Xitu Xuebao (Chinese Journal of Rare Earth)*, **1991**, **9**(3), 213.
- [6] SUN Jia-Yue (孙家跃), PANG Wen-Qin (庞文琴), SHI Chun-Shan (石春山) *Zhongguo Xitu Xuebao (Chinese Journal of Rare Earth)*, **1992**, **10**(2), 175.
- [7] SUN Jia-Yue (孙家跃), DU Hai-Yan (杜海燕), PANG Wen-Qin (庞文琴) *Zhongguo Xitu Xuebao (Chinese Journal of Rare Earth)*, **1994**, **12**(3), 273.
- [8] SUN Jia-Yue (孙家跃), DU Hai-Yan (杜海燕), PANG Wen-Qin (庞文琴) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1994**, **15**(7), 961.
- [9] Chen W., Samynaiken R., Huang Y. *Journal of Applied Physics*, **2000**, **88**(3), 1424.
- [10] SUN Jia-Yue (孙家跃), DU Hai-Yan (杜海燕), PANG Wen-Qin (庞文琴) *Zhongguo Xitu Xuebao (Chinese Journal of Rare Earth)*, **1993**, **11**(3), 213.
- [11] Justel T., Wiechert D. U., Lau C. *Advanced Functional Materials*, **2001**, **11**(2), 105.
- [12] Alvaro M., Fornes V., Garcia S. *J. of Phys. Chem. B*,

1998, 102(44), 8744.

*Electrochemistry*, 1988, 4(9), 835.[13] SUN Jia-Yue, SHI Chun-Shan, LI You-Mo *Bulletin of*

## Photoluminescence Properties of Divalent Europium Ion Doped in Zeolites

WANG Xiao-Hua LIU Ying-Liang\* SONG Chun-Yan HUANG Lang-Huan ZHANG Jing-Xian

(Department of Chemistry of Jinan University, Guangzhou 510632)

$\text{Eu}^{2+}$  plays an important role among the low valency rare-earth ions.  $\text{Eu}^{2+}$  behaves low stability because of its strong reduction capability. On the other hand,  $\text{Eu}^{3+}$  can be reduced to  $\text{Eu}^{2+}$  in the voids of zeolites at relatively low reduction temperature. It should be ascribed a lot to the specific structure of zeolites. In our work,  $\text{Eu}^{3+}$  was introduced into the voids of the zeolites by hydrothermal reaction and reduced to  $\text{Eu}^{2+}$  at the temperatures in range from 600°C to 1000°C. The effect factors in hydrothermal ion-exchange efficiency and structure stability of different zeolites are analyzed. The fluorescence spectra of  $\text{Eu}^{2+}$  doped zeolites manifest that  $\text{Eu}^{2+}$  incorporated in zeolites exhibits  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  broad band transition which is sensitive to the effect of the surroundings. Some new phenomena demonstrate that changing the reduction temperature and the doped concentration can vary the positions and the relative strengths of the emission bands. For samples at the same doped concentration, the strength of emission band near 390nm weakens while emission near 480nm strengthens as the temperature is elevated. For samples reduced at the same temperature, the strength of emission band near 390nm strengthens while emission near 480nm weakens as the doped concentration increases. The emission at short wave will disappear and the long-wave band will be the single emission in the spectra of the samples prepared at relatively low concentration and high temperature. It is caused by the fact that  $\text{Eu}^{2+}$  ions occupy different locations inside the zeolites on different preparation conditions.

**Keywords:** divalent europium hydrothermal ion-exchange zeolites photoluminescence properties