

共沉淀法制备参数对 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体性能的影响

郭易芬^{1,2} 马伟民^{*,1} 闻 雷³ 沈世妃¹ 王华栋¹ 尹 凯¹

(¹ 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

(² 沈阳大学机械工程学院, 沈阳 110044)

(³ 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要: 采用氨水为沉淀剂, 正向滴定共沉淀法制备 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体。用 XRD、SEM 和荧光光度计对粉体的形貌和特性进行了分析。结果表明, 稀土溶液的起始浓度 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系温度 0°C , 滴定速度 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 静止 12 h, 添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (质量分数) 并且在 800°C 煅烧 2 h 的条件下, 合成出 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体近似球形, 粒径尺寸约为 30~60 nm 且分散性良好。添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的含量能够改善 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体的发光性能, 并使发射光谱在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁态上获得最大的相对发光峰值。

关键词: 共沉淀法; 制备参数; 合成与表征; 光谱特性

中图分类号: O614.33; TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0880-06

Effect of Process Parameter on Properties of $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ Nanopowders Prepared by Co-Precipitation Method

GUO Yi-Fen^{1,2} MA Wei-Min^{*,1} WEN Lei³ SHEN Shi-Fei¹ WANG Hua-Dong¹ YIN Kai¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

(² College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044)

(³ Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ nano-powders were prepared by forward-titration co-precipitation method and using ammonia as the precipitator. XRD, SEM and the fluorophotometer were used to analyze the morphology and characteristics of the powders. The results show that the near-spherical nano-powders with good dispersibility and fine particle size (30~60 nm) were obtained under the conditions of initial concentration of resolution, $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, system temperature, 0°C , titration rate, $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, stationary, 12 h and adding 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mass fraction). When adding 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the nano-powders' Luminescent has improved and the emission intensity of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition reaches the maximum.

Key words: co-precipitation method; process parameter; synthesis and characterization; optical spectrum characteristic

近年来, $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 透明闪烁陶瓷已成功应用于 X-CT(X-ray computed tomography)上, 它是 Eu 掺杂 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 的固溶体, 是一种高效率的发光材料^[1]。为了获得高质量的透明陶瓷材料, 粉体的选择至关重要, 分散性好、近球形、颗粒粒径均匀、高

纯度是必备的条件。

氧化钪基发光粉体的制备方法有燃烧法、喷雾热解法、微乳液法及化学气相沉淀等^[2-9]。上述粉体合成方法均存在各自特点, 如: 燃烧法合成的粉体颗粒大、易团聚; 微乳液法工艺复杂, 条件苛刻; 喷

收稿日期: 2008-11-25。收修改稿日期: 2009-03-24。

辽宁省自然科学基金(No.20062001)项目和辽宁省科技攻关计划项目(No.2005222009)资助。

*通讯联系人。E-mail: maweimin56@163.com

第一作者: 郭易芬, 女, 34 岁, 硕士研究生; 研究方向: 光电功能陶瓷材料。

雾热解法和化学气相沉淀法生产设备昂贵等。无机材料化学合成与制备中湿化学共沉淀法是一种成本低廉、各组分可精确控制、工艺相对简单、易于实现工业化的合成方法^[10]。最近,一些研究工作者通过湿化学法合成了 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体,并烧结成为 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 透明陶瓷^[11,12],但关于共沉淀反应工艺参数对粉体制备的影响未见详细报道。为了有效地探索制备性能优良闪烁陶瓷粉体的工艺,本工作分析了正向滴定共沉淀法中的各种参数(稀土溶液起始浓度、体系温度、静止时间、滴定的速度和分散剂)对 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体性能的影响。用XRD和SEM等测试手段对粉体进行了表征。

1 实验部分

实验所采用的原料 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 纯度均为99.99%。按照 $n_Y:n_{Gd}:n_{Eu}=0.67:0.3:0.03$ 的比例称取 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Eu_2O_3 并均匀混合,充分地溶解于一定量的浓HCl中,配成浓度为0.05、0.15和0.45 mol·L⁻¹的稀土溶液,加入质量分数为0%、3%、6%和9%的 $(NH_4)_2SO_4$ 做分散剂。采用氨水为沉淀剂,体系温度调节为0(冰水浴)、30和50℃,以2和20 mL·min⁻¹的速率进行正向滴定,同时用磁力搅拌器搅拌,直至形成白色胶状沉淀物的pH=8时停止滴定,分别静止0和12 h。用蒸馏水清洗沉淀物数次,除去反应副产物离子,再用无水乙醇清洗沉淀物多次。把先驱沉淀物放在70℃的真空干燥箱中干燥12 h。研磨经200目的网筛过筛后将粉体放入坩锅,于800℃的温度下煅烧2 h,得到 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体。

采用日本理学D/max-2500Pc型X射线衍射仪分析添加不同含量分散剂制取的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体物相组成及不同滴定速率下得到的先驱沉淀物;Hitachi S3400N型扫描电镜观察各种参数下煅烧样品的形貌;用Perkin Elmer LS-55型荧光光度计分析粉体在添加不同含量 $(NH_4)_2SO_4$ 的发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 滴定速率对粉体形貌的影响

图1为添加3% $(NH_4)_2SO_4$ 的稀土溶液(0.15 mol·L⁻¹),体系温度0℃,滴定速率20(图1a)和2 mL·min⁻¹(图1b)静止12 h后得到的 $(Y,Gd,Eu)(OH)_3 \cdot nH_2O$ 先驱体和800℃煅烧2 h晶化的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体(图1c)的XRD图。从图1a表明当滴定速率为20 mL·min⁻¹时,先驱体为非晶态。而滴定速率为

2 mL·min⁻¹时,出现明显特征峰的趋势。这表明合理选择滴定速率对 $(Y,Gd,Eu)(OH)_3 \cdot nH_2O$ 先驱体在煅烧过程中晶化转变能起到促进作用。

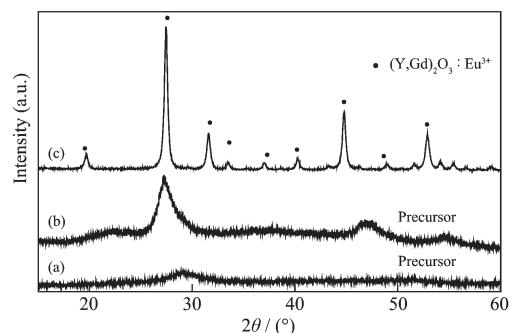


图1 $(Y,Gd,Eu)(OH)_3 \cdot nH_2O$ 先驱体及煅烧后 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the precursors $(Y,Gd,Eu)(OH)_3 \cdot nH_2O$ and $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ powders formed after calcining

图2为在上述条件下制备的先驱沉淀物经煅烧后得到的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体SEM形貌。当滴定速率较快时(图2a),颗粒大小不均,存在部分团聚现

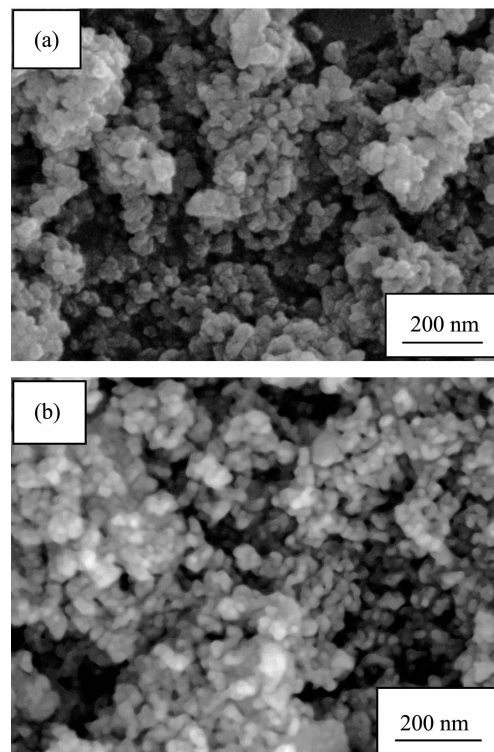


图2 不同速率滴定条件下 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的SEM照片

Fig.2 SEM images of $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ powders prepared by sintering at 800℃ for 2 h, the precursor prepared under titration rates of 20 mL·min⁻¹ (a) and 2 mL·min⁻¹ (b)

象;而滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,粉体粒径细小,分布均匀,分散性好。这是由于滴定速率大($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),溶液中溶质的相对过饱和度迅速升高,成核率比核的生长率大,粉体的形核与生长没有完全分开,引起制备的粉体粒径不均而存在团聚现象。有效地控制滴定速率可以避免团聚的发生。

2.2 合成体系温度对粉体形貌的影响

图 3a~c 为添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的稀土溶液($0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别在 0、30 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 体系温度,滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴定后,静止 12 h,煅烧后制备(Y,

$\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 SEM 形貌。当体系温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ 时,粉体近似球形且粒径分布均匀。在温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,粉体的粒径不均,部分粉体呈短棒状。50 $^{\circ}\text{C}$ 合成时,粉体出现了大颗粒。这是由于晶核长大速率比成核速率更易受体系温度的影响,反应体系温度降低时,粒子成核能垒降低而粒子增长能垒升高,这就导致了低温时成核速率快而生长速率慢,有利于形成粒径和形状均匀的粉体;高温时,晶核长大速率快而成核速率慢,合成的粉体粒径不均匀和形状不规则。表明最佳的反应体系温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ 。

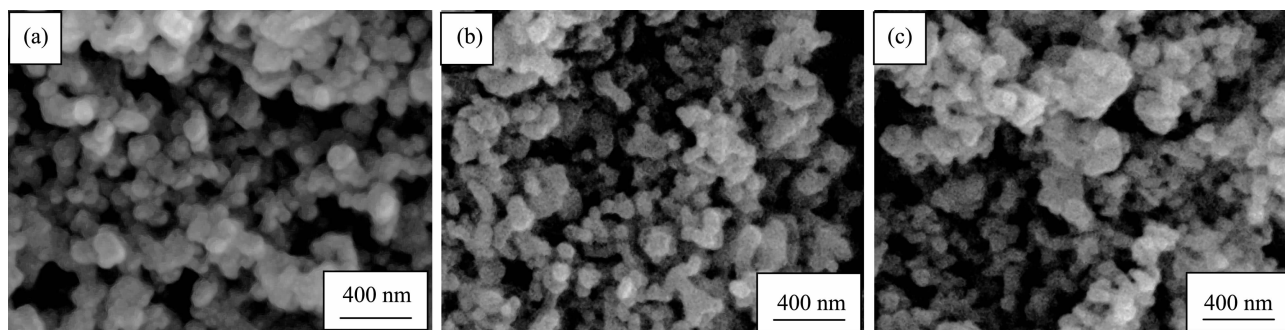


图 3 不同滴定温度条件下(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺ powders prepared by sintering at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h, the precursor prepared under titration temperatures of 0 $^{\circ}\text{C}$ (a), 30 $^{\circ}\text{C}$ (b) and 50 $^{\circ}\text{C}$ (c)

2.3 不同起始浓度的稀土溶液对粉体形貌的影响

图 4a~c 分别为添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的稀土溶液(0.05 、 0.15 和 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),体系温度 0 $^{\circ}\text{C}$,滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴定后,静止 12 h,煅烧合成的(Y, Gd)₂O₃:Eu³⁺粉体的 SEM 形貌。当浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,粉体的粒径增大,由于溶液的浓度低,形核率远小于生长率,晶体有充分的时间生长,导致粉体粒径较大;当稀土溶液起始浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,球形粉体的形状比较均匀、分散性良好,平均粒径

约为 30~60 nm。这是因为溶液浓度较低时,成核中心少,形核率比核的生长率小,晶核中各个方向的生长趋于一致。浓度为 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时粉体形状较为复杂,为球形与短棒状交错,大小不均。当溶液浓度较大时,溶液中成核的粒子多,成核率明显比核的生长率大,部分粒子形成新核而另一部分的核在生长,造成粉体粒径不均匀,易形成硬团聚。所以,稀土离子的起始浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 粉体的形貌最佳。

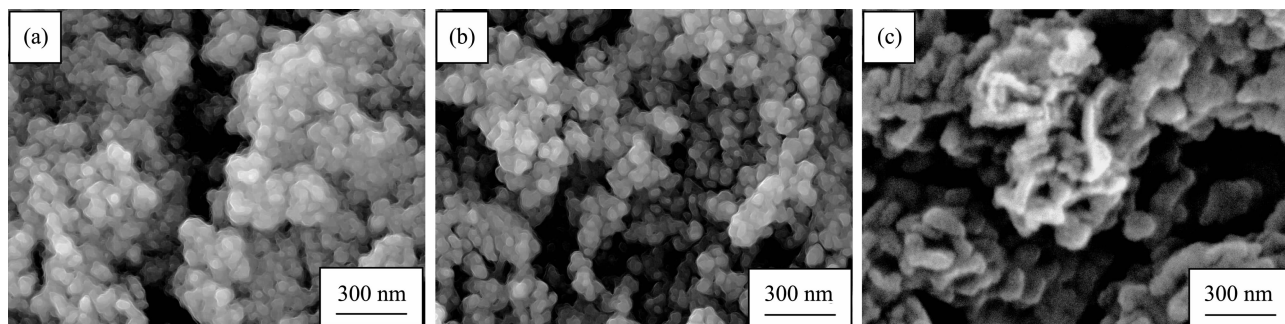


图 4 不同起始浓度条件下(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺粉体的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺ powders prepared by sintering at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h, the precursor prepared under initial concentrations of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a), $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) and $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c)

2.4 静止的时间对粉体形貌的影响

图 5 为添加 3% $(NH_4)_2SO_4$ 的 $(0.15 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 稀土溶液,体系温度 $0^\circ C$,滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴定后,静止 0 和 12 h,煅烧合成的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体 SEM 形貌。图 5a 所示粉体的形貌近球形,但存在一定的大团聚,粒径约为 20~40 nm;图 5b 粉体的分散性好,平均粒径约为 30~60 nm。这是因为静止过程中先驱沉淀物发生了 Oswald(Oswald ripening)熟化

现象^[3],由于从液相中经形核析出的纳米粒子具有很高活性,处于非常不稳定的状态。当纳米粒子集结成较大颗粒时具有较高的稳定性,通过长时间的静止,较大的颗粒通过吞并了较小的、不稳定的颗粒而形成稳定性更高的大颗粒,即发生了所谓的 Oswald 熟化现象。可见,通过静止有利于形成粒径均匀、分散性较好、稳定性更高的纳米粉体。

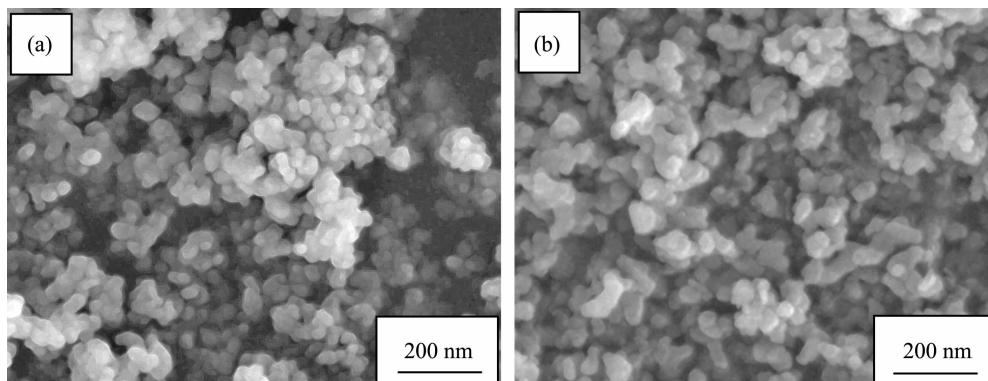


图 5 先驱沉淀物经不同时间静止后制备的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ powders prepared by sintering at $800^\circ C$ for 2 h, the precursor prepared under aging times of 0 h (a) and 12 h (b)

2.5 添加分散剂对粉体形貌及性能影响

图 6 为添加 (0%、3%、6%、9%) 分散剂的 $(0.15$

$\text{mol} \cdot L^{-1})$ 稀土溶液, $0^\circ C$ 的体系温度, 滴定速率为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 滴定后, 静止 12 h, 煅烧合成的 $(Y,Gd)_2O_3:$

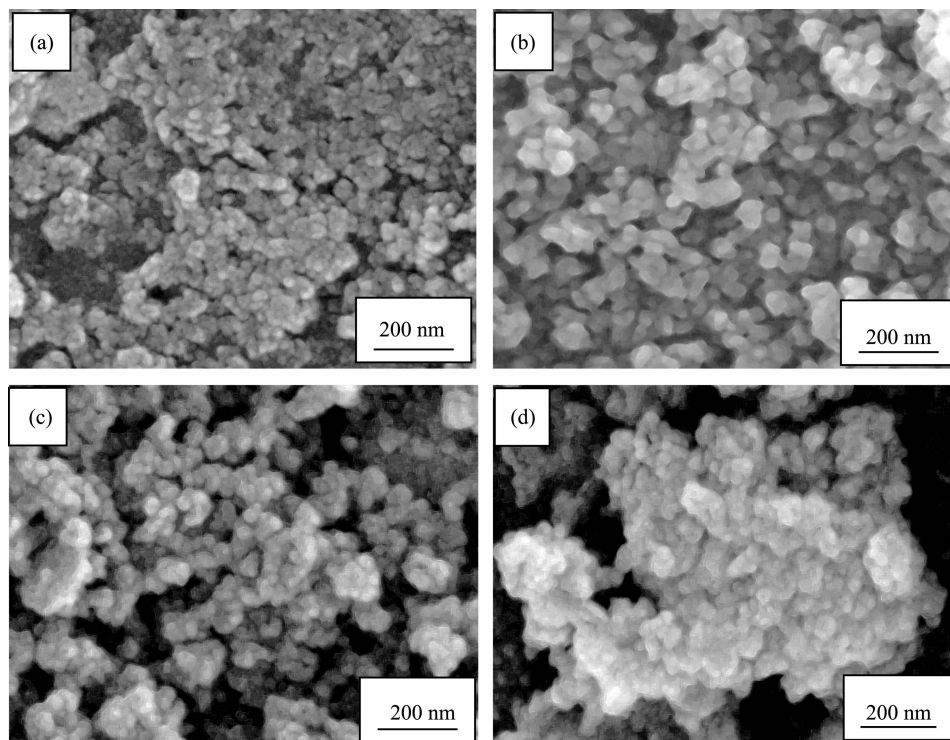


图 6 添加不同含量 $(NH_4)_2SO_4$ 制备的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体 SEM 照片

Fig.6 SEM images of $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ powders prepared under the $(NH_4)_2SO_4$ addition amounts of 0% (a), 3% (b), 6% (c) and 9% (d)

Eu^{3+} 粉体 SEM 形貌。可以看到,图 6b 所示添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 合成出粉体的形貌分散性最佳,粒径均匀且近似球体。图 6c 和 d $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量增大(6%、9%),粉体团聚反而加剧。根据 DLVO(Darjaguin, Landon, Verwey and Overbeek)理论(静电稳定理论、双电层排斥理论)^[15],当添加硫酸铵时,颗粒表面的电荷增加,形成了双电层。通过 ζ 电位增加,使颗粒间产生静电排斥作用。从而提高克服离子间的引力作用,实现颗粒的稳定分散。在通常情况下,金属氢氧化物分解温度较低,而硫酸根离子分解温度较高,在先驱沉淀物煅烧过程中硫酸根离子可阻碍表面扩散的进行,起到分散作用。但加入分散剂的量过多,使离子强度增高,压缩双电层,减少了颗粒间的静电斥力,反而使团聚加剧。本文实验表明,体系中加入 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 合成 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粉体的分散性得到极大改善。Ikegami 等^[14]的研究也表明:在软化学合成过程向材料体系中掺杂硫酸根离子可以大大减轻粉体的团聚。

图 7 所示为添加不同数量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 $(0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 稀土溶液,体系温度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,静止 12 h,经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 制备的 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图。可以看出不同含量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的添加,仅引起衍射峰强度变化。当添加 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时粉体的衍射峰明锐,峰宽最窄,说明晶体完整性最好。依据图 7 中 XRD 图分别估算出粉体的晶格常数和一次粒径见表 1。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为分散剂添加到先驱体中随着含量的增加,粉体一次粒径和晶格常数的变化是递增后随之减少,在 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时出现最大值。估算的参数与图 6 中 a、b、c、d 所示的颗粒形貌变化趋

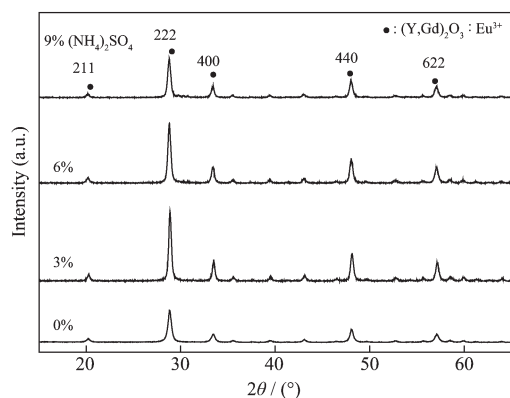


图 7 添加不同含量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared under different addition amounts of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

势相对应,表明分散剂的作用机制与估算结果的一致性。

表 1 不同分散剂含量 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的晶格常数和粒径尺寸

Table 1 Crystal lattice parameters and grain sizes of $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared under $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ addition amounts of 0%, 3%, 6% and 9%

Amount	Grain size / nm	Lattice parameter / nm
0%	19.5	1.069 9
3%	27.4	1.070 2
6%	25.1	1.070 0
9%	21.9	1.069 9

图 8 为添加不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 $(0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 稀土溶液,体系温度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,滴定速率为 $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 滴定后,静止 12 h,煅烧合成的 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体在 237 nm 波长光激发下,合成粉体的发射光谱。发射主峰位于 612 nm 为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 能级跃迁。添加少量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 有利于改善 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁态上的发射相对峰强度,添加量为 3% 时发射峰最强,与 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的颗粒状态(尺寸、团聚等)不同相对应。可见,优选分散剂含量也能提高粉体发光性能。文献^[16,17]也报道了粉体颗粒尺寸、团聚状态等都会影响到粉体的发光性能,分散性越好的粉体,发光性能越好。

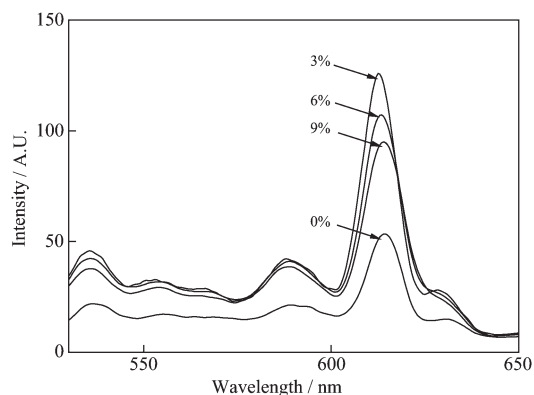


图 8 添加不同含量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体发射光谱

Fig.8 Emission spectra of the $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by sintering at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h, the precursor prepared under $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ addition amounts of 0% (a), 3% (b), 6% (c) and 9% (d)

3 结 论

(1) 共沉淀法合成 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体其工艺参数的选择极为重要。稀土溶液起始浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L^{-1} ,体系温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合成出无团聚、分散性好、粒径均匀、尺寸约 $30\sim 60\text{ nm}$,形貌近球形的 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体。

(2) 静止 0 h 的粉体粒径较小,团聚明显;静止 12 h 的粉体分散性好,颗粒存在一定程度的长大。滴定速率为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,粉体粒径均匀细小,分散性良好。

(3) 添加 3% $(NH_4)_2SO_4$ 时, $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 粉体的分散性得到了极大改善,并有完整的 XRD 衍射峰。同时表明合成过程中控制分散剂含量能够有效改善 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米粉体的发光性能。

参考文献:

- [1] Steven J D, Charles D G, Robert J L, et al. *Nucl. Instrum and Methods Phys. Res.*, **2003**,**505**:68~71
- [2] CHEN Qi-Wei(陈启伟), SHI Ying(施 鹰), SHI Jian-Lin(施剑林). *Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2005**,**23**(1):128~132
- [3] Vu N, Anh T K, Yi G C, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**:776~779
- [4] Fu Y P. *J. Mater Sci.*, **2007**,**42**:5165~5169
- [5] Bazzi R, Flores M A, Louis C, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**,**273**:191~197
- [6] Silver J, Withnall R, Lipman A, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**:562~566
- [7] Joffin N, Dexpert-Ghys J, Verelst M, et al. *J. Lumin.*, **2005**, **113**:249~257
- [8] Roh H S, Kang Y C, Park H D, et al. *Appl. Phys.*, **2003**,**76**: 241~245
- [9] Graeve O A, Corral J O. *Opt. Mater.*, **2006**,**29**:24~30
- [10] Lee M H, Oh S G, Yi S C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **226**:65~70
- [11] CHEN Ji-Yang(陈积阳), SHI Ying(施 鹰), SHI Jian-Lin(施剑林). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(6): 1260~1265
- [12] LI Xiao-Dong(李晓东), XIU Zhi-Meng(修稚萌), BAI Li-Li(白丽丽), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(6):1089~1094
- [13] WEN Lei(闻 雷). *Thesis for Doctorate of Northeastern University*(东北大学博士学位论文). **2003**.47~48
- [14] Ikegami T, Mori T, Yajima Y. *J. Ceram. Soc. Japan*, **1999**, **107**:297~299
- [15] LI Feng-Sheng(李凤生), CUI Ping(崔 平), YANG Yi(杨毅), et al. *The Treatment Technology and Application of Micrometer-Nanometer Powders*(微纳米粉体后处理技术及应用). Beijing: National Defense Industry Press, **2005**.27~28
- [16] Byeon S H, Ko M G, Park J C, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:603~608
- [17] Ko M G, Park J C, Kim D K, et al. *J. Lumin.*, **2003**,**104**:215~221