

GdPO₄:Eu³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶多元醇法的合成与表征

李 锋¹ 郭兴家² 王 猛¹ 徐淑坤^{*,1} 孙思玲¹

(¹ 东北大学化学系, 沈阳 110004)

(² 辽宁大学化学院, 沈阳 110036)

摘要: 首次采用多元醇的方法合成了 GdPO₄:Eu³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶, 并利用 X-射线衍射 (XRD), 傅立叶变换红外光谱 (FTIR), 透射电镜 (TEM), 光致发光光谱 (PL) 及热重和差示扫描量热分析 (TG-DSC) 对产物进行了表征。结果表明, 产物为单斜晶系独居石结构正磷酸盐; 形貌为梭形, 长轴 600~700 nm, 短轴 50~200 nm; 纳米晶在水中有良好的分散性。GdPO₄:Eu³⁺水溶液在 251 nm 激发下, 发射光谱以 Eu³⁺的 ⁵D_{0-7F₁ (592 nm) 磁偶极跃迁强度最大; GdPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺纳米晶水溶液的激发光谱在 240~300 nm 处有一宽的吸收带, 峰值位于 262 nm, 为 Ce³⁺离子的 4f-5d 跃迁吸收, 发射光谱呈现 Tb³⁺特征绿色发射, 最强峰位于 544 nm。讨论了 GdPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺体系中敏化发光机理, 通过光谱分析证实了存在 Ce³⁺→Gd³⁺→Tb³⁺的能量传递过程。}

关键词: 磷酸盐; 稀土纳米晶; 光致发光; 多元醇法

中图分类号: O614.33²; O614.33⁸; O614.33⁹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-0968-05

Polyol-Mediated Synthesis and Characterization of GdPO₄:Eu³⁺ and GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ Nanocrystals

LI Feng¹ GUO Xing-Jia² WANG Meng¹ XU Shu-Kun^{*,1} SUN Si-Ling¹

(¹Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004)

(²College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract: GdPO₄:Eu³⁺ and GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ nanocrystals were synthesized via the polyol method firstly and characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR spectrum, transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) and thermal gravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC). The obtained nanocrystals were of pure monoclinic phase (monazite type) orthophosphate and the morphology was nanospindles with a size of 600~700 nm in long axis and 50~200 nm in short axis. The as-prepared nanocrystals could be well-dispersed in water to form a clear colloidal solution. The colloidal solution of GdPO₄:Eu³⁺ showed characteristic emission of Eu³⁺, with the magnetic-dipole transition ⁵D₀₋₇F₁ (592 nm) being the most prominent peak. The excitation spectrum of GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ showed a broad band ranging from 240~300 nm with a maximum at 262 nm, which was ascribed to 4f-5d transition of Ce³⁺, meanwhile the emission spectrum exhibited characteristic green emission of Tb³⁺, with the strongest peak located at 544 nm. The sensitizing luminescence mechanism of GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ was discussed and the energy transfer from Ce³⁺ via Gd³⁺ to Tb³⁺ ions was observed in the nanocrystals.

Key words: orthophosphate; rare earth nanocrystals; photoluminescence; polyol method

近年来稀土纳米发光材料的合成和应用引起了广泛的兴趣^[1-4]。稀土离子掺杂的镧系正磷酸盐 (LaPO₄) 具有良好的化学稳定性和高发光效率, 在荧

光灯、激光和光学放大器方面, 尤其是生物检测和医学诊断等领域都有广阔的应用前景^[5,6]。LaPO₄ 合成方法有水热法^[7,8]、溶胶-凝胶法^[9]、高温溶剂法^[10]

收稿日期: 2009-03-16。收修改稿日期: 2009-04-22。

国家自然科学基金项目 (No.20875011) 和辽宁省教育厅创新团队项目资助。

*通讯联系人。E-mail: xushukun46@126.com

第一作者: 李 锋, 男, 35 岁, 博士研究生; 研究方向: 稀土纳米材料及生物分析。

等。Xu 等^[11]利用水热法合成了 LaPO₄ 纳米晶,相同合成条件下,不同稀土离子的正磷酸盐有不同的晶相和不同的长径比。Li^[12]等采用微波辅助溶胶-凝胶法合成出直径约 100 nm 的球形 LaPO₄:Eu³⁺,Li⁺纳米颗粒。Yan 等^[13]在长链有机酸和有机胺溶剂中制备出单分散的 LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺和 REPO₄:Eu³⁺(RE=La, Y)等纳米多面体、纳米线和纳米棒。这些纳米晶在有机溶剂中有良好的分散性,并具有很强的掺杂离子的特征发射和高的量子效率。与上述合成方法相比,多元醇法^[14,15]获得的产品有很好的水溶性,反应过程中多元醇还可作为稳定剂起到限制粒子生长并抑制其团聚的作用。

GdPO₄:Eu³⁺纳米材料中 Gd³⁺-Eu³⁺离子间有较好的能量传递^[16],而在 GdPO₄:Tb³⁺体系中,Tb³⁺离子不能有效地捕获 Gd³⁺离子的能量^[17]。有文献报道在氟化物基质中能够实现从 Ce³⁺经 Gd³⁺到 Tb³⁺的高效能量传递^[18,19],GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米材料尚未见报道。本研究采用多元醇法在乙二醇介质中合成了 GdPO₄:Eu³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶,研究了纳米晶水溶液的光致发光性质,并讨论了 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的敏化发光机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XRD 在 PW3040/60X' Pert Pro MDP X 射线衍射仪上测定;样品的形貌用 JEM-100SX 透射电子显微镜进行观察;激发和发射光谱采用 Perkin-Elmer 公司的 LS-55 荧光光谱仪进行测定,用 Xe 灯作为光源;红外光谱用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One 型 FTIR 红外光谱仪测定;热分析是在 NETZSCH STA 409 C/CD 热重-差热分析仪上完成的,测定在 Ar 气氛中进行,升温速率 20 °C·min⁻¹。

乙二醇、Gd₂O₃、Eu₂O₃、Tb₂O₃、盐酸、磷酸均为分析纯试剂(上海化学试剂公司),稀土氯化物(RECl₃·6H₂O,RE=Gd、Eu、Tb)通过溶解相应的氧化物制备并蒸干。

1.2 GdPO₄:Eu³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的制备

1.2.1 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶的制备

250 mL 三口烧瓶中加入总量为 0.6 mmol 的 GdCl₃ 和 EuCl₃(物质的量比 Gd:Eu=0.95:0.05),超声溶于 50 mL 乙二醇中,接回流装置,N₂ 保护下将硅油浴加热至 160 °C。将 0.6 mmol H₃PO₄ 溶于 10 mL

乙二醇中,磁力搅拌下,快速加入到上述稀土溶液中,继续搅拌反应 4 h 后自然冷却至室温。反应液加入 50 mL 乙醇稀释,离心并用水洗涤沉淀 3 次,60 °C 干燥 5 h 后得到 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶。

1.2.2 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的制备

反应物 GdCl₃,CeCl₃ 和 TbCl₃ 总量为 0.6 mmol (物质的量比 Gd³⁺:Ce³⁺:Tb³⁺=0.9:0.05:0.05),其他步骤与 GdPO₄:Eu³⁺相同。

2 结果与讨论

2.1 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶的晶体结构

图 1 为 GdPO₄:Eu³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的 X-射线衍射图。由图可知,在乙二醇中 160 °C 下所得到的样品结晶完好,衍射峰与 GdPO₄ 体相材料单斜晶系的独居石结构相符合(PDF No.32-386),无杂相生成。

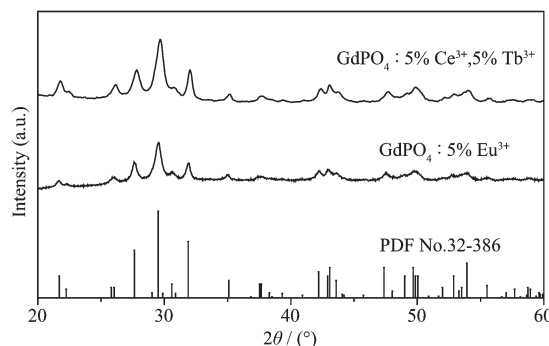


图 1 GdPO₄:Eu³⁺与 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of GdPO₄:Eu³⁺ and GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ nanocrystals

2.2 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶的红外光谱表征

GdPO₄:Eu³⁺的 FTIR 光谱采用 KBr 压片法测定(400~4 000 cm⁻¹)。如图 2 所示,1 095、1 068、1 007 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 PO₄³⁻四面体的非对称伸缩振动 ν_{as},967 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 PO₄³⁻四面体的

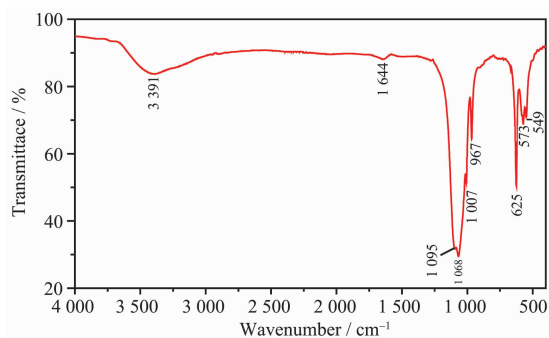


图 2 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶红外光谱图
Fig.2 Infrared absorption spectrum of GdPO₄:Eu³⁺ nanocrystals

对称伸缩振动 ν_s , 625、573、549 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 O-P-O 键的弯曲振动 $\delta^{[20,21]}$ 。这说明所得到的纳米晶是 RE^{3+} 的正磷酸盐, 与 XRD 结果相符合。图 2 中 3391 cm^{-1} 处宽的吸收峰和 1644 cm^{-1} 处弱的吸收峰归属为样品物理吸附水中 H-O-H 键的非对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_s 。没有观察到 GdPO_4 基质晶格中 OH $^-$ 在约 3680 cm^{-1} 处的吸收峰^[22], 说明基质晶格中不含结晶水。

2.3 合成纳米晶的 TEM 表征

从图 3 所示的 TEM 照片可以看出, 所有样品

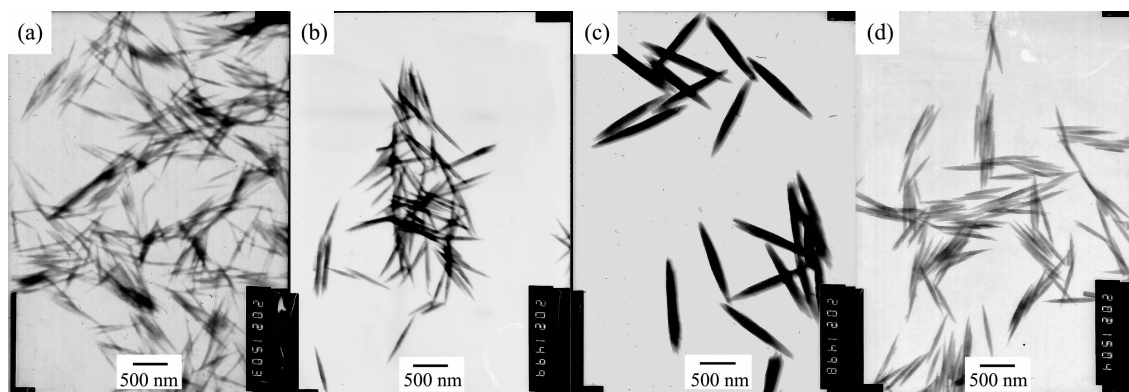


图 3 RE^{3+} 物质的量浓度为 (a) 0.01, (b) 0.015, (c) 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 RE^{3+} 物质的量浓度为 0.015 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{GdPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (d) 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ with concentration of RE^{3+} of 0.01 (a), 0.015 (b), 0.02 (c) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\text{GdPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (d) with RE^{3+} concentration of 0.015 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 纳米晶的发光性能

2.4.1 $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发与发射光谱

图 4(A) 为 $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶水溶液在室温下的激发光谱(监控波长 592 nm)。251 nm 为中心的激发峰是电荷转移谱带(CTB), 它是由电子从 O^{2-} 全充满的 2p 壳层向 Eu^{3+} 部分占据的 4f 电子层的跃迁引起的, 这个电荷转移带的位置和体相 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的位置是一致的^[9]。274 nm 处的小的肩峰来自于 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2}$ 吸收, 这说明 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 间存在较好的能量传递^[10]。

在 251 nm 波长紫外光激发下, $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的水溶液表现出强的 Eu^{3+} 特征发射, 如图 4(B) 所示, 它们分别属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (490.5 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (544.5 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617 nm) 跃迁发射。其中 592 nm 处的磁偶极跃迁发射强度最大。发射光谱中出现了 Eu^{3+} 从 $^5\text{D}_2, ^5\text{D}_1$ 向低能级的跃迁发射, 水热法合成的 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中观察不到这样较高能级的跃迁发射^[11]。基于以前的研究^[23], 结合进入基质晶格中的水分子和羟基对 $^5\text{D}_{1-3}$ 发射有显著的影响,

都具有均一的一维梭形形貌, 长轴约为 600~700 nm, 短轴(a~c)分别约为 50、100 和 200 nm。水热法合成 GdPO_4 得到的是均匀的纳米棒^[11], 而我们得到的产物呈梭形, 这可能与反应过程中溶剂分子乙二醇在晶体表面吸附抑制其生长有关。如图 3 所示, 随着反应液中稀土离子浓度的增加, 所得产物的粒径逐渐增大。由此可见, 通过调整反应液中稀土离子的物质的量浓度可以获得不同粒径的产物。相同 RE^{3+} 物质的量浓度下所得 $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{GdPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的形貌与尺寸无明显差异。

当大量的水分子和羟基结合进入基质晶格的时候, 即使在低声子频率的氟化物基体中也观察不到来自 $^5\text{D}_{1-3}$ 发射, 而当基质晶格中的水分子和羟基被排除后, $^5\text{D}_{1-3}$ 的发射与 $^5\text{D}_0$ 的发射强度比可以达到 1.4~1.5。这说明影响 $^5\text{D}_{1-3}$ 发射的主要原因来自基质晶格中的水分子和羟基。从得到的红外光谱和 TG-

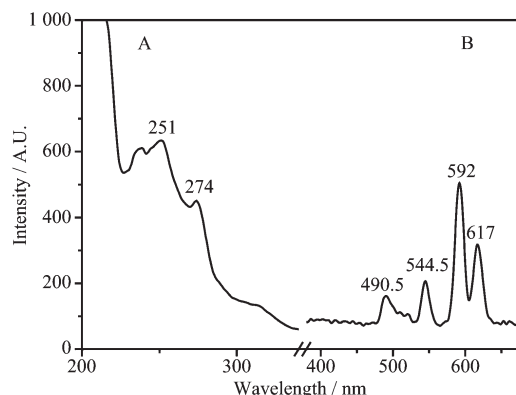


图 4 $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的激发(A)和发射(B)光谱
Fig.4 Excitation (A) and emission (B) spectra of the $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

DSC 分析(见下文)结果可以看出,在乙二醇中制备的 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶中未见水分子和羟基结合进入基质的晶格,Eu³⁺的⁵D₁₂的发射不受水和羟基的猝灭。虽然磷酸基能桥连 Eu³⁺的⁵D₁、⁵D₂高能带与⁵D₀低能带使 Eu³⁺的激发产生无辐射弛豫^[24],但磷酸基的声子频率(1 068 cm⁻¹)与水分子的声子频率(3 391 cm⁻¹)相比低得多。在这里,磷酸基只是部分地猝灭了 Eu³⁺的⁵D₁、⁵D₂的发射,所以在 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶的水溶液中还可以观察到来自 Eu³⁺的⁵D₁、⁵D₂的发射。

2.4.2 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺的激发与发射光谱

图 5 中 A 和 B 分别为 GdPO₄:Tb³⁺(a),GdPO₄:Ce³⁺(b)和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺(c)的激发光谱(监控波长分别为 544,353 和 544 nm)和发射光谱。从图中可以看出,GdPO₄:Tb³⁺纳米晶没有明显的激发跃迁吸收。虽然 Gd³⁺离子的⁶P_J→⁸S_{7/2}跃迁发射峰(约 310 nm 处)与 Tb³⁺的⁷F₆→⁵H_J,⁵D₀的激发跃迁有较大的光谱重叠,但 Gd³⁺离子的这个发光的激发跃迁在约 275 nm 左右,斯托克斯位移很窄(35 nm),Gd³⁺离子之间很容易

发生无辐射弛豫,因而,由 Gd³⁺离子直接向 Tb³⁺离子传递能量效率是很低的。GdPO₄:Ce³⁺纳米晶在 240~300 nm 处有一宽的吸收带,最大峰值位于 262 nm,对应于 Ce³⁺的 4f-5d 跃迁吸收。在 262 nm 紫外光激发下 GdPO₄:Ce³⁺纳米晶的发射光谱中 Ce³⁺呈现其强的宽带发射,峰值位于 353 nm,来自于 Ce³⁺的 5d-4f 跃迁^[25]。GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的激发光谱上出现了对应于 Ce³⁺的 4f-5d 跃迁吸收,表明 Ce³⁺离子被激发后将能量传递给了 Tb³⁺离子。在约 275 nm 处没有出现属于 Gd³⁺的激发峰,这可能与 Ce³⁺离子宽带吸收重合。在 262 nm 紫外光激发下,GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶水溶液呈现 5 个发射峰,其中 353 nm 发射来自 Ce³⁺的 5d-4f 跃迁,其他分别对应于 Tb³⁺的⁵D₄-⁷F₆(488 nm),⁵D₄-⁷F₅(544 nm),⁵D₄-⁷F₄(585 nm)和⁵D₄-⁷F₃(621 nm)跃迁,其中⁵D₄-⁷F₅跃迁发射最强。从图 5B 还可以看出,在 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶中 Ce³⁺的发射强度只有 GdPO₄:Ce³⁺纳米晶中发射强度的 20%左右,这进一步说明,Tb³⁺的激发能来自 Ce³⁺。

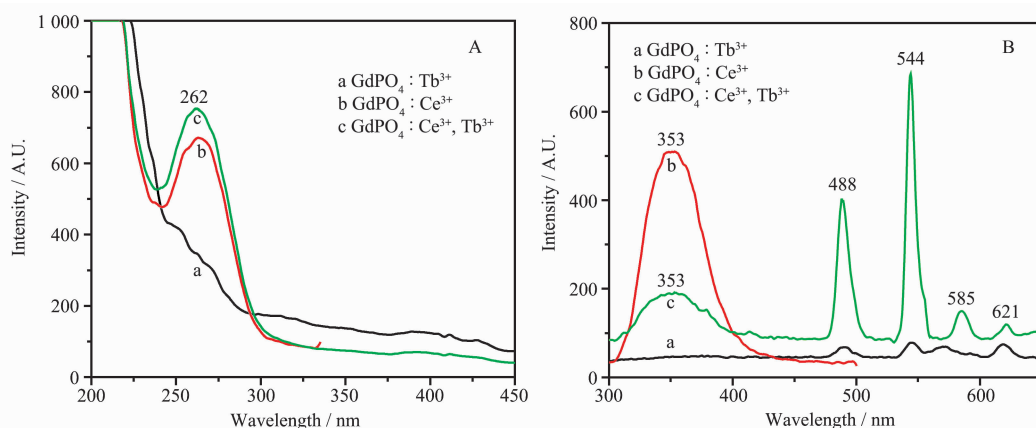


图 5 A,B 分别为 GdPO₄:Tb³⁺,GdPO₄:Ce³⁺和 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶的激发和发射光谱

Fig.5 Excitation (A) and emission (B) spectra of GdPO₄:Tb³⁺, GdPO₄:Ce³⁺, GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ nanocrystals

在 LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺材料中,Ce³⁺可以直接向 Tb³⁺进行能量传递,而由于导致 Tb³⁺发光的电子跃迁是宇称禁阻的 f-f 跃迁,只有处在与 Ce³⁺相邻晶格位置上的 Tb³⁺才能有效捕获 Ce³⁺的激发能量,所以需要较高浓度的 Ce³⁺(通常为 45%)和 Tb³⁺(15%)以获得高效的能量传递^[13]。有研究者观察到在 NaGdF₄:Ce³⁺,Tb³⁺中存在 Ce³⁺→Gd³⁺→Tb³⁺的间接能量传递^[18,19]。在 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶中 Ce³⁺与 Tb³⁺离子的总掺杂浓度较低(约 10%),Ce³⁺与 Tb³⁺离子直接进行能量传递的几率较少,而发光强度却很强,可以推断在该体系中,Ce³⁺→Gd³⁺→Tb³⁺的能量传递应该是主要的。这是由于 Ce³⁺离子的 5d 组态的能量较高,Ce³⁺向

Gd³⁺的能量传递非常高效。同时,Gd³⁺离子的跃迁发射与 Tb³⁺离子的吸收峰有较大的光谱重叠,Gd³⁺离子可以将能量高效地传递给 Tb³⁺离子。因此在 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶中 Ce³⁺借助 Gd³⁺基质有效地敏化了 Tb³⁺离子的发光。

图 6 给出了 GdPO₄:Eu³⁺(a)与 GdPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺(b)纳米晶的水溶液(浓度均为 0.5%)在 254 nm 紫外灯照射下的数码照片。从图中可以看出,GdPO₄ 基质掺杂 Eu³⁺和 Ce³⁺,Tb³⁺纳米晶水溶液都产生了明亮的可见光,其色调分别与 Eu³⁺和 Tb³⁺的特征发射峰相对应。这些纳米晶具有良好的水溶性和明亮的发光,非常适用于生物标记。

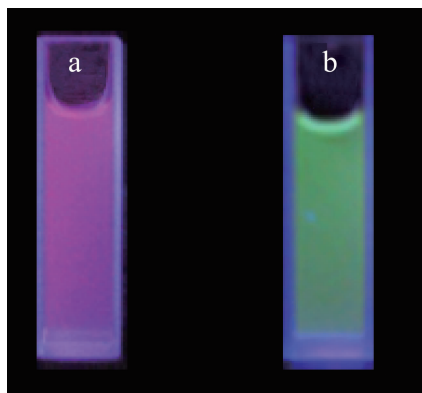


图 6 GdPO₄:Eu³⁺(a)与 GdPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺(b)纳米晶水溶液在 254 nm 紫外灯激发下的发光照片

Fig.6 Luminescence photographs of GdPO₄:Eu³⁺ (a) and GdPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ (b) dispersed in water under UV lamp excitation at 254 nm

2.5 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶的 TG-DSC 分析

对制备的 GdPO₄:Eu³⁺纳米晶做了 TG-DSC 分析,从图 7 可以看出,当温度由室温升至 300 °C,产物的失重率在 3.5%左右,对应于 DSC 曲线在 122 °C 出现强而宽的吸热峰,这说明水是吸附在纳米晶表面的^[22],与红外分析结果一致。温度再升高后,其失重率变化不大,表明产物有很好的热稳定性。另外,在 DSC 曲线上没有出现相变的放热峰^[26,27],这表明制备的 GdPO₄ 纳米晶结晶完好,与 XRD 分析结果相一致。

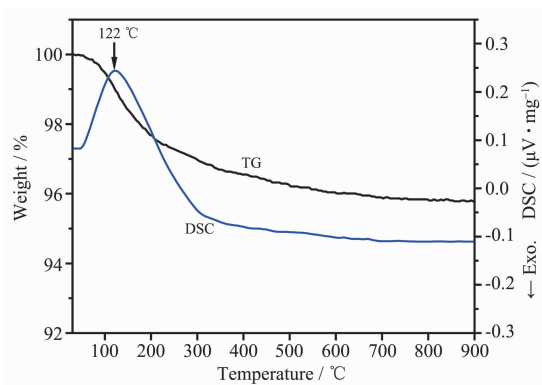


图 7 GdPO₄:Eu³⁺样品的 TG-DSC 曲线

Fig.7 TG-DSC curves of GdPO₄:Eu³⁺ nanocrystals

参考文献:

- [1] Wang L Y, Li Y D. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:727~734
- [2] Nichkova M, Dosev D, Gee S J, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**,**384**(3):631~637
- [3] LI Yan-Hong(李艳红), HONG Guang-Yan(洪广言). *Chin. J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2005**,**26**(5):587~591
- [4] TONG Jin-Gang(佟金刚), WU Chun-Fang(吴春芳), WANG Yu-Hua(王育华), et al. *Acta Phy. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(1):585~589
- [5] Rambabu U, Amalnerkar D P, Kale B B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**,**70**:1~6
- [6] Schuetz P, Caruso F. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:4509~4516
- [7] Zhang Y W, Yan Z G, Yan C H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:4099~4104
- [8] SU Yi-Guo(苏毅国), LIU Qiong(刘琼), LI Guang-She(李广社), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2008**,**26**:221~224
- [9] Yu M, Lin J, Zhang H J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**: 1413~1419
- [10] Lehmann O, Kömpe K, Haase M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:14935~14942
- [11] Fang Y P, Xu A W, Song R Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:16025~16034
- [12] Li W, Lee J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:11679~11684
- [13] Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:4514~4522
- [14] Feldmann C. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**(2):101~107
- [15] Chen J Y, Herricks T, Xia Y N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:2589~2592
- [16] Yu L X, Li D C, Yue M X. *Chem. Phys.*, **2006**,**326**:478~482
- [17] Yu L X, Li D C, Yue M X. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:4374~4376
- [18] Wang F, Fan X P, Wang M Q, et al. *Nanotechnology*, **2007**, **18**:025701
- [19] Boyer J C, Gagnon J, Capobianco J A, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:3358~3360
- [20] WU Xue-Yan(吴雪艳), YOU Hong-Peng(尤洪鹏), HONG Guang-Yan(洪广言), et al. *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(1):1~4
- [21] Masui T, Hirai H, Imanaka N, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2003**,**198**(2):364~368
- [22] Mech A, Karbowski M, Kepiński L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2004**,**380**:315~320
- [23] Karbowski M, Mech A, Bednarkiewicz A, et al. *J. Phy. Chem. Solids*, **2005**,**66**:1008~1019
- [24] Yu M, Lin J, Fu J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:1413~1419
- [25] Yu C C, Yu M, Lin J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**: 339~347
- [26] Masui T, Hirai H, Imanaka N, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2003**,**198**(2):364~368
- [27] Buissette V, Moreau M, Gacoin T, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:3767~3773