

Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子的表观活化能及发光性能

刘佳男¹, 马伟民¹, 马雷^{1,2}, 纪连永¹, 吴影¹, 王花蕾¹, 管仁国²

(1. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 采用共沉淀法在不同母盐溶液浓度条件下合成出 Gd₂Ti₂O₇:Ce 纳米粒子; 用 XRD、SEM、TG-DTA 等测试手段分析了样品的物相、形貌及发光性能; 用热分析动力学计算不同升温速率下样品的活化能。结果表明: 前驱体在升温过程的物相变化分 3 个阶段, 用 Doyle-Ozawa 和 Kissinger 法分别对初始浓度为 0.08 和 0.04 mol/L 条件下各阶段表观活化能进行计算, 其平均值为 42.43、145.58、381.98 kJ mol⁻¹ 和 51.28、161.51、446.30 kJ mol⁻¹, 晶粒生长活化能分别为 12.58 和 19.54 kJ mol⁻¹。浓度为 0.08 mol/L 时, 1173 K 煅烧 2 h 制备出的纳米粒子表面活性较高, 铈离子掺杂 0.7% (摩尔分数) 时发光强度最大。

关键词: Gd₂Ti₂O₇:Ce 纳米粒子; 热分析动力学; 活化能; 发光性能

中图分类号: TB383; TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0802-08

Gd₂Ti₂O₇ 是一种具有烧绿石型结构的稀土复合氧化物, 在电、磁、发光和催化等方面具有独特而优异的性能^[1-5]。文献报道大多研究 Gd₂Ti₂O₇ 的微观结构、磁学及电学性质等方面, 研究表明 Gd₂Ti₂O₇ 属优良的稀土发光基质材料, 具有较低的声子能量, 通过选择合适的稀土离子和掺杂浓度, 可获得高效的发光性能^[6]。

Gd₂Ti₂O₇ 粉体制备有高温固相法、水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法等^[7-9]。相对而言, 湿化学共沉淀法具有化学组成控制精确、粒度形貌可控, 产物纯度高等优点。其主要制备参数包括母盐溶液初始浓度、滴定速率、体系温度、煅烧温度和保温时间等。母盐溶液初始浓度直接影响沉淀粒子形核和长大, 对产物形貌和性能有显著影响。本研究用共沉淀法制备 Gd₂Ti₂O₇:Ce 纳米粒子, 在确定其它参数条件下, 重点研究母盐浓度对样品形貌及发光性能的影响。通过热分析动力学计算晶粒生长活化能和各反应阶段的表观活化能, 获得初始浓度的最佳参数, 为制备高活性纳米粒子提供相关依据。

1 实验

实验原料为 Gd₂O₃(99.9%)、Ce(NO₃)₃(99.9%), Ti(SO₄)₂、氨水、硝酸、无水乙醇和十二烷基苯磺酸钠均为分析纯试剂。按照精确化学计量比称取一定质量

的 Gd₂O₃, Ti(SO₄)₂ 和 Ce(NO₃)₃。将 Gd₂O₃ 溶于过量稀硝酸溶液(5 mol/L)中, 得到 Gd(NO₃)₃ 溶液; 再将 Ti(SO₄)₂ 和 Ce(NO₃)₃ 溶解后与上述溶液均匀混合, 分别配制成一定初始浓度(0.02~0.16 mol/L)和铈离子掺杂浓度(0.1~1.1 mol/L)的母盐溶液。母盐浓度表示母盐溶液中 Gd³⁺ 和 Ti⁴⁺ 离子浓度之和。用 1 mol/L 氨水为沉淀剂, 称取 1%~2% (质量分数) 的分散剂(十二烷基苯磺酸钠)溶于沉淀剂氨水中。工艺条件: 滴定速率为 2 mL/min, 反应体系温度为 273 K, 用 10 mol/L 氨水调整滴定终点的 pH=11。将母盐溶液滴定到沉淀剂中(反向滴定法), 整个过程中用磁力搅拌, 得到白色沉淀物。将沉淀物时效 12 h, 经过滤后, 用蒸馏水清洗 3 次, 再用无水乙醇清洗 2 次, 除去杂质离子, 然后把前驱体置于真空干燥箱(353 K)中干燥 12 h, 研磨后放入坩埚中, 采用箱式电阻炉在 1173 K 煅烧 2 h, 产物经研磨过筛后得到 Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子。

采用 KTL1400 型箱式电阻炉在 5% 氢气与氮气混合气体氛围下进行煅烧; 用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品物相组成; 用 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌及粒径大小; 由 NET ZSCH STA 449C 型差热-热重 (DTA-TG) 仪分析物相晶化过程, 在流量 100 mL/min 的空气条件下进行, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20 K/min;

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 沈阳市先进陶瓷制备技术及应用重点实验室建设项目 (F12-259-1-00)

作者简介: 刘佳男, 男, 1989 年生, 硕士生, 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话: 024-88515697, E-mail: liujianan1989@163.com

用 Perkin Elmer LS-55 型荧光光度计分析样品的发光性能。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 TG-DTA 分析

图 1 为前驱物的 TG-DTA 曲线。可知前驱体总质量损失率为 27.9%。其热分解过程分 3 个阶段, 分别对应 3 个吸热峰。第 1 阶段从室温至 440 K 间, 前驱体失去吸附水和结晶水, 质量损失约为 14.7%; 第 2 阶段失重在 440~723 K 间, 质量损失为 5.8%, DTA 曲线在 649 K 附近的吸热峰对应于 Gd(OH)₃ 受热分解; 1078 K 附近形成强放热峰, 表明沉淀过程中形成的 (NH₄)₂SO₄ 发生分解反应产生 N₂、SO₂、NH₄ 等气体; 第 3 阶段在 1089~1173 K 间出现吸热峰, 失重 2.7%, 发生 TiO(OH)₂ 分解和 Gd₂Ti₂O₇ 形成; 1173 K 后未见明显失重, 表明 Gd₂Ti₂O₇ 已经完全晶化。

2.2 不同母盐浓度制备粉体的物相分析

图 2 为不同母盐浓度制备粉体的 XRD 图谱。可知不同母盐浓度样品的 XRD 图谱基本相同, 与 Gd₂Ti₂O₇ 标准 PDF 卡片 No.23-0259 的特征峰完全符合, 说明母盐浓度对样品物相组成基本无影响。在 0.02~0.16 mol/L 范围内都能形成完整的 Gd₂Ti₂O₇ 物相。

2.3 不同母盐浓度制备粉体的形貌分析

图 3 为不同母盐浓度制备粉体的 SEM 照片。可见, 母盐浓度为 0.02 和 0.04 mol/L 时, 粉体分散性较差, 出现轻微团聚且颗粒尺寸不均匀。母盐浓度为 0.08 mol/L 时, 粉体均匀细小且分散性较好, 粒子在三维空间内趋于均匀生长。浓度增大到 0.16 mol/L, 粉体团聚严重, 此时浓度过大, 溶液中局部形核粒子较多, 粒子生长较快而易形成团聚。0.08 和 0.04 mol/L 条件下制备粉体的形貌相对优于其它样品, 为进一步研究母盐浓度对粉体合成和性能的影响, 对以上 2 种条件

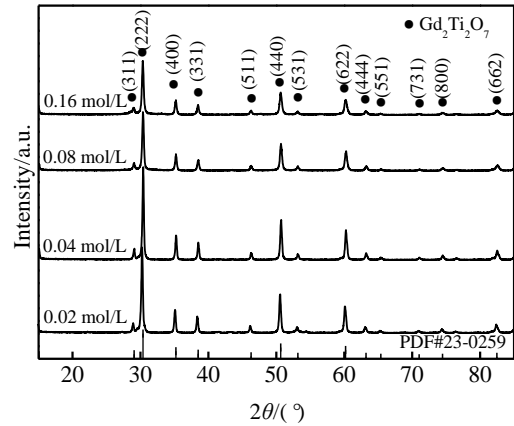


图 2 不同母盐浓度制备 Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Gd₂Ti₂O₇:Ce particles prepared by different initial solution concentrations

下制备的粉体进行动力学分析计算并选出最佳参数。
2.4 不同母盐浓度制备粉体的晶粒生长活化能计算

图 4 分别为不同母盐浓度制备的粉体在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图谱。可知 973 K 时两者均未见明显特征峰, 存在非晶态相。1073 K 时二者都出现部分特征衍射峰, 与 Gd₂Ti₂O₇ 的标准 PDF 卡片 No.23-0259 对比可知, 已基本形成 Gd₂Ti₂O₇ 物相。1173 K 时特征峰趋于明显, 说明形成了 Gd₂Ti₂O₇ 晶相。随着煅烧温度的提高两者衍射峰均逐渐增强, 半高宽变窄, 结晶逐渐完整。用 Scherrer 公式 $D=K\lambda/B\cos\theta$ ($K=0.89$), 选取 XRD 谱图的特征峰数据, 计算不同煅烧温度下的晶粒尺寸(见表 1)。从表 1 可看出粉体粒径随温度升高不断增大, 超过 1173 K 时粒径增大明显; 相同温度下, 前者晶粒尺寸小于后者。1173 K 保温 2 h, 初始浓度为 0.08 mol/L 时制备出 Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子约 35 nm。

利用晶粒尺寸可计算出晶粒生长活化能, 公式为^[10]:

$$d[\ln D]/d[1/T] = -E/R \tag{1}$$

式(1)中, D 为晶粒尺寸, T 为温度, E 为晶粒生长活化能, 气体常数 R 取 8.314 J/(K·mol)。由计算数据做 $\ln D$ 和 $1/T$ 关系图(图 5), 根据直线斜率计算晶粒生长活化能, 母盐浓度为 0.08 和 0.04 mol/L 条件下的活化能分别为 12.58 和 19.54 kJ mol⁻¹, 前者的数值小于后者。表明 0.08 mol/L 条件下制备粒子表面活性较高。文献报道^[11]晶粒生长活化能对粉体烧结致密化有很大影响, 其值越小越有利于提高烧结驱动力, 从而增强颗粒系统从高能态向低能态转变的能力。

2.5 不同母盐浓度制备粉体的表观活化能计算

前述表明不同母盐浓度存在对粉体形貌及晶粒生长活化能的影响。采用不涉及反应机理函数且相对误

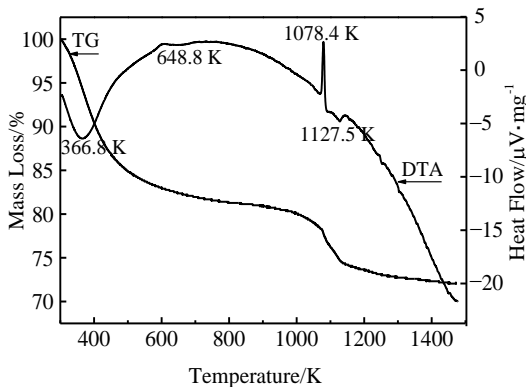


图 1 前驱沉淀物的 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curves of the precursor

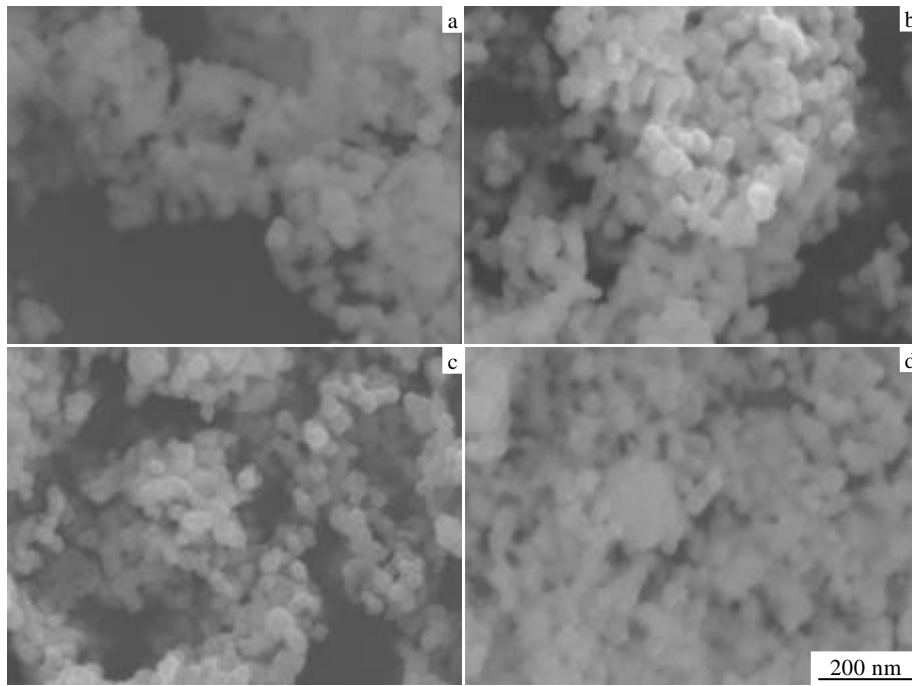


图 3 不同母盐浓度制备 Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of Gd₂Ti₂O₇:Ce particles prepared by different initial solution concentrations:

(a) 0.02 mol/L, (b) 0.04 mol/L, (c) 0.08 mol/L, and (d) 0.16 mol/L

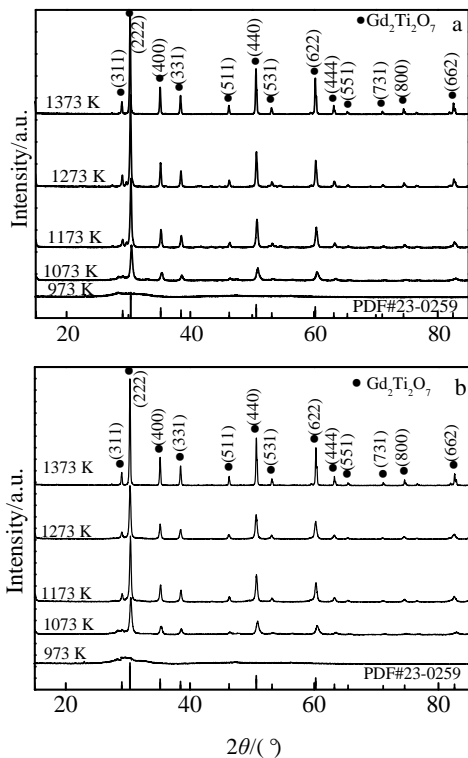


图 4 前驱体在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the precursors calcinated at different temperatures for 2 h: (a) 0.08 mol/L and (b) 0.04 mol/L

表 1 不同温度下煅烧 2 h 制备 Gd₂Ti₂O₇:Ce 粒子的晶粒尺寸
Table 1 Grain sizes of Gd₂Ti₂O₇:Ce particles prepared by the precursors annealed at different temperatures for 2 h (nm)

Temperature/K	A (0.08 mol/L)	B (0.04 mol/L)
1073	33.11	34.91
1173	35.38	37.62
1273	41.61	44.01
1373	45.51	49.67

差较小的动力学模型 Doyle-Ozawa^[12,13]法和 Kissinger 法^[14,15]分别计算合成粒子各个反应阶段的表观活化能,对于研究粉体合成过程以及优选制备参数有重要指导作用。

$\lg\beta_1 + 0.4567E/RT = \lg\beta_2 + 0.4567E/RT_2 = \dots = \text{常数}$ (2)
式(2)为 Doyle-Ozawa 法公式, E 为反应活化能, β_i 为升温速率, R 为气体常数。由 Doyle-Ozawa 法可知,在转化率 α (可由 TG 曲线中质量变化数据算出)一定时,以 $\lg\beta - 1/T$ 做图(β 为升温速率),由直线斜率 $-0.4567E/R$ 计算出前驱体分解过程中各反应阶段的表观活化能。图 6 为 0.08 和 0.04 mol/L 条件下前驱体对应不同升温速率的 TG-DTA 曲线。根据 3 个主要反应阶段对应不同转化率的温度数据得到 $\lg\beta - 1/T$ 图(见图 7 和图 8),再由各直线斜率 $-0.4567E/R$ 得到各反应阶

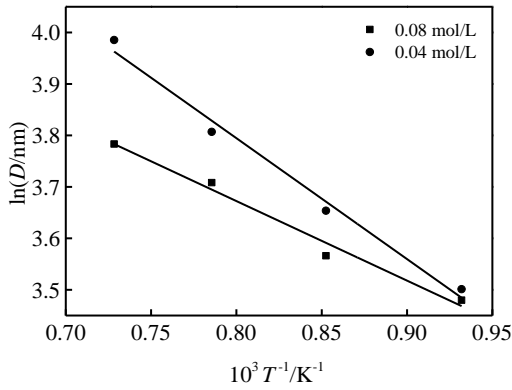


图 5 $Gd_2Ti_2O_7:Ce$ 粒子的 $\ln D$ 和 $1/T$ 关系图

Fig.5 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ for $Gd_2Ti_2O_7:Ce$ particles

段的表观活化能, 取其平均值列于表 2 中。由表 2 可知, 二者的表观活化能分别为 48.25、148.06、384.24 kJ mol^{-1} 和 59.15、152.17、445.03 kJ mol^{-1} , 前者明显小于后者。表明 0.08 mol/L 条件下合成粒子需要能量较小, 更有利于在较低温度下合成 $Gd_2Ti_2O_7:Ce$ 纳米粒子。

根据 Kissinger 法公式:

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(T_m^{-1}) = -E/R \quad (3)$$

式中, T_m 为峰值温度, 表示 DTA 曲线中吸热峰的峰顶温度。由式(3)可知 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 呈直线关系。以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 做图, 通过斜率 $(-E/R)$ 求出各反应阶段的活化能。表 3 列出了不同升温速率下峰值温度, 并由表 3 数据绘制 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图(见图 9)。由图 9 中各直线斜率求出活化能及相关系数(见表 3), 2 种浓度条件下 3 个主要吸热峰的表观活化能分别为 36.61、143.09、379.72 kJ mol^{-1} 和 43.41、170.85、447.57 kJ mol^{-1} , 0.08 mol/L 条件下各反应阶段的活化能分别小于 0.04 mol/L, 这与 Doyle-Ozawa 法计算数据规律一致。根据纳米粒子参与多相反应的表观活化能理论模型^[16], 纳米粒子反应的表观活化能 E_a 等于块状反应物反应的活化能 E_a^b 与纳米反应物的摩尔表面能 E_m^s 之差, 反应物颗粒细化可增大摩尔表面能, 减小反应活化能。0.08 mol/L 条件下的成核机制有利于生成粒径较小且分布均匀的前驱沉淀物, 使各反应阶段的活化能减小。因此母盐浓度为 0.08 mol/L 是最佳工艺参数。由于 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算式不同, 计算数值存在差异, 一般取平均值作为各反应阶段的平均表观活化能。经计算可得 2 种母盐浓度制备粉体的平均表观活化能分别为 42.43、145.58、381.98 kJ mol^{-1} 和 51.28、161.51、446.30 kJ mol^{-1} 。其结果在一定程度上反映了各反应阶段的难易程度, 样品合成

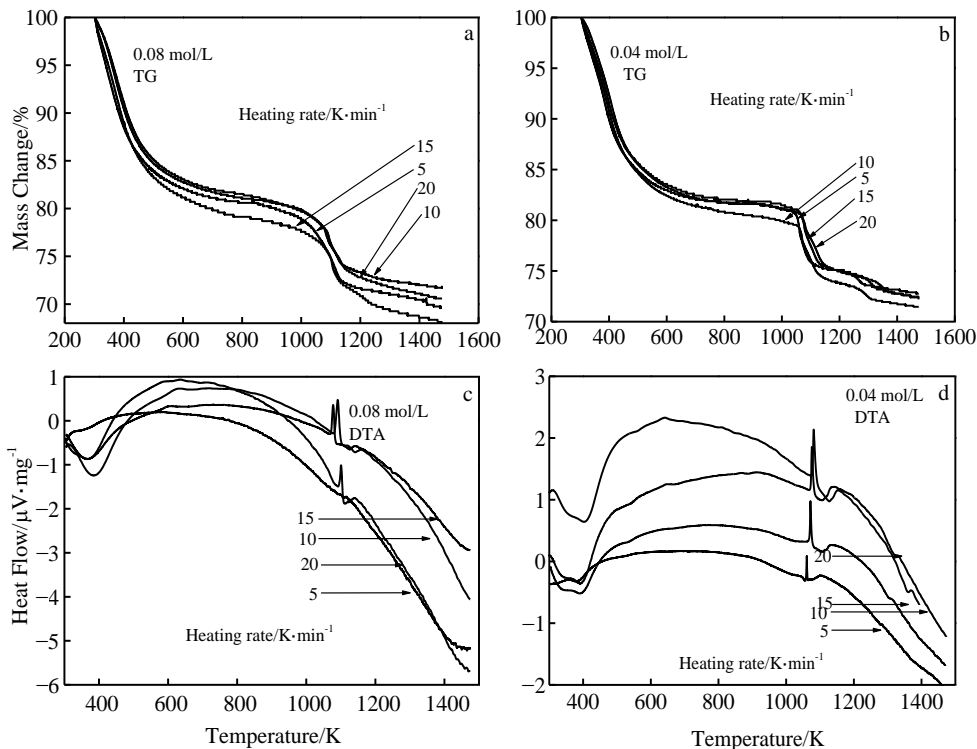


图 6 前驱体在不同升温速率下的 TG-DTA 曲线

Fig.6 TG-DTA curves of precursors prepared at different heating rates: (a, b) TG curves and (c, d) DTA curves

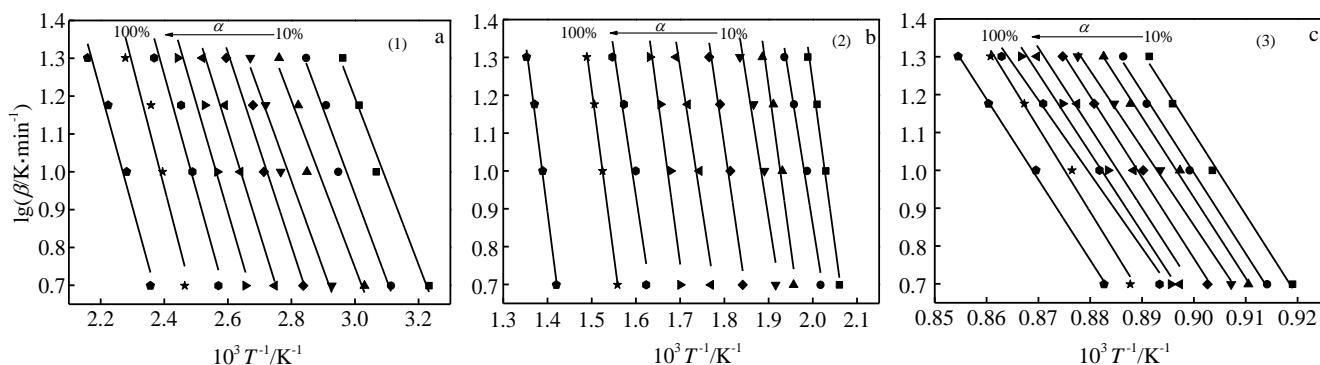


图 7 Doyle-Ozawa 法计算 0.08 mol/L 条件下制备前驱体在不同转化率下各反应阶段的 $\lg\beta-1/T$ 图

Fig.7 $\lg\beta-1/T$ plots of each stage of precursors prepared under the condition of 0.08 mol/L at different conversions using Doyle-Ozawa method: (a) stage (1), (b) stage (2), and (c) stage (3)

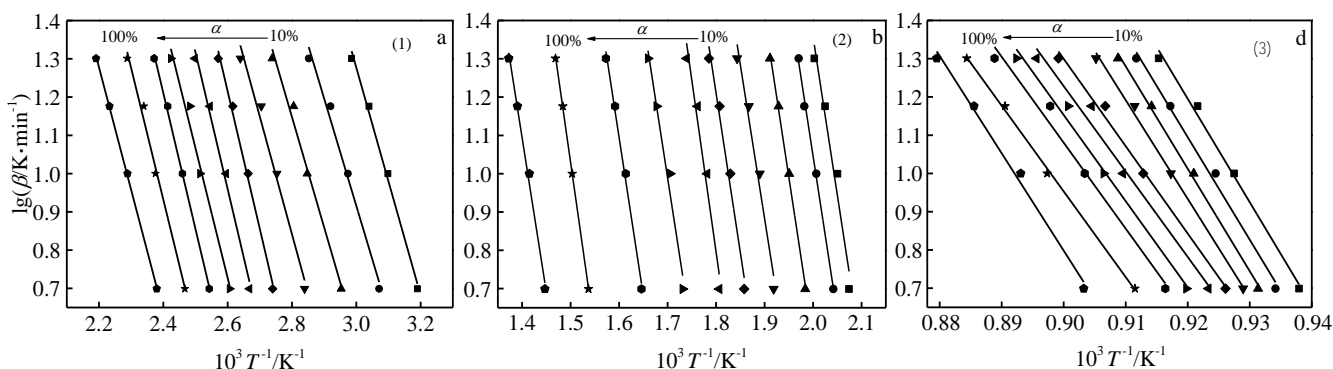


图 8 Doyle-Ozawa 法计算 0.04 mol/L 条件下制备前驱体在不同转化率下各反应阶段的 $\lg\beta-1/T$ 图

Fig.8 $\lg\beta-1/T$ plots of each stage of precursors prepared under the condition of 0.04 mol/L at different conversions using Doyle-Ozawa method: (a) stage (1), (b) stage (2), and (c) stage (3)

表 2 前驱体在各反应阶段和不同转化率(α)条件下对应的活化能(E)及相关系数(r)

Table 2 Activation energies (E) and linear correlation coefficient (r) of each stage at different conversions (α) of precursor precipitates

$\alpha/\%$	A (0.08 mol/L)						B (0.04 mol/L)					
	$E_1/\text{kJ mol}^{-1}$	r_1	$E_2/\text{kJ mol}^{-1}$	r_2	$E_3/\text{kJ mol}^{-1}$	r_3	$E_1/\text{kJ mol}^{-1}$	r_1	$E_2/\text{kJ mol}^{-1}$	r_2	$E_3/\text{kJ mol}^{-1}$	r_3
10	40.12	0.9775	155.64	0.9844	390.96	0.9928	54.15	0.9924	150.30	0.9566	492.38	0.9913
20	41.20	0.9645	132.41	0.9716	388.99	0.9957	51.08	0.9808	150.22	0.9960	487.81	0.9910
30	40.21	0.9559	155.38	0.9576	387.05	0.9971	52.49	0.9808	151.82	0.9956	487.40	0.9964
40	42.33	0.9704	133.88	0.9541	371.94	0.9970	55.96	0.9738	146.07	0.9636	470.04	0.9948
50	46.62	0.9600	144.87	0.9593	389.48	0.9943	65.47	0.9921	151.43	0.9725	415.74	0.9907
60	49.41	0.9822	136.97	0.9503	385.33	0.9460	65.07	0.9870	163.17	0.9550	406.50	0.9760
70	52.55	0.9547	156.65	0.9504	381.69	0.9850	61.74	0.9735	149.55	0.9664	410.23	0.9834
80	55.22	0.9526	140.04	0.9568	355.53	0.9742	64.67	0.9976	150.49	0.9922	408.96	0.9759
90	59.12	0.9508	159.77	0.9970	404.30	0.9879	62.61	0.9866	161.95	0.9996	407.83	0.9978
100	55.71	0.9613	164.96	0.9926	387.15	0.9979	58.31	0.9993	146.70	0.9914	463.42	0.9900
Average	48.25		148.06		384.24		59.16		152.17		445.03	

表 3 不同母盐浓度制备的前驱体在不同升温速率下的峰值温度(T_m)、活化能(E)及相关系数(r)

Table 3 Peak maximum temperature (T_m), activation energy (E) and linear correlation coefficient (r) of precursor precipitates prepared by different initial solution concentrations at different heating rates

$\beta/K \text{ min}^{-1}$	A (0.08 mol/L)			B (0.04 mol/L)		
	T_{m1}/K	T_{m2}/K	T_{m3}/K	T_{m1}/K	T_{m2}/K	T_{m3}/K
5	350.03	613.45	1103.78	375.90	714.49	1085.79
10	366.84	625.80	1121.18	390.90	728.44	1099.78
15	377.10	634.35	1132.37	404.10	738.23	1107.06
20	387.00	643.44	1140.13	410.73	748.56	1116.45
$E_1=36.61 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_2=143.09 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_3=379.72 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_1=43.41 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_2=170.85 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_3=447.57 \text{ kJ mol}^{-1}$						
$r_1=0.9958 \quad r_2=0.9798 \quad r_3=0.9996 \quad r_1=0.9899 \quad r_2=0.9792 \quad r_3=0.9841$						

过程中在第 3 阶段的表观活化能最大, 说明此阶段反应较困难, 应适当延长保温时间使反应进行完全。

2.6 不同铈离子掺杂量制备粉体的发光性能

图 10 为不同铈离子掺杂量制备粉体的发光光谱, 母盐浓度均为 0.08 mol/L。图 10a 为 561 nm 波长下的激光谱。420~480 nm 出现发光谱带, 445 nm 处存在强发射峰, 对应 Ce³⁺离子 4f→5d 跃迁吸收。图 10b 为 445 nm 波长下的发射光谱。发射峰位于 561 nm 处,

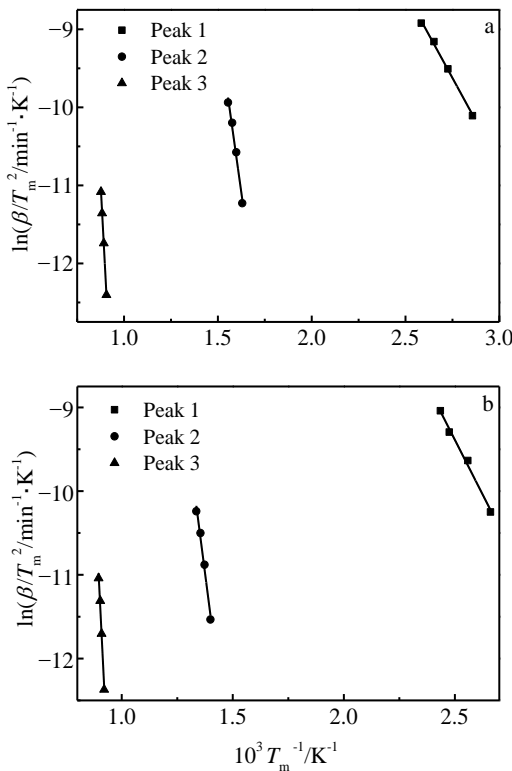


图 9 前驱体各吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图
Fig.9 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ plots of each endothermic peaks of precursors at different heating rates: (a) 0.08 mol/L and (b) 0.04 mol/L

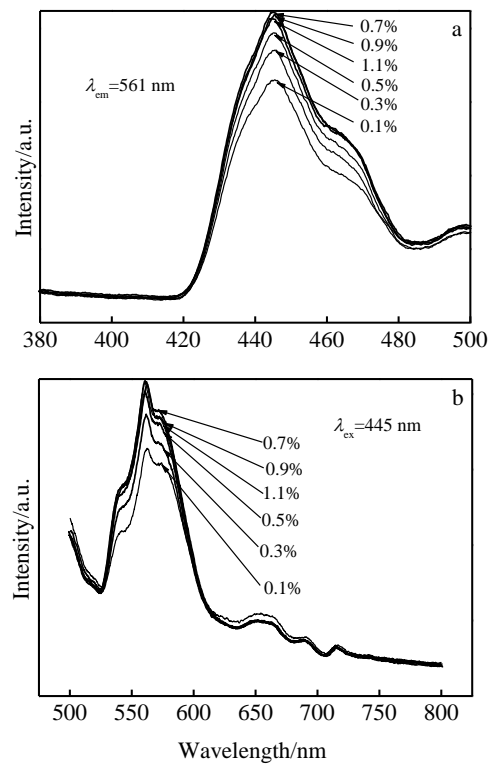


图 10 不同铈离子掺杂含量制备粉体的激发光谱和发射光谱
Fig.10 Photoluminescence excitation PLE (a) and photoluminescence PL (b) spectra of the powders doped by different Ce contents

对应 Ce³⁺离子的 5d→4f 发光跃迁。在 520~610 nm 的发光谱带较宽, 虽然 4f 能级受外层电子屏蔽保持自由离子 LS 耦合能级(²F_{7/2}和²F_{5/2})特征, 但 5d 轨道裸露在外壳层, 易受到外界晶体场影响而劈裂, 使 5d 轨道不再是分离能级而成为能带, 导致 5d→²F_{7/2}和 5d→²F_{5/2} 跃迁重叠较大, 形成了宽带发射^[17]。铈离子掺杂量为 0.7% (摩尔分数, 下同) 时, 发光强度最大。大于 0.7% 时发生浓度淬灭导致发光强度减弱。

2.7 不同母盐浓度制备粉体的发光性能

图 11 为不同母盐浓度制备粉体的发光光谱。铈离子掺杂浓度均为 0.7%。可见各样品的激发峰和发射峰的峰形和波长位置基本相同，但发光强度存在差异，按发光强度由大到小排序分别为 0.08、0.04、0.02、0.16 mol/L。0.08 mol/L 对应的表观活化能较小，粉体发光强度最大。说明粒子形核时表观活化能的增大可能引起粒子的表面缺陷及晶粒间应力形成，进而导致入射光的反射率增大，使发光强度减弱。另一方面，粒径较小的球形粒子(见图 3c)表面对入射光的反射率较低，有助于提高发光强度。但粒径过小(见图 3d)时，则在滴定过程中形成较多细小晶核，晶核比表面积大且表面能较高；更容易吸附杂质并产生团聚，从而影响粉体发光强度。

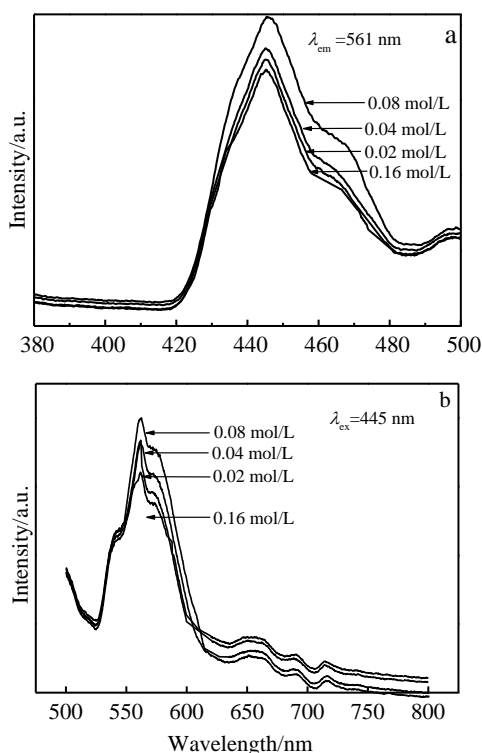


图 11 不同母盐浓度制备粉体的激发光谱和发射光谱

Fig.11 Photoluminescence excitation PLE (a) and photoluminescence PL (b) spectra of the powders prepared by different initial solution concentrations

3 结 论

1) 采用共沉淀法在不同母盐浓度条件下合成出 $Gd_2Ti_2O_7:Ce$ 纳米粒子。母盐浓度为 0.08 mol/L 时制备的前驱体在 1173 K 煅烧 2 h 获得的粉体样品颗粒分布

均匀，分散性良好，粒径约 35 nm。

2) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算 0.08 和 0.04 mol/L 条件下前驱体在升温过程中各反应阶段的表观活化能，其平均值分别为 42.43、145.58、381.98 kJ mol^{-1} 和 51.28、161.51、446.30 kJ mol^{-1} ；晶粒生长活化能分别为 12.85 和 19.54 kJ mol^{-1} ，前者表观活化能及晶粒生长活化能分别小于后者。表明母盐浓度为 0.08 mol/L 条件下粒子合成及晶粒生长需要能量更少，并且具有较高的表面活性。

3) 当铈离子掺杂浓度为 0.7% 时，纳米粒子的发光强度最大。激发光谱在 420~480 nm 波长段存在发光谱带，激发峰位于 445 nm 处。发射光谱在 524~610 nm 波长段存在发射峰，峰值位于 561 nm 波长处，对应 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 发光跃迁。母盐浓度为 0.08 mol/L 时，粉体粒子具有最佳发光性能。

参考文献 References

- [1] Malkin B Z, Lummen T T A, Van Loosdrecht P H M *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2010, 22: 276 003
- [2] Chen Z J, Tian D B. *Chinese Physics B*[J], 2010, 19(12): 127 101
- [3] Petrenko O A, Lees M R, Balakrishnan G *et al.* *Physical Review B*[J], 2012, 85: 180 412
- [4] Zhang J M, Lian J, Zhang F X *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114: 11 810
- [5] Kamaraju N, Kumar S, Saha S *et al.* *Physical Review B*[J], 2011, 83: 134 104
- [6] Guo Yanyan(郭艳艳), Wu Xinghua(吴杏华), Wang Dianyuan(王殿元) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2009, 27(6): 735
- [7] Maczka M, Hanuza J, Hermanowicz K *et al.* *Journal of Raman Spectroscopy*[J], 2008, 39: 537
- [8] Peng W, Hu B, Chen Y *et al.* *Chemical Research in Chinese Universities*[J], 2011, 27(2): 161
- [9] Lin K M, Lin C C, Li Y Y. *Nanotechnology*[J], 2006, 17: 1745
- [10] Tong Y P, Zhao S B, Feng W F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550: 268
- [11] Hsu Y W, Yang K H, Yeh S W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555(5): 82
- [12] Chaiyo N, Muanghlua R, Niemcharoen S *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2012, 107(3): 1023
- [13] Çılgı G K, Cetisli H. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2009, 98(3): 855
- [14] Liu W J, Dang L P, Wei H Y *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2013, 111(3): 1999
- [15] Leenaers A, Van Den Berghe S, Detavernier C. *Solid State*

Sciences[J], 2012, 14(8): 1133

报)[J], 2006, 22(11): 1952

[16] Xue Yongqiang(薛永强), Zhao Hong(赵红), Du Jianping(杜建平). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学

[17] Van Loef E V, Wang Y M, Miller S R *et al.* *Optical Materials*[J], 2010, 33(1): 84

Apparent Activation Energy and Luminescence Properties of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ Particles

Liu Jianan¹, Ma Weimin¹, Ma Lei^{1,2}, Ji Lianyong¹, Wu Ying¹, Wang Hualei¹, Guan Renguo²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ nanoparticles were prepared under different initial solution concentrations by a co-precipitation method. The phase composition, particle morphology and luminescence properties of the samples were characterized by XRD, SEM and TG-DTA, respectively. Their thermal analysis kinetics and activation energy in the synthesis process were also calculated at different heating rates. Results show that there are three stages in the process of the precursor's phase transformations during heating. When the initial solution concentrations are 0.08 mol/L and 0.04 mol/L, the average apparent activation energies of the three reaction stages of precursors are 42.43, 145.58, 381.98 kJ mol^{-1} and 51.28, 161.51, 446.30 kJ mol^{-1} , respectively, calculated by the Doyle-Ozawa and Kissinger methods. Meanwhile, the grain growth activation energies of the two concentrations 0.08 mol/L and 0.04 mol/L are 12.58 kJ mol^{-1} and 19.54 kJ mol^{-1} , respectively. It is concluded that nanoparticles with higher surface activity have the best luminescence property when calcined at 1173 K for 2 h, especially the samples doped with 0.7 mol% Ce is optimal at the concentration of 0.08 mol/L.

Key words: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Ce}$ nanoparticles; thermal analysis kinetics; activation energy; luminescence property

Corresponding author: Ma Weimin, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China, Tel: 0086-24-88515697, E-mail: maweimin56@163.com