

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## ErCl<sub>3</sub>-CdCl<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O 的相平衡(25 °C)及其固相化合物

卓立宏<sup>1</sup> 乔占平<sup>1\*</sup> 郭应臣<sup>1</sup> 王 惠<sup>2</sup>( <sup>1</sup> 南阳师范学院化学系, 河南 南阳 473061; <sup>2</sup> 西北大学化学系, 西安 710069)

**摘要** 测定了四元体系 ErCl<sub>3</sub>-CdCl<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O(298.15K) 的相平衡溶度数据, 绘制了相应的溶度图. 该四元体系是由 4 个固相区 CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(原始盐)、9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O、CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O、ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(原始盐)组成的复杂体系. 对两个新物相化合物 9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O 和 CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O 进行了 XRD、TG-DTG 和荧光光谱研究. 结果表明, 两个新物相化合物均具有荧光和上转换发光性能; 化合物 9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O 通过 3 步失去其结晶水, CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O 则 1 步失去其结晶水.

**关键词:** 四元体系, 相平衡, 氯化镉, 氯化铒, 上转换发光

**中图分类号:** O642.4

## Phase Equilibrium of the ErCl<sub>3</sub>-CdCl<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O System at 25 °C and Characterization of New Compounds

ZHUO, Li-Hong<sup>1</sup> QIAO, Zhan-Ping<sup>1\*</sup> GUO, Ying-Chen<sup>1</sup> WANG, Hui<sup>2</sup><sup>1</sup>Chemistry Department, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, P. R. China;<sup>2</sup>Department of Northwest University, Xi'an 710069, P. R. China)

**Abstract** The equilibrium solubility of the quaternary system ErCl<sub>3</sub>-CdCl<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O was determined at 25 °C and the corresponding equilibrium diagram was constructed. The quaternary system is complicated with four equilibrium solid phases CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O, and ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. The two new compounds, 9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O and CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O, have not yet been reported in literatures, and have been characterized by XRD, TG-DTG, and fluorescence spectra. Results showed that the two compounds have fluorescence and upconversion fluorescence, and their intensities increase with the ErCl<sub>3</sub> ratio increasing in CdCl<sub>2</sub>. 9CdCl<sub>2</sub>·2ErCl<sub>3</sub>·29H<sub>2</sub>O loses its crystal water by three steps in the temperature range from 55 to 215 °C, while CdCl<sub>2</sub>·7ErCl<sub>3</sub>·42H<sub>2</sub>O loses its crystal water by one step in the temperature range from 65 to 188 °C.

**Keywords:** Quaternary system, Phase equilibrium, Cadmium chloride, Erbium chloride, Upconversion fluorescence

研究发现, 某些碱金属(Rb、Cs)稀土卤化物存在近红外和可见光区的上转换发光现象<sup>[1-3]</sup>. 为寻找这类新化合物及其形成机理, 文献[4-6]研究了稀土卤化物与碱金属卤化物在盐酸介质中的相化学关系, 且发现了新的化合物Cs<sub>3</sub>EuCl<sub>8</sub>·14H<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>EuCl<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O、

3CsCl·CeCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、CsCl·CeCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 具有上转换发光性能. 为比较过渡元素/稀土氯化物与稀碱金属/稀土氯化物盐水体系中相化学关系间的差异, 丰富盐水相化学, 并为合成新的无机材料寻找可能的途径, 文献[7-11]分别研究了四元体系 LaCl<sub>3</sub>-CdCl<sub>2</sub>-

Received: November 25, 2005; Revised: February 6, 2006. \*Correspondent, E-mail:nyqiaozp@eyou.com; Tel:0377-63513735-8020;

Fax:0377-63513540.

河南省自然科学基金(0311021900)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

$\text{HCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{YCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  以及  $\text{DyCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  在 25 °C 时的相平衡, 均发现了新的化合物. 本文将报道四元体系  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  在 25 °C 时的相平衡关系及对新物相化合物的研究结果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{Er}_2\text{O}_3$ (99.9%),  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按文献[5]所述制备, 氯化镉、EDTA、硝酸银、六次甲基四胺、二氯荧光黄、甲基红、二甲酚橙、邻二氮菲均为分析纯试剂. 使用二次蒸馏水.

### 1.2 实验仪器和条件

SDTQ600 型热重分析仪, 升温速率  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  流速  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . D/Max-1400X 射线粉末衍射仪: 管电压 35 kV, 管电流 40 mA, Cu 靶, 扫描速度  $16 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ . F-4500 荧光分光光度计, 扫描速度  $12000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 激发和发射光谱的扫描间隔  $5.0 \text{ nm}/5.0 \text{ nm}$ .

分析方法、相平衡研究及固相的确定方法参见文献[9-12].

## 2 结果与讨论

### 2.1 四元体系 $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 的溶度图

表 1 四元体系  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (25 °C) 的溶度及在三角底面  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  上的投影数据

Table 1 Solubility of the quaternary system  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  at 25 °C and central projection data on the trigonal base  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

No.	Composition of solution(w,%)					Composition of residue (w,%)					Solid phase
	composition in tetrahedra		composition on trigonal base			composition in tetrahedral		composition on trigonal base			
	HCl	CdCl <sub>2</sub>	ErCl <sub>3</sub>	CdCl <sub>2</sub>	ErCl <sub>3</sub>	HCl	CdCl <sub>2</sub>	ErCl <sub>3</sub>	CdCl <sub>2</sub>	ErCl <sub>3</sub>	
$w(\text{HCl})=8.15\%$											
1	9.78	48.37	0	53.61	0	---	---	---	---	---	A
2	8.61	47.33	1.82	51.79	1.99	3.65	72.69	0.79	75.44	0.82	A
3	8.81	47.82	2.80	52.44	3.07	4.37	7.00	1.49	73.20	1.56	A
4	8.36	47.36	4.30	51.68	4.69	4.42	68.89	2.12	72.07	2.22	A
5	8.10	47.52	5.40	51.71	5.87	5.02	66.88	3.06	70.41	3.22	A
6	8.32	47.33	5.84	51.62	6.37	7.68	53.85	5.58	58.33	6.04	A+B
7	8.32	45.46	7.04	49.58	7.68	6.22	50.46	10.85	53.81	11.56	B
8	8.10	42.52	9.43	46.27	10.26	5.67	48.62	12.51	51.68	13.68	B
9	8.49	40.00	10.92	43.71	11.93	5.39	48.72	14.52	51.49	15.34	B
10	8.34	38.15	12.86	41.62	14.03	5.65	46.62	15.47	49.41	16.40	B
11	8.14	35.95	15.33	39.13	16.69	5.21	46.39	17.14	48.94	18.21	B
12	7.85	34.42	17.51	37.35	19.00	5.54	43.57	18.04	46.12	19.08	B
13	7.53	32.94	20.01	35.62	21.64	5.09	43.71	19.74	46.05	20.80	B
14	7.49	31.89	21.36	34.47	23.09	5.67	42.54	20.22	45.10	21.43	B
15	7.25	30.04	24.52	32.39	26.44	5.76	40.41	27.22	42.88	28.88	B+C
16	7.98	25.07	25.53	27.24	27.74	1.91	10.38	58.24	10.58	59.31	C
17	8.04	20.90	27.10	22.73	29.47	1.59	8.95	60.26	9.10	61.23	C
18	8.07	18.36	28.14	19.97	30.61	1.39	8.28	61.40	8.40	62.26	C
19	8.20	14.11	29.89	15.37	32.56	1.23	7.66	62.37	7.76	63.15	C
20	8.17	13.66	30.54	14.88	33.26	1.83	5.82	60.93	5.93	62.06	C+D
21	7.82	9.61	32.61	10.42	35.38	1.52	2.66	63.26	2.70	64.24	D
22	7.70	6.41	34.10	6.94	36.94	1.46	0.82	64.41	0.83	65.36	D
23	8.06	0	36.54	0	39.64	---	---	---	---	---	D

Eutonic point(average)(w):  $E_1$ :  $\text{CdCl}_2$  51.62%,  $\text{ErCl}_3$  6.37%;  $E_2$ :  $\text{CdCl}_2$  32.39%,  $\text{ErCl}_3$  26.44%;  $E_3$ :  $\text{CdCl}_2$  14.88%,  $\text{ErCl}_3$  33.26%; A:  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; B:  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ; C:  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ ; D:  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

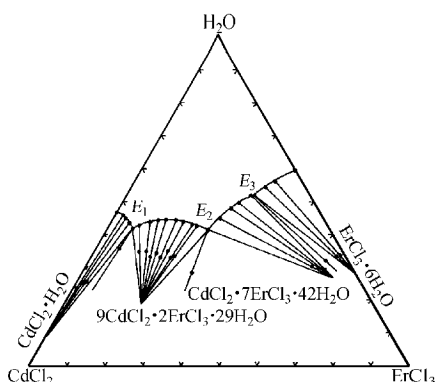


图1 四元体系  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  在三角底面  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  上的溶度图

Fig.1 Solubility diagram of the quaternary system  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  projected on the trigonal base  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

表1为四元体系  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时的溶度数据及其在底面三角形  $\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  上的投影数据. 图1为相应的溶度图.

由图1知,该体系的溶度曲线由四段构成,分别与化合物  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $9\text{CdCl}_2\cdot 2\text{ErCl}_3\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  (9:2型)、 $\text{CdCl}_2\cdot 7\text{ErCl}_3\cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (1:7型)和  $\text{ErCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相对应. 其中9:2型化合物是固液同成分溶解的化合物,可从体系中直接得到,而1:7型化合物是固液异成分溶解的化合物,只有通过相平衡的方法才能得到其纯净的晶体. 在相平衡结果指导下,制备了9:2型和1:7型的化合物,对其组成进行化学分析,结果分别为(w)  $\text{CdCl}_2$  60.41%,  $\text{ErCl}_3$  20.06%和  $\text{CdCl}_2$  6.38%,  $\text{ErCl}_3$  67.21%. 与9:2和1:7型的理论值  $\text{CdCl}_2$  60.67%,  $\text{ErCl}_3$  20.12%和  $\text{CdCl}_2$  6.42%,  $\text{ErCl}_3$  67.08%吻合较好.

## 2.2 四元体系 $\text{RECl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (RE=La, Ce, Nd, Y, Dy, Er)间的比较

包括本文研究体系,课题组已对  $\text{RECl}_3$  与  $\text{CdCl}_2$  在盐酸介质中进行相化学反应的6个四元体系<sup>[7-11]</sup>  $\text{RECl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  (RE=La, Ce, Nd, Y, Dy, Er)进行了研究. 并以相应四元体系的相化学关系为依据,设计合成了12个新化合物  $4\text{CdCl}_2\cdot\text{LaCl}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (4:1型)、 $8\text{CdCl}_2\cdot\text{LaCl}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (8:1型)、 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{CeCl}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (9:1型)、 $6\text{CdCl}_2\cdot\text{CeCl}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (6:1型)、 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{CeCl}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (4:1型)、 $9\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (9:1型)、 $5\text{CdCl}_2\cdot\text{NdCl}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (5:1型)、 $4\text{CdCl}_2\cdot\text{YCl}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (4:1型)、 $5\text{CdCl}_2\cdot 2\text{YCl}_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (5:2型)、 $9\text{CdCl}_2\cdot 2\text{DyCl}_3\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  (9:2型)、 $9\text{CdCl}_2\cdot 2\text{ErCl}_3\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  (9:2型)和  $\text{CdCl}_2\cdot 7\text{ErCl}_3\cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (1:7型),这些化合物均未见文献报道.

表2 四元体系  $\text{RECl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  (RE=La, Ce, Nd, Y, Dy, Er)化合物类型的比较

Table 2 Comparison of the types of compounds in quaternary system  $\text{RECl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  (RE=La, Ce, Nd, Y, Dy, Er)

System	Type of compounds							
	8:1	9:1	4:1	6:1	5:1	5:2	9:2	1:7
$\text{YCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$			✓				✓	
$\text{LaCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$	✓		✓					
$\text{CeCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$		✓	✓	✓				
$\text{NdCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$		✓				✓		
$\text{DyCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$								✓
$\text{ErCl}_3\text{-CdCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$							✓	✓

表2列出了  $\text{RECl}_3$  与  $\text{CdCl}_2$  在盐酸介质中形成化合物的类型,由表可以明显地看出轻、重及类(Y)稀土氯化物与  $\text{CdCl}_2$  在相化学行为上表现出一定的规律性.

### 2.2.1 轻稀土元素相化学行为的相似性及多样性

一般轻、重稀土以 Gd 为界. 由表2可看出 Gd 前稀土元素,如La相似于Ce(均有4:1型化合物),又不同于Ce; Ce相似于Nd(均有9:1型化合物),又不同于Nd. 相平衡体系中化合物类型上的这些差异,充分表明轻稀土元素在相化学行为上既表现出相似性又表现出多样性.

### 2.2.2 重稀土元素相化学行为的相似性和相异性

由表2亦可看出 Gd 后稀土元素,如Dy相似于Er(均有9:2型化合物),又不同于Er. 尽管重稀土元素只研究了两个体系,但是依然可以看出重稀土元素在相化学行为上既表现出相似性又表现出相异性. 因为,重稀土元素在化合物类型上与Gd前稀土元素完全不具有相似性.

### 2.2.3 类稀土元素与稀土元素在相化学行为上的相似性和相异性

类稀土元素Y的金属原子半径(180.1 pm)与元素Gd的金属原子半径(180.2 pm)接近,离子半径(89.3 pm)与重稀土元素Ho的离子半径(89.4 pm)接近,根据稀土元素的电子层结构以及由此反映出的物理、化学性质,将元素Y归为重稀土元素,并由此认为元素Y的化学性质应该与重稀土元素化学性质也非常相似<sup>[13]</sup>. 但是,经比较发现其化合物的类型与重稀土氯化物体系不具有相似性,而与轻稀土元素La和Ce有一定的相似性(均有4:1型化合物). 但是体系中还存在5:2型化合物,这一新类型化合

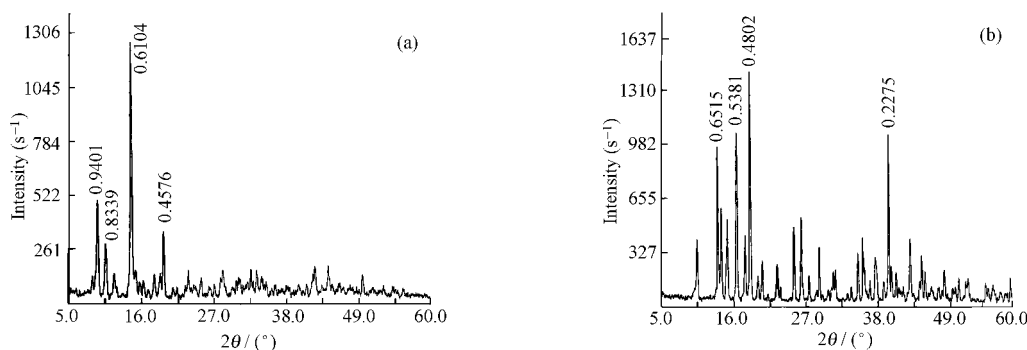


图2 化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a)和  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)的 X 射线粉末衍射图谱

Fig.2 X-ray powder diffraction spectra of compounds  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a) and  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)

物的出现又体现了元素 Y 与轻稀土元素在性质上的差异,这种差异说明元素 Y 的特殊性,因此将元素 Y 归为类稀土元素应该是合理的.

### 2.3 化合物 $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ 的表征

#### 2.3.1 XRD 分析

图2为化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  的 XRD 图谱. 2个化合物几条强衍射线的的面间距分别为  $d/nm = 0.9401$  (39)、 $0.8339$  (22)、 $0.6104$  (99)、 $0.4576$  (27) 和  $d/nm = 0.6515$  (67)、 $0.5381$  (73)、 $0.4802$  (99)、 $0.2275$  (73), 与化合物  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的 X 射线粉末衍射数据  $d/nm = 0.5850$  (100)、 $0.3270$  (70)、 $0.2648$  (90)、 $0.2412$  (30)、 $0.1826$  (55)、 $0.1922$  (30) 和  $d/nm = 0.3940$  (80)、 $0.3550$  (100)、 $0.3390$  (100)、 $0.2480$  (40)、 $0.2390$  (40) 相比均不同,其谱图也不是后两者标准谱图的简单叠加,未检索到这2个化合物和这2个化合物的 X 射线粉末衍射标准图谱和数据,说明是2种新化合物.

#### 2.3.2 TG-DTG 分析

图3为2个化合物的 TG-DTG 图,由图3a可

知,化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  在  $55 \sim 215$  °C 有3次明显的失重.失重值分别为  $5.47\%$  (DTG 峰温  $91.2$  °C)、 $11.22\%$  (DTG 峰温  $116.8$  °C) 和  $2.79\%$  (DTG 峰温  $178.3$  °C),与理论失水值  $5.30\%$  (8个结晶水)、 $11.25\%$  (17个结晶水) 和  $2.65\%$  (4个结晶水) 吻合较好,失重总值 ( $19.48\%$ ) 与理论含水总量 ( $19.21\%$ ) 相吻合. 同样,由图3b可看出,化合物  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  在  $65 \sim 188$  °C 有1次明显的失重,失重值为  $26.67\%$  (DTG 峰温  $147.2$  °C),与理论失水值  $26.50\%$  (42个结晶水) 相吻合,失重值与理论含水总量一致.

根据以上分析结果,可知2个化合物的脱水过程大致如下:

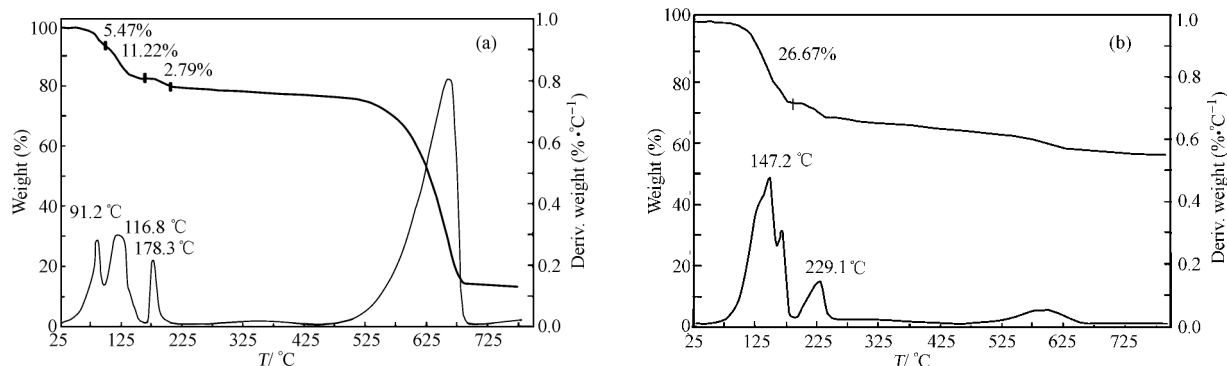
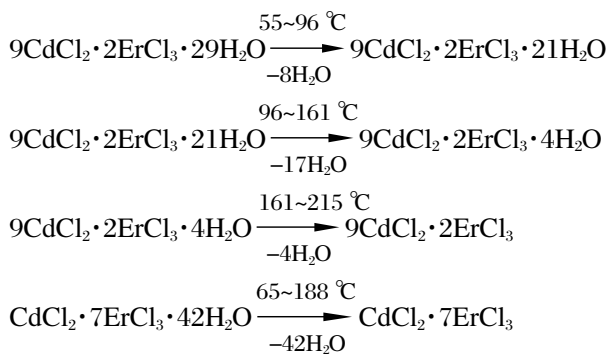


图3 化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a)和  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)的 TG-DTG 图

Fig.3 TG-DTG graphs of compounds  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a) and  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)

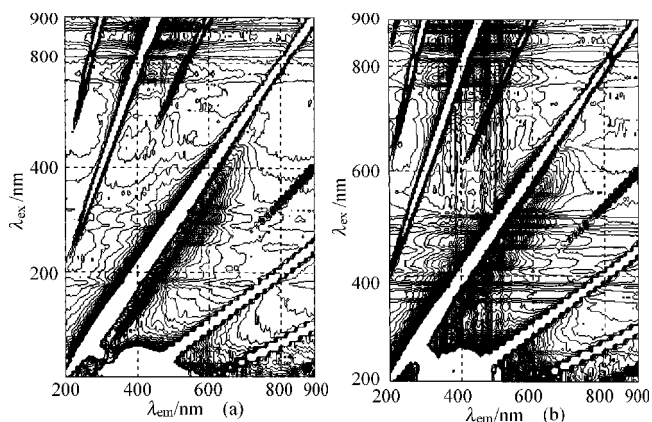


图4 化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a)和  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)的三维荧光扫描图谱

Fig.4 Excitation and emission 3D spectra of  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (a) and  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (b)

### 2.3.3 荧光分析

图4为室温下化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  的荧光光谱三维图谱的平面示意图。纵坐标是激发光谱,横坐标是发射光谱,垂直于纸面的坐标是光谱的吸收强度,强度大小用等高线的形式在图中表示(图中像树年轮样的圆圈线),圈心吸收强度最大,向外吸收强度依次降低。图5(a、

b)和图6(a、b)分别是图4(a、b)的二维截面图。

对于化合物  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ , 由图4(a)可看出,在485 nm光监测下,在780、860、900 nm波长处分别有激发光谱,且在860 nm波长处的强度最强。而在240 nm波长光的激发下,在390 nm波长处荧光发射光的强度最强(图中呈圆形的白斑,相对强度429)。图5(a)为在485 nm光监测下的激发光谱,谱峰分别为780、860、900 nm(图中其它峰为仪器的系统峰)。图5(b)为在860 nm红外光的激发下的上转换发光光谱图,谱峰为485 nm可见光区的发射光谱(相对强度84)。

对化合物  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ , 进行了同样的实验,从4(b)看出,在495 nm光监测下,激发光谱的波长与9:2型化合物相同。在240 nm波长光的激发下,在395 nm波长处荧光发射光的强度最强(相对强度2460)。比较图4(a)和4(b),可看出两个谱图很相似,主要区别在于图4(b)的等高线密度大于图4(a),说明1:7型化合物的激发和发射光谱强度大于9:2型的化合物,这一点也可从  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  的二维图谱即图6(a、b)的激发和发射图谱中看出。由图6(b)可看出,在860 nm光的激发下,1:7型化合

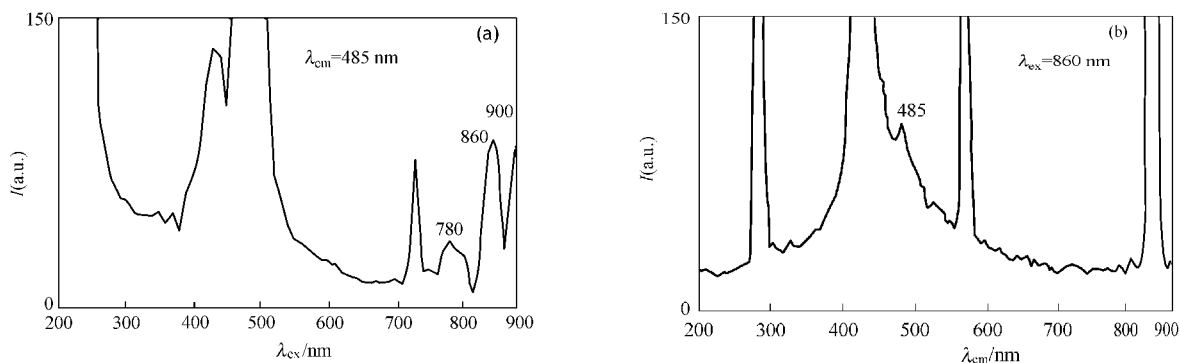


图5  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  的激发和上转换发光光谱

Fig.5 Excitation spectrum(a) and upconversion luminescence spectrum(b) of  $9\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ErCl}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$

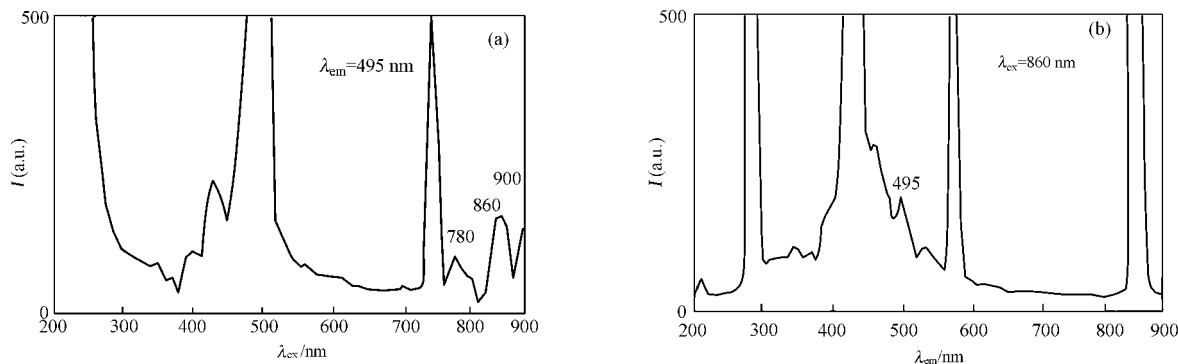


图6  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  的激发和上转换发光光谱

Fig.6 Excitation spectrum(a) and upconversion luminescence spectrum(b) of  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{ErCl}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$

物的上转换发光强度(相对强度 157)大于 9:2 型化合物的上转换发光强度.

原料化合物  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  以 240 nm 光激发, 分别在 395 nm 和 400 nm 处有最强的荧光发射峰 (其三维和二维截面荧光光谱图略), 相对强度分别为 236 和 805.  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在 860 nm 光激发下, 在 470 nm 处具有最强上转换发光光谱, 相对强度 75. 对比原料化合物与 2 个新化合物的上转换发光强度和荧光强度, 可知 2 个原料化合物形成复盐后, 上转换发光强度增强, 且随  $\text{CdCl}_2$  中  $\text{ErCl}_3$  比例的增加而增大. 9:2 型化合物的荧光强度下降, 而 1:7 型化合物的荧光强度则远大于原料化合物.

### References

- 1 Toni, R.; Karl, K.; Hans, U. G. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*(10): 2407
- 2 Hans, U. G.; Aibert, F.; Herma, B. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*(20): 4081
- 3 Meyer, G. *Inorg. Synth.*, **1983**, *22*: 1
- 4 Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *J. Chem. Thermodynamics*, **2002**, *34*: 1495
- 5 Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**, *20*(9): 904
- 6 Wang, H.; Duan, J. X.; Ran, X. Q.; Gao, S. Y. *Chinese Journal of Chemistry*, **2004**, *22*(10): 1128
- 7 Li, L.; Wang, H.; Xia, S. P.; Hu, M. C.; Gao, S. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *19*(2): 201 [李莉, 王惠, 夏树屏, 胡满成, 高世杨. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(2): 201]
- 8 Zhuo, L. H.; Qiao, Z. P.; Guo, Y. C.; Wang, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, *21*(2): 128 [卓立宏, 乔占平, 郭应臣, 王惠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005**, *21*(2): 128]
- 9 Qiao, Z. P.; Zhuo, L. H.; Guo, Y. C.; Wang, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, *21*(11): 1249 [乔占平, 卓立宏, 郭应臣, 王惠. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2005**, *21*(11): 1249]
- 10 Qiao, Z. P.; Zhuo, L. H.; Wang, H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *20*(8): 929 [乔占平, 卓立宏, 王惠. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(8): 929]
- 11 Qiao, Z. P.; Zhuo, L. H.; Guo, Y. C.; Wang, H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *21*(11): 1667 [乔占平, 卓立宏, 郭应臣, 王惠. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**, *21*(11): 1667]
- 12 Chen, Y. S. *Analysis of physical chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1988: 505 [陈运生. 物理化学分析. 北京: 高等教育出版社, 1988: 505]
- 13 Liu, G. H. *Rare earth solid materials*. Beijing: Machine Industry Press, 1997: 52 [刘光华, 稀土固体材料学, 北京: 机械工业出版社, 1997: 52]