

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/INORGANIC CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151>

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ ГАДОЛИНИЯ-ТЕРБИЯ И ГИБРИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ТЕРЕФТАЛАТОМ

Научная статья

Косых А.С.^{1,*}, Рычков В.Н.², Машковцев М.А.³, Зацепин А.Ф.⁴

¹ ORCID : 0000-0001-5834-7822;

² ORCID : 0009-0009-4776-5506;

³ ORCID : 0000-0002-4914-262X;

⁴ ORCID : 0000-0001-9539-2403;

^{1, 2, 4} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (anastasia.kosykh[at]urfu.ru)

Аннотация

В данной работе методом контролируемого двухструйного осаждения при различном значении pH среды получены порошки слоистых гидроксонитратов Gd-Tb, а также порошки гибридных органо-неорганических люминофоров Gd-Tb в результате интеркаляции терефталат-ионов в структуру полученных слоистых гидроксонитратов Gd-Tb. Найдено, что повышение значения pH процесса контролируемого двухструйного осаждения приводит к значительному снижению упорядоченности структуры слоистых гидроксонитратов Gd-Tb. Продемонстрирована отличная обменная способность нитрат-ионов межслоевого пространства слоистых гидроксидов нитратов Gd-Tb на терефталат-ионы. Обнаружено, что при воздействии УФ излучения флуоресцентные свойства гибридных соединений Gd-Tb-терефталат зависят от степени упорядоченности системы – чем выше размер областей когерентного рассеяния этих порошков, тем выше их интенсивность флуоресценции.

Ключевые слова: слоистые гидроксиды редкоземельных элементов, контролируемое двухструйное осаждение, гибридные органо-неорганические люминофоры, порошки, значение pH.

INFLUENCE OF COPRECIPITATION CONDITIONS ON PROPERTIES OF LAYERED GADOLINIUM-TERBIUM HYDROXIDES AND HYBRID PHOSPHORS WITH TEREPHTHALATE

Research article

Kosikh A.S.^{1,*}, Rychkov V.N.², Mashkovtsev M.A.³, Zatsepin A.F.⁴

¹ ORCID : 0000-0001-5834-7822;

² ORCID : 0009-0009-4776-5506;

³ ORCID : 0000-0002-4914-262X;

⁴ ORCID : 0000-0001-9539-2403;

^{1, 2, 4} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

³ Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (anastasia.kosykh[at]urfu.ru)

Abstract

In this work, powders of layered Gd-Tb hydroxonitrates and powders of hybrid organo-inorganic Gd-Tb phosphors were obtained by controlled double-jet deposition at different pH values of the medium as a result of intercalation of terephthalate ions into the structure of the obtained layered Gd-Tb hydroxonitrate. It is found that increasing the pH value of the controlled double-jet deposition process leads to a significant decrease in the ordering of the structure of layered Gd-Tb hydroxonitrate. The excellent exchange capacity of interlayer nitrate ions of layered Gd-Tb nitrate hydroxides for terephthalate ions has been demonstrated. It was observed that upon exposure to UV radiation, the fluorescence properties of Gd-Tb-terephthalate hybrid compounds depend on the degree of ordering of the system – the higher the size of the coherent scattering regions of these powders, the higher their fluorescence intensity.

Keywords: layered rare earth element hydroxides, controlled double-jet deposition, hybrid organo-inorganic phosphors, powders, pH value.

Введение

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) – это класс анионообменных слоистых материалов, который представляет интерес как для зарубежных [1], так и отечественных [2] исследователей. Отличительными особенностями этих соединений, наряду с исключительными свойствами РЗЭ, являются композиционная вариативность с сохранением слоистости структуры. Такие характеристики обуславливают исследование СГ РЗЭ и их производных в качестве различных функциональных материалов [3], [4], [5], [6]. В частности, введение в структуру СГ РЗЭ органических сенсибилизаторов люминесценции позволяет получать перспективные гибридные люминофоры.

Зачастую в качестве метода получения СГ РЗЭ, которые являются прекурсорами гибридных люминесцентных материалов, в работах встречается гидротермальный синтез [5], [7], [8], [9]. Этот метод подразумевает получение СГ РЗЭ в закрытой системе в условиях повышенного давления и температуры. Данный метод позволяет получать

высокоупорядоченные порошки с большим латеральным размером слоёв. Однако он характеризуется низкой производительностью, требует использования большого расхода реагентов и труден в организации непрерывного процесса.

В качестве альтернативного метода синтеза СГ РЗЭ нами предложен метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО) [10], [11]. Сущность процесса заключается в одновременном дозировании растворов РЗЭ и осадителя в реакционный объем при постоянном перемешивании и поддержании pH среды на постоянном уровне. Регулирование гидродинамических условий, длительности, природы и концентрации ионов, а также других параметров в ходе процесса КДО позволяет управлять процессами нуклеации и роста частиц. Кроме того, среди преимуществ метода можно отметить высокий выход целевой фракции, простоту аппаратурного оформления, возможность масштабирования и автоматизации процесса. Касательно предложенного метода представляет интерес исследование процессов, протекающих в ходе получения СГ РЗЭ, а также свойств получаемых продуктов. В данной работе исследовано влияние значения pH среды в ходе синтеза СГ Gd-Tb методом КДО на свойства порошков гибридных люминофоров с использованием терефталат-иона (TA^{2-}) в качестве сенсибилизатора.

Методика эксперимента и методы исследования

Синтез включал последовательные стадии получения слоистого прекурсора и интеркаляции TA^{2-} в его структуру. На первой стадии было синтезировано соединение $(Gd_{0,99}Tb_{0,01})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ методом КДО в соответствии с методикой, ранее описанной нами [11], при концентрации РЗЭ 3^{3+} 0,05 моль/дм³, уровне солевого фона 0,15 моль/дм³ и температуре среды 30 °C, с последующими операциями отделения от маточника, промывки водой и спиртом. В качестве осадителя использовался водный раствор NH₄OH концентрированного (14,7 моль/дм³). Часть каждого образца была просушена при 40 °C для проведения исследований. Для определения влияния значения pH среды на свойства продукта оно поддерживалось на уровне 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 ед. (далее образцы обозначены как GdTbx, где x = 7, 8, 9 и 10, соответственно). На второй стадии была проведена интеркаляция слоистых осадков TA^{2-} в условиях гидротермальной обработки при выдержке в водном растворе Na₂TA с получением гибридного соединения (далее GdTbxTA). Для этого порошки GdTbx были диспергированы в растворе Na₂TA (теоретически рассчитанное соотношение $TA^{2-}/NO_3^- = 10/1$; принято, что x = 1, n = 1,5), обработаны ультразвуком, затем помещены в автоклав из нержавеющей стали и выдержаны при 90 °C 12 ч. На заключительном этапе вся масса GdTbxTA подвергнута обработке, аналогичной той, что применялась в случае GdTbx.

Внешний вид частиц наблюдался с помощью микроскопа Olympus GX-71F (OLYMPUS Co.) при увеличении в 20 раз и поляризации 100 %. Гранулометрический состав образцов регистрировался методом лазерной дифракции с помощью анализатора Analysette 22 NanoTecPlus (Fritsch). Дифрактограммы образцов были получены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с излучением CuK α = 1,5405 Å, обработка осуществлялась с использованием ПО XPertHighScorePlus. Межслоевое расстояние рассчитано по первому интенсивному рефлексу в соответствии с уравнением Вульфа-Брегга для первого порядка отражения. Области когерентного рассеяния (OKР) определены методом Шеррера по рефлексам в малых углах рассеяния (фактор формы K = 0,97). Измерение ИК-Фурье-спектров проводилось с помощью инфракрасного спектрометра Vertex 70 (Brucker) в среде KBr. Спектры возбуждения и фотолюминесценции получены с помощью спектрометра LS-55 (PerkinElmer) с щелями 2,5 нм как для путей излучения, так и для путей возбуждения. Второй порядок дифракции дифракционного монохроматора устранили с помощью Г-образного фильтра.

Результаты и обсуждение

По результатам рентгеновской дифракции, представленных на Рисунке 1 (а), структура просушенных осадков GdTbx идентифицирована как слоистый гидроксонитрат гадолиния общей формулы $Gd_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ [12], [13]. Отсутствие примесных фаз свидетельствует о гомогенности распределении Tb $^{3+}$ в структуре. Можно сделать вывод о том, что при увеличении значения pH среды упорядоченность структуры снижается вплоть до образования практически полностью рентгеноаморфных осадков при pH 10,0 ед. Колебания связей NO₃⁻ при 1383 см⁻¹ под воздействием ИК-излучения (Рисунок 1 (б)) также дают основание полагать, что полученные структуры можно отнести к слоистым соединениям [7], [13], [15]. Интересно отметить, что с увеличением pH соосаждения растёт поглощение, обусловленное наличием карбонатных групп в структуре GdTbx, что может свидетельствовать об увеличении их содержания. Эти наблюдения согласуются с результатами, которые получены нами ранее для систем слоистых гидроксонитратов Gd-Er [11], а также обнаружены для системы СГ Y-Eu [14].

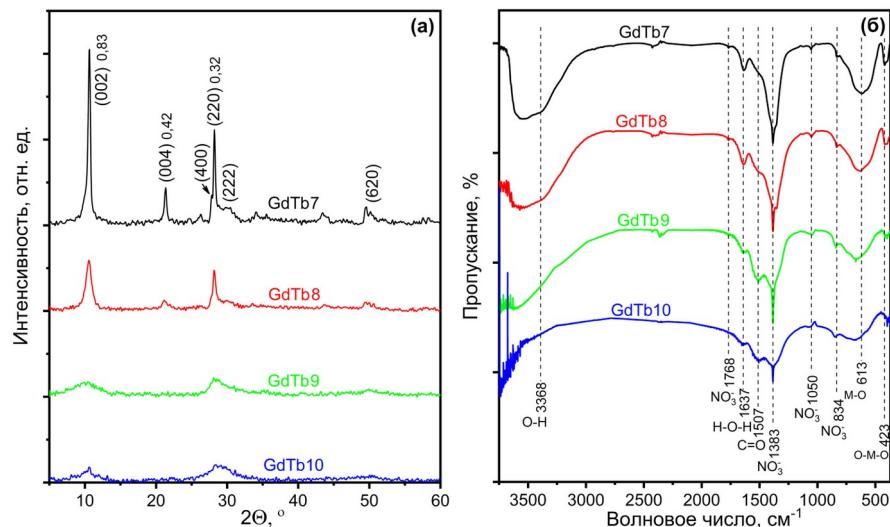


Рисунок 1 - Образцы СГ Gd-Tb, соосаждённые при pH 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 ед. и просушёенные при 40 °C
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151.1>

Примечание: а – дифрактограммы, б – ИК-Фурье спектры

Гидротермальная обработка GdTbx привела к образованию гибридных слоистых структур GdTbxTA для всех образцов, о чём может свидетельствовать анализ рентгенограмм, приведённых на Рисунке 3 (а). Сдвиг рефлексов (002) и (004) в сторону меньших углов указывает на успешное внедрение органических гостей в межслоевое пространство [7], [13], [15], [16]. Дополнительно это подтверждено спектрами ИК-Фурье спектроскопии, приведёнными на Рисунке 3 (б). Исчезновение адсорбции в области 1384 см⁻¹ после интеркаляции подтверждает обмен NO₃⁻ на анионы TA²⁻ [16], [17], [18]. Полосы при 1556 см⁻¹ для ν_{as} (-COO) показывают наличие депротонированных групп -COO. Полосы при 1426 и 1409 см⁻¹ могут быть отнесены к колебанию ν_s -COO. Полосы при 735 см⁻¹ приписываются деформационным колебаниям С-Н бензольных колец.

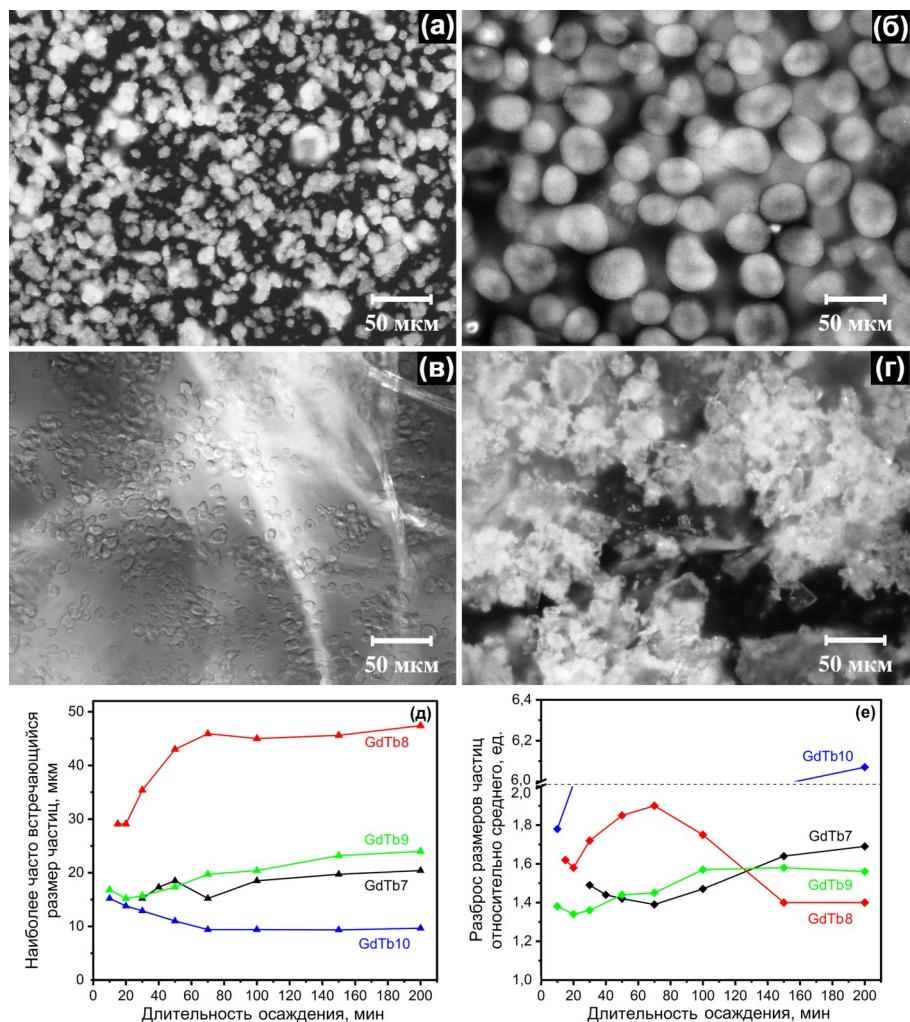


Рисунок 2 - Оптические фотографии образцов СГ Gd-Tb на 200-ой минуте КДО
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151.2>

Примечание: а – соосаждённые при pH 7,0, б – 8,0, в – 9,0, г – 10,0 ед. и просушенные при 40 °C, д – наиболее часто встречающийся размер частиц, е – разброс размеров частиц относительно среднего значения в зависимости от длительности КДО для образцов СГ GdTb, соосаждённых при pH 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 ед.

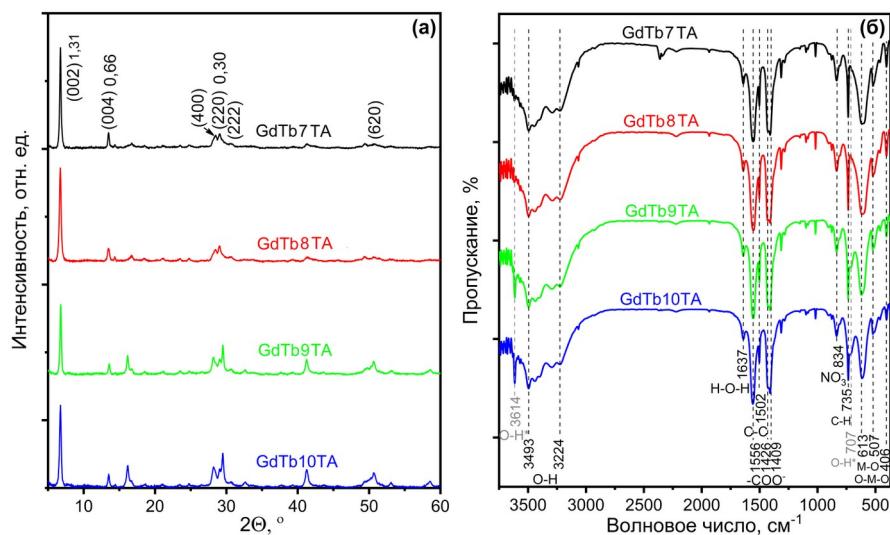


Рисунок 3 - Образцы гибридных соединений, полученных из СГ Gd-Tb, соосаждённых при pH 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 ед. и просушёных при 40 °C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151.3>

Примечание: а – дифрактограммы, б – ИК-Фурье спектры

Из оптических фотографий и результатов исследования гранулометрического состава образцов, представленных на Рисунке 4, можно сделать вывод, что при получении гибридных соединений все СГ Gd-Tb претерпевают деструктурирование. Предположительно, это можно объяснить применением УЗ обработки при подготовке к интеркаляции, а также структурными преобразованиями в ходе этого процесса.

Спектры возбуждения прекурсора GdTb7 и композитов GdTbxTA (Рисунок 5 (а), слева) контролировали при $\lambda_{\text{изл.}} = 538$ нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Tb $^{3+}$). Для GdTb7 на спектре возбуждения наблюдается серия пиков при 320-380 нм, соответствующих внутренним $4f^{10}$ -переходам между уровнями $7F_6$ и $5D_1$, ${}^5L_{10-7}$, ${}^5G_{6-2}$ и 5D_2 Tb $^{3+}$ [7], [19]. Появление широких высокointенсивных полос поглощения после интеркаляции можно приписать переходу из основного состояния S_0 в первое возбужденное S_1 состояние TA $^{2-}$ [19], [20], что наглядно свидетельствует о наличии терефталат-ионов в структуре.

Спектры излучения (Рисунок 5 (а), справа) GdTb7 и GdTbxTA получены при воздействии УФ длиной волны 275 нм, что соответствует длине волны возбуждения дефектных уровней Gd $^{3+}$ [7], [11], [13]. Во всех образцах наблюдались характерные линии f-f-перехода в электронной конфигурации Tb $^{3+}$, то есть эмиссия ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (486 нм) в сине-зеленой области, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (538 нм) желто-зеленой, а также ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (587 нм) зелёной и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (616 нм) красной. Самая сильная эмиссия ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для образцов указывает на типичное зеленое излучение Tb $^{3+}$. Интенсивность «зеленых» полос в GdTbxTA значительно возросла по сравнению с прекурсором. Это демонстрирует эффективную передачу энергии от возбужденного состояния внедрённого сенсибилизатора TA $^{2-}$ к центрам Tb $^{3+}$ в слоях-хозяевах. Найдено, что оптические свойства GdTbxTA нелинейно зависят от pH синтеза слоистого прекурсора (Рисунок 5 (б)), – образцы GdTb7TA и GdTb10TA характеризуется наибольшей интенсивностью ФЛ. Стоит отметить, что тенденция, наблюдавшаяся при изменении значения ОКР по наиболее интенсивному рефлексу (002) для образцов GdTbxTA в зависимости от значения pH процесса КДО, коррелирует с изменением максимума относительной интенсивности «зеленого» излучения GdTbxTA.

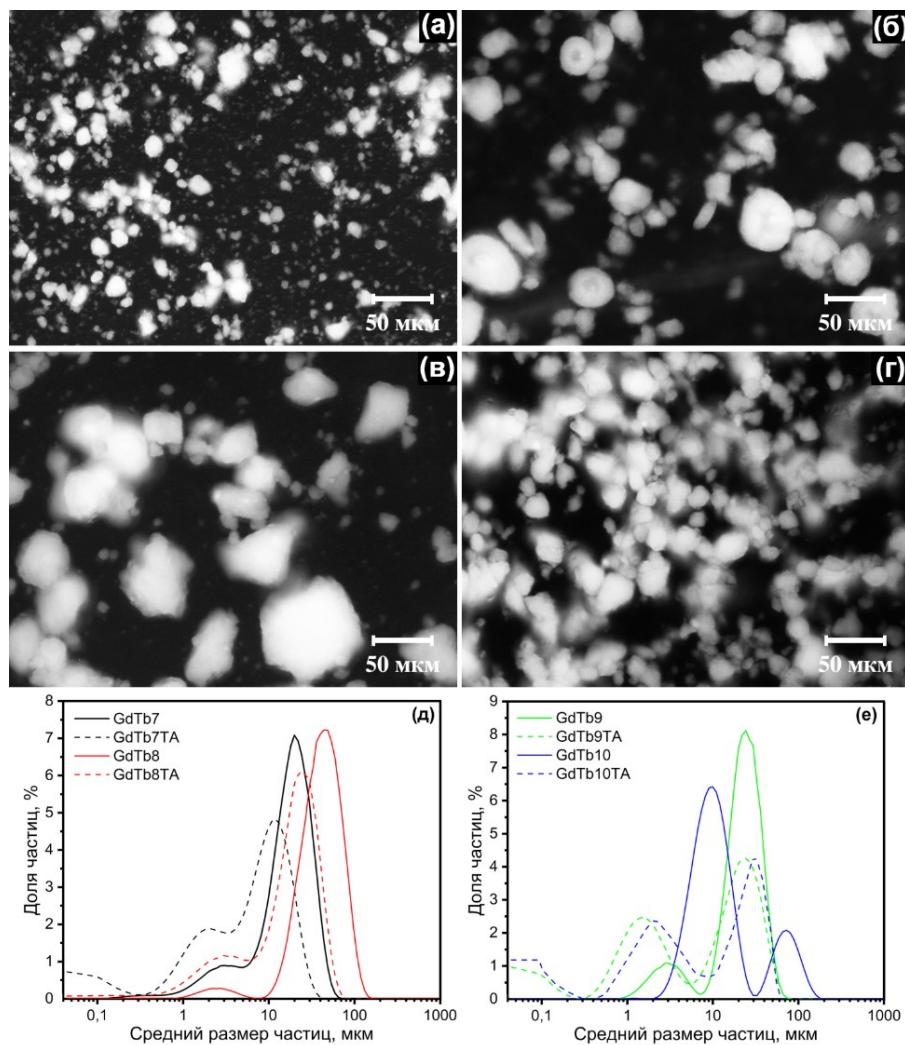


Рисунок 4 - Оптические фотографии образцов гибридных соединений, полученных из СГ Gd-Tb
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151.4>

Примечание: а – соосаждённые при pH 7,0, б – 8,0, в – 9,0, г – 10,0 ед. и просушенных при 40 °C, зависимость массовой доли частиц от их среднего размера для образцов гибридных композитов, полученных из прекурсоров, соосаждённых при δ – pH 7,0 и 8,0, а также е – 9,0 и 10,0 ед.

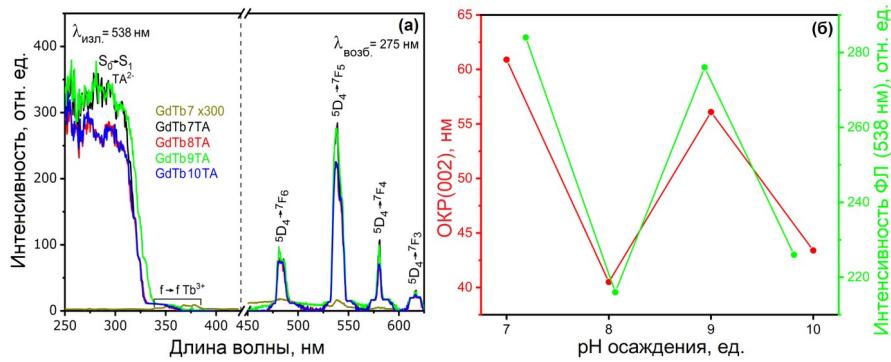


Рисунок 5 - Спектры возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{изл.} = 538$ нм) и излучения ($\lambda_{возб.} = 275$ нм), а также зависимость значений области когерентного рассеяния по рефлексу (002) и максимума относительной интенсивности для наиболее интенсивного излучения, соответствующего 538 нм от значения pH процесса КДО образцов гибридных соединений, полученных из СГ Gd-Tb, соосаждённых при pH 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 ед. и просушенных при 40 °C
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.151.5>

Примечание: а, слева – спектры возбуждения ($\lambda_{\text{воз}} = 538 \text{ нм}$); а, справа –спектры излучения ($\lambda_{\text{изл.}} = 275 \text{ нм}$); б – зависимость значений области когерентного рассеяния по рефлексу (002) и максимума относительной интенсивности для наиболее интенсивного излучения, соответствующего 538 нм от значения рН процесса КДО

Заключение

В данной работе показано влияние значения рН среды в ходе контролируемого двухструйного осаждения на свойства слоистых гидроксидов Gd-Tb и гибридных соединений, полученных с использованием терефталат-иона в качестве сенсибилизатора. Обнаружено, что структура, а также морфология и размеры частиц зависят от условий процесса контролируемого двухструйного осаждения. Обнаружено, что повышение значения рН процесса контролируемого двухструйного осаждения приводит к значительному снижению упорядоченности структуры слоистых гидроксонитратов Gd-Tb. Продемонстрирована отличная обменная способность неорганических анионов межслойевого пространства полученных слоистых гидроксонитратов Gd-Tb на органический терефталат-ион. При использованной методике синтеза морфология и размер частиц слоистых гидроксонитратов Gd-Tb в результате интеркаляции терефталат-ионов претерпевают видимые изменения. Обнаружено, что флуоресцентные свойства гибридных соединений зависят от степени упорядоченности – чем она выше, тем выше эффективность процесса флуоресценции гибридного порошка Gd-Tb, содержащего терефталат-ион.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации СП-2022 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета в рамках Программы «Приоритет-2030», проект № 4.38). Измерения фотолюминесцентной спектроскопии выполнены при помощи лаборатории «Гибридные технологии и метаматериалы».

Конфликт интересов

Не указан.

Funding

The work was carried out with the support of the Grant Council of the President of the Russian Federation SP-2022 and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Development Program of the Ural Federal University within the framework of the Priority-2030 Program, project No. 4.38). Photoluminescence spectroscopy measurements were performed using the Hybrid Technologies and Metamaterials laboratory.

Conflict of Interest

None declared.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Liang J. Photofunctional Layered Materials / J. Liang, R. Ma, T. Sasaki. — Cham: Springer, 2015. — 242 p.
2. Yaprntsev A.D. Layered rare-earth hydroxides: a new family of anion-exchangeable layered inorganic materials / A.D. Yaprntsev, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // Russ. Chem. Rev. — 2020. — № 89(6). — P. 629-666. — DOI: 10.1070/RCR4920.
3. Liu L. Facile fabrication of color-tunable and white light emitting nano-composite films based on layered rare-earth hydroxides / L. Liu, M. Yu, J. Zhang [et. al.] // J. Mater. Chem. C. — 2015. — № 3. — P. 2326-2333. — DOI: 10.1039/C4TC02760D.
4. Kim H. The inner filter effect of Cr(VI) on Tb-doped layered rare earth hydroxychlorides: new fluorescent adsorbents for the simple detection of Cr(VI) / H. Kim, B.I. Lee, S.H. Byeon // Chem. Commun. — 2015. — № 51. — P. 725-728. — DOI: 10.1039/C4CC08543D.
5. Xiang Y. Synthesis of Highly Luminescent and Anion-Exchangeable Cerium-Doped Layered Yttrium Hydroxides for Sensing and Photofunctional Applications / Y. Xiang, X.-F. Yu, D.-F. He [et al.] // Adv. Funct. Mater. — 2011. — № 21. — P. 4388-4396. — DOI: 10.1002/adfm.201101808.
6. Wang X. Directional Self-Assembly of Exfoliated Layered Europium Hydroxide Nanosheets and Na₉EuW10O₃₆·32H₂O for Application in Desulfurization / X. Wang, W. Chen, Y.-F. Song // Eur. J. Inorg. Chem. — 2014. — № 2014. — P. 2779-2786. — DOI: 10.1002/ejic.201400122.
7. Liu L. Dramatically enhanced luminescence of layered terbium hydroxides as induced by the synergistic effect of Gd³⁺ and organic sensitizers / L. Liu, Q. Wang, C. Gao [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2014. — № 118. — P. 14511—14520. — DOI: 10.1021/jp502281m.
8. Gu Q. Syntheses, structure and photoluminescence property of the layered europium hydroxide composites intercalated with benzimidazole-5-carboxylic acid / Q. Gu, M. Ma, Q. Zheng [et. al.] // Inorg. Chim. Acta. — 2017. — № 464. — P. 132—136. — DOI: 10.1016/j.ica.2017.05.016.
9. Su F. Tunable and purified luminescence via energy transfer and delamination of LRH (R = Tb, Y) composites with 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulphonate / F. Su, C. Liu, Y. Yang [et. al.] // J. Colloid Interface Sci. — 2017. — № 496. — P. 353—363. — DOI: 10.1016/j.jcis.2017.02.039.
10. Matijević E. Preparation and purification of well defined powders and their applications in technology / E. Matijević // J. Eur. Ceram. Soc. — 1998. — № 18 (9). — P. 1357-1364. — DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00065-X.
11. Mashkovtsev M.A. Structural characterization and photoluminescence of (Gd_{1-x}Er_x)₂O₃ nanophosphors synthesized by co-precipitation of layered precursors / M.A. Mashkovtsev, A.S. Kosykh, D.K. Aleshin [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — № 47. — P. 2725-2734. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.125.

12. McIntyre L.J. Ln₂(OH)₅NO₃·xH₂O (Ln = Y, Gd-Lu): a novel family of anion exchange intercalation hosts / L.J. McIntyre, L.K. Jackson, A.M. Fogg // Chem. of Mater. — 2008. — № 20. — P. 335—340. — DOI: 10.1021/cm7019284.
13. Lee K.-H. Extended members of layered rare-earth hydroxide family, RE₂(OH)₅NO₃·nH₂O (RE = Sm, Eu, and Gd): synthesis and anion-exchange behavior. / K.-H. Lee, S.-H. Byeon // Eur. J. Inorg. Chem. — 2009. — № 8. — P. 929-936. — DOI: 10.1002/ejic.200801052.
14. Aleshin D.K. Fabrication of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide / D.K. Aleshin, M.A. Mashkovtsev, Y.A. Kuznetsova [et al.] // J. All. Comp. — 2019. — № 805. — P. 258-266. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.046.
15. Zhu Q. Tens of micron-sized unilamellar nanosheets of Y/Eu layered rare-earth hydroxide: efficient exfoliation via fast anion exchange and their self-assembly into oriented oxide film with enhanced photoluminescence / Q. Zhu, J.-G. Li, X. Li [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2014. — № 15. — 014203. — DOI: 10.1088/1468-6996/15/1/014203.
16. Sun Y. Structural transformation and photoluminescence behavior during calcination of the layered europium-doped yttrium hydroxide intercalate with organic-sensitizer / Y. Sun, G. Pan, Q. Gu [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2013. — № 48(11). — P. 4460—4468. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.07.053.
17. Chu N. Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property / N. Chu, Y. Sun, Y. Zhao [et al.] // Dalton Trans. — 2012. — № 41(24). — P. 7409-7414. — DOI: 10.1039/c2dt30678f.
18. Sun Y. Hybrid of Europium-Doped Layered Yttrium Hydroxide and Organic Sensitizer — Effect of Solvent on Structure and Luminescence Behavior / Y. Sun, N. Chu, Q. Gu [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. — 2012. — № 2013. — P. 32—38. — DOI: 10.1002/ejic.201201048.
19. Su F. Enhanced Tb³⁺ luminescence in layered terbium hydroxide by intercalation of benzenopolycarboxylic species / F. Su, C. Liu, Y. Yang [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2017. — № 88. — P. 301—307. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.0.
20. Gao X. Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitiser anions. / X. Gao, M. Hu, L. Lei [et al.] // Chem. Commun. — 2011. — № 47(7). — P. 2104—2106. — DOI: 10.1039/c0cc04123h.