

基于稀土层状化合物制备透明陶瓷研究进展

郭 皓¹, 张 涛¹, 朱 琦^{1,2}

(1. 东北大学, 沈阳材料科学国家研究中心东北大学联合研究分部, 沈阳 110819; 2. 东北大学, 材料各向异性与结构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 稀土层状氢氧化物在保留无机层状化合物离子交换性、可插层性及可剥离性的基础上, 拥有稀土离子独特的光、电、磁及催化性能, 具有广泛的应用场景, 是近年来无机层状化合物研究的热点。本文围绕稀土层状氢氧化物(LRHs)的研究发展历程, 主要综述了 LRHs 的结构特性、可控合成和纳米片剥离, 以及现阶段在透明陶瓷及薄膜制备中的应用, 重点关注基于 LRHs 制备陶瓷材料技术的发展及优越性, 总结了 LRHs 及其作为前驱体制备的功能陶瓷的结构及物化特性, 展望了未来 LRHs 高效合成及结构设计的研究方向, 为今后 LRHs 在更多领域的规模化应用提供参考。

关键词: 稀土层状氢氧化物; 纳米片剥离; 透明陶瓷; 透明陶瓷薄膜

中图分类号: TQ174.79 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1100-17

网络出版时间: 2024-02-05



无机层状化合物是一种近年来受到广泛关注的新型功能材料, 由层状主体及层间客体组成, 按照层板主体所带电荷的不同可分为电中性层状化合物和带电层状化合物^[1]。以石墨为代表的电中性层状化合物主层板呈电中性, 层间通过 The van der Waals 力结合^[2-3]。带电层状化合物分为阴离子型和阳离子型, 主体层分别带有正电荷和负电荷, 层间客体中充满与层板电荷相反的阴阳离子和水分子, 带电客体通过静电和氢键与主体层板相互作用^[4]。独特的层状结构及层间离子较高的迁移率使得带电层状化合物具有层间化学反应特性(离子交换性和可插层性)及可剥离性^[5-6]。阳离子型无机层状化合物主要有天然化合物和合成化合物, 如蒙脱土、绿土、无机磷酸盐、硅酸盐、钛酸盐以及过渡金属混合氧化物等, 典型的阴离子型层状化合物为层状双氢氧化物(LDHs), 又称水滑石。根据无机层状化合物特性开发的材料技术可进一步改善其功能性, 并在催化材料、磁功能材料、生物酶、光功能器件等方面具有更优异的性能^[7]。如蒙脱石经柱撑及改性后可吸附环境中的氯苯、甲苯和其他有害物质^[8]; LDH 可作为吸附剂选择性吸附一些过渡金属离子^[9]; 在层

状化合物层间引入光活性客体构筑光功能复合物^[10]。稀土层状氢氧化物(LRHs)是近年来阴离子型层状化合物研究的热点, 其在保留无机层状化合物离子交换性、可插层性及可剥离性的基础上, 具有稀土离子独特的光、电、磁及催化性能。

早在 1974 年, Haschke 等^[11]以稀土氧化物和硝酸为原料合成了层间阴离子为 NO₃⁻的层状化合物, 并在研究中解析了 Ln₂(OH)₅NO₃、La(OH)₂NO₃ 等 LRH 的晶体结构, 发现 Ln—O 组成的多面体通过共边或共角相连形成平面, 从而构筑带正电的主层板。在此结构中, 层间阴离子保持着完全游离的状态, 以维持整个体系的电荷平衡。2006 年, Gandard 等^[12]通过水热反应成功合成了 Ln₈(OH)₂₀(A^{x-})_{4/x}·nH₂O 化合物, 这项研究首次成功地使用磺酸根取代了之前层间游离的阴离子, 从而创造了一种层间含有磺酸根的稀土层状化合物。2008 年, Fogg 等^[13]以多种稀土元素硝酸盐为母盐, 添加适量 NaOH 和 NaNO₃ 后通过水热法合成了一系列 251-LRHs, 并使用十二烷基硫酸根(DS⁻)、萘二磺酸根(NDS⁻)等多种有机阴离子完全取代了层间游离的 NO₃⁻, 合成了新型的无机—有机配合物。同时该研究也表明, 层间阴离子

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-09-28。

基金项目: 国家自然科学基金 52371057, U21A2045)。

第一作者: 郭 皓(2000—), 男, 博士研究生。

通信作者: 朱 琦(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-09-28.

First author: GUO Hao (2000—), male, Doctoral candidate.

E-mail: guohneu@163.com

Correspondent author: ZHU Qi (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhuqi@smm.neu.edu.cn

会显著影响 LRHs 的层间距。同年,该课题组合成了层间阴离子为 Cl^- 及 Br^- 的多种层状化合物纯相,发现层间阴离子处于游离状态,同时层间距受水化程度的影响,且推测 Gd^{3+} 之后的镧系元素 LRHs 合成更加困难^[14]。Lee 等^[15-16]采用水热法,通过含有碱金属氧化物的乙醇作为溶剂热介质相继获得了 Sm、Eu 和 Gd 3 种离子半径相对较大的 LRHs,并在此基础上调控溶液 pH 进一步合成了 La 和 Nd 这两种离子半径更大的 LRHs。同期 Sasaki 课题组^[17-18]采用均相沉淀法合成了 $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型层状氢氧化物,并对其晶体结构进行了全面的分析,综合阐述了各因素对 LRHs 晶体结构的影响。晶格参数 a 、 b 随着层板中镧系元素原子序数的增加而逐渐减小,晶格参数 c 的大小受层间结晶水含量的影响。此研究同时指出,层状化合物的可插层和可剥离性源于层间阴离子的游离状态。本课题组^[19-20]使用水热法,利用稀土硝酸盐为母盐,氨水为沉淀剂制备了 $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 这一 Y/Eu 二元系 LRH,获得了结晶性良好的纳米片,系统地研究了 Eu^{3+} 掺杂对 LRH 晶体结构及形貌的影响。2011 年,又进一步合成了约 4 nm 厚度的超薄纳米片,并通过自组装技术将其应用于较高透过率的超高取向超薄陶瓷薄膜的制备^[21]。2015 年,

本课题组^[22]开发了超薄 251-LRH 纳米片的低温 (4°C) 一步合成技术,优化了传统制备工艺中插层柱撑和剥离的技术环节。

经历了近 20 年的发展,在 LRHs 的结构、制备工艺及特性上的研究为其在光电、磁学和催化领域中的应用奠定了理论基础。本文综述近年来在 LRHs 可控合成、阴离子交换和剥离方面的研究进展,及其在透明陶瓷和透明陶瓷薄膜制备中的应用。

1 LRHs 的结构及可控合成

1.1 LRHs 的结构特征

阴离子型层状化合物 LDHs 的晶体结构如图 1 所示^[23],主体层板由金属氢氧八面体共棱形成,金属离子占据八面体中心,类似水镁石结构的层板呈电中性^[24]。若层板中部分二价金属阳离子被三价金属阳离子取代,则层板带正电,为维持结构的稳定及电中性,层间客体插入一定的阴离子。因此 LDHs 的化学通式一般为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-}_{x/m}]^{x-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 M^{2+} 及 M^{3+} 为主体层板中的二价和三价金属阳离子, A^{m-} 为插层的层间阴离子, x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$, n 为层间水分子数量^[25]。LDHs 特殊的层状结构及层内过度金属元素的灵活嵌入使其广泛应用于能源转换、吸附、电存储及光电催化等领域^[26]。

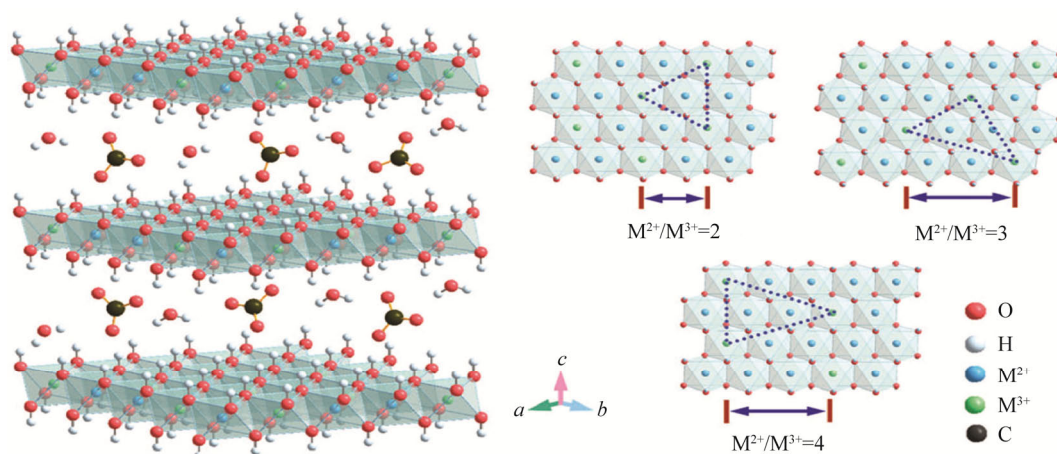
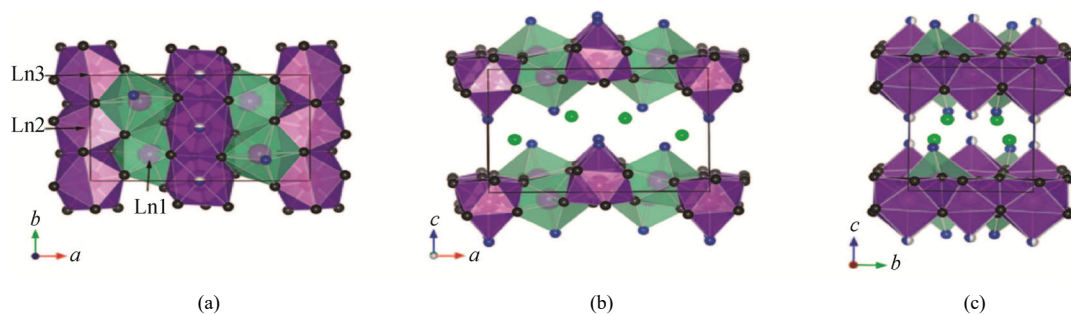
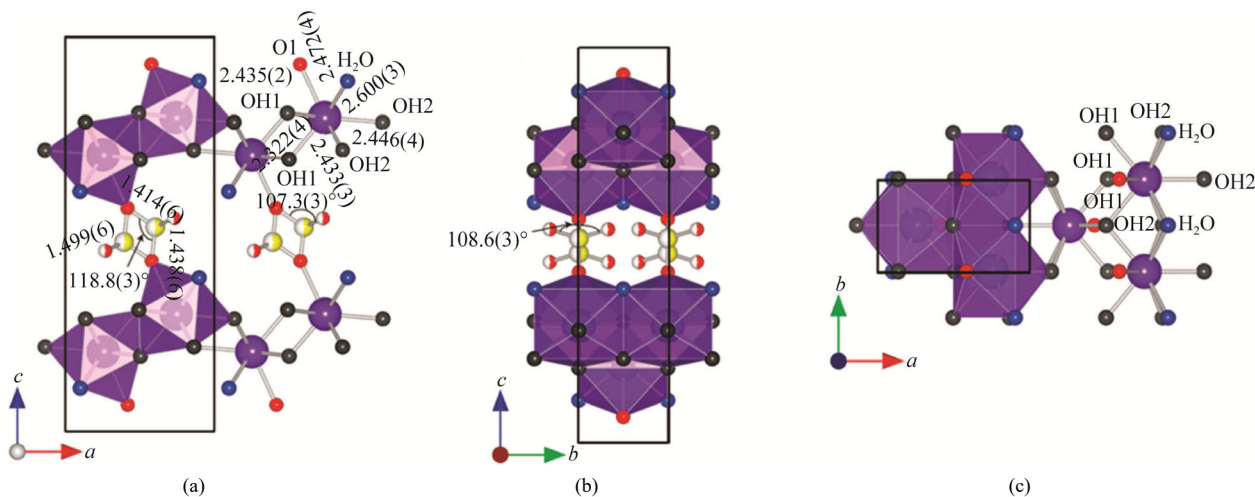


图 1 LDHs 晶体结构示意图^[23]

Fig. 1 Schematic diagram of the crystal structure of LDHs^[23]

LRHs 与 LDHs 结构相似,但主层板间仅有三价稀土离子。LRHs 的化学通式为 $\text{Ln}_2(\text{OH})_{6-m}(\text{A}^{x-})_{mx} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (m 为 1 或 2, $n=0\sim 2$),其中 Ln 为稀土离子, A 为层间阴离子。Sasaki 等^[27]的研究指出,LRHs 中存在重要的 2 种类型,当 m 为 1 时, $\text{Ln}^{3+}:\text{OH}^-:\text{A}^-$ 为 2:5:1,称其为 251-LRHs; m 为 2 时,此类化合物统称为 241-LRHs。在 251-LRHs 中,稀土原子、羟基

和水分子配位形成的 LnO_8 及 LnO_9 单元通过共边连接构成主层板结构 $[\text{Ln}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。自由阴离子 A^- 位于层间以支撑各层并用于电荷平衡,容易与多种有机羧酸根和磺酸根阴离子进行交换反应,其晶体结构如图 2 所示^[17]。此结构使得 251-LRHs 具有剥离产生单层纳米片从而构筑各种纳米结构的可能。241-LRHs 的晶体结构如图 3 所示^[28],层状结

图2 251-LRHs 晶体结构的 c -轴视图(a)、 b -轴视图(b)和 a -轴视图(c)^[17]Fig. 2 Crystal structure of 251-LRHs viewed along the different directions of (a) c -axis, (b) b -axis and (c) a -axis^[17]图3 241-LRHs ($\text{Tb}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 晶体结构的 c -轴视图(a)、 b -轴视图(b)和 a -轴视图(c)^[28]Fig. 3 Crystal structure of 241-LRHs ($\text{Tb}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) viewed along the different directions of (a) c -axis, (b) b -axis and (c) a -axis^[28]

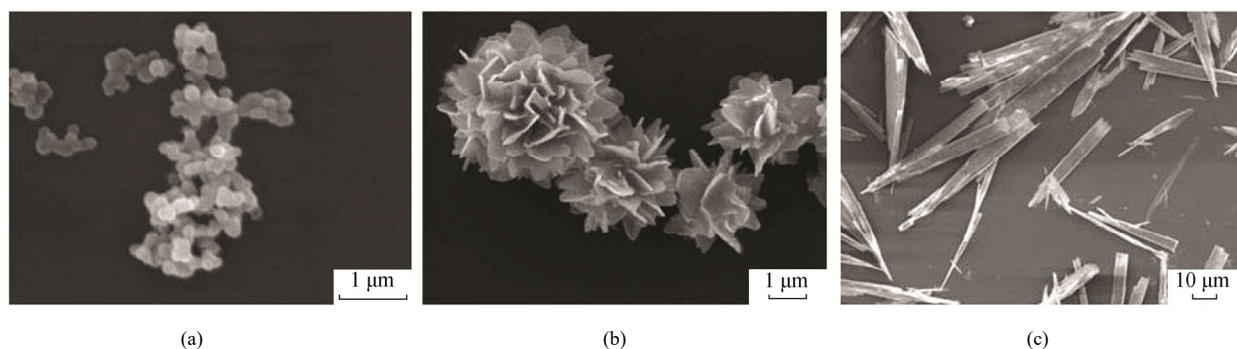
构由 LnO_9 单元构建, 阴离子(如 SO_4^{2-})位于中间层且被 Ln^{3+} 固定, 很难发生离子交换。

1.2 LRHs 的可控合成

均相沉淀、共沉淀和水热/溶剂热法是合成 LRHs 最常用且行之有效的几种方法。在沉淀法制备 LRHs 的过程中, 沉淀剂分子水解产生阴离子及 OH^- , 在此环境中稀土离子均匀形核、长大。早期, 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 作为沉淀剂用于 LRHs 的合成, 但 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 会使得沉淀产物中存在碳酸根而生成碳酸盐或碱式碳酸盐。目前常用的均相沉淀方法是使用含稀土离子的氯化物或硝酸盐作为原料, 六甲基四胺(HMT)为沉淀剂, 与目标阴离子源形成混合溶液后在 N_2 气氛下加热回流。加热过程中, HMT 水解产生 OH^- , 与稀土离子和阴离子反应后沉淀形成 LRHs。目前, 使用沉淀法已能合成出 Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Y 几种稀土元素对应的 251-LRHs^[17]。Liang 等^[29]使用 HMT 水解驱动镧系硫酸盐均匀沉淀, 合成了 Pr, Tb 的 241-LRHs, 后又合成出了 La-Sm 的 241-LRHs^[30]。但对于半径更

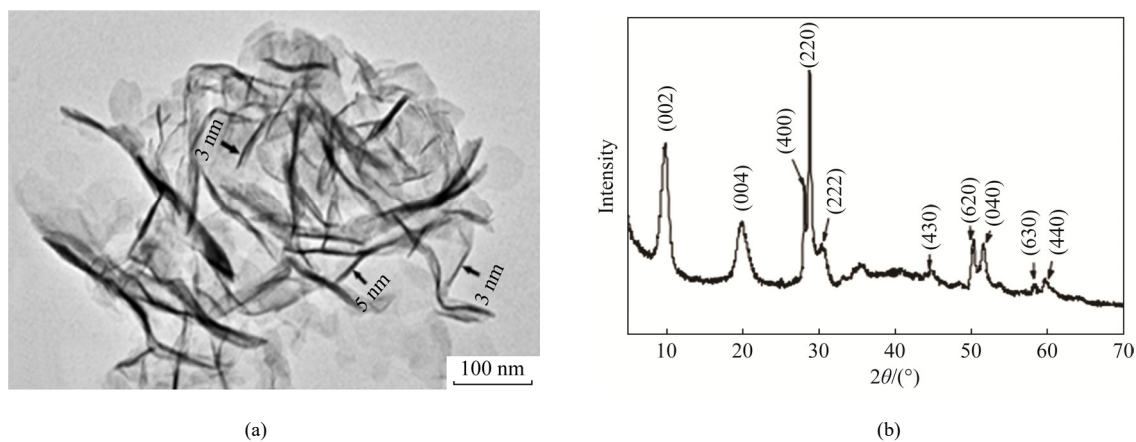
大的镧系元素, 沉淀法合成较为困难。

水热法使用稀土硝酸盐或氯盐作为母盐, 水为溶剂。在封闭容器内高温高压的环境中, 通过调控温度、时间、pH 值等参数实现对 LRHs 物相及形貌的有效控制。水热法相较沉淀法具有产物纯度高、结晶度高、污染小的明显优点, 但对合成条件控制要求较高。例如, 在 Y/Tb/Eu 体系的 LRHs 合成过程中, 130~200 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应生成的产物存在结晶水含量较高的高水相和相反的低水相; 在 Y/Eu 二元 LRHs 的合成过程中, 较高的 pH 值和温度会使得杂相结晶, 影响产物纯度; 在中性或较低 pH 值环境下, 241-LRHs 颗粒容易发生质子化而带正电, 表面通过静电作用吸附反应环境中的 SO_4^{2-} , 从而发生团聚^[31]; 因此, 水热合成中温度、pH 值等工艺参数是决定产物形貌和物相的关键因素。图 4 为通过调控水热合成条件制备的不同形貌的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体颗粒。添加 NH_4NO_3 作为矿化剂可以在水热合成过程中通过产生更多的 NO_3^- 来抵消部分由于温度改变和 pH 值升高产生的影响, 优化 LRHs 的合成工艺。

图 4 水热可控合成不同形貌的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体颗粒^[32]Fig. 4 Hydrothermal controllable synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ precursor particles with various morphologies^[32]

溶剂热法是使用有机溶剂部分或全部代替水从而进行合成的一种技术。稀土元素中 La 的离子半径最大,随着离子半径的减小,稀土元素的性质会因镧系收缩而发生巨大改变^[33],镧系元素离子的水解程度随离子半径减小而增大。因此,超大离子半径和超小离子半径稀土元素的 LRHs 合成很难进行。2009 年, Lee 等^[15]使用含有 KOH、RbOH 和 CsOH 的乙醇作为溶剂,使用溶剂热反应法合成了 $\text{Nd}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{La}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 2 种 LRHs,该方法不依赖 pH 值的调配,可推广到其他稀土元素 LRHs 的合成中。

通过调整合成温度可以控制产物的物相及形貌。LRHs 的层状结构可被看作是单元纳米片沿 c 轴堆垛而成,相较于二维生长,三维堆垛需要更高的结合能。本课题组的研究发现,在约 4 °C 的低温环境中,稀土离子的水解被抑制,同时难以提供 LRHs 单元在 c 轴方向上堆垛的激活能,从而形成了超薄的 LRHs 纳米片^[22]。Wu^[22]使用稀土硝酸盐为母盐,在 4 °C 的盐溶液中滴加沉淀剂氨水,合成了一系列 $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Er}, \text{Y}$) 超薄纳米片,其形貌及物相如图 5 所示。

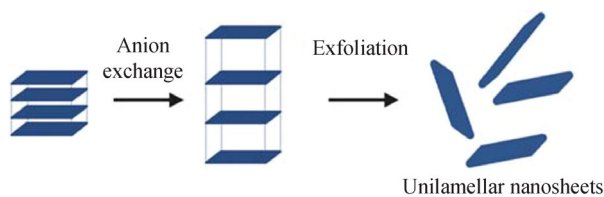
图 5 低温一步合成 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的(a) TEM 照片和(b) XRD 谱^[22]Fig. 5 (a) TEM image and (b) XRD pattern of $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthesized in one-step at Low Temperature^[22]

2 LRHs 的阴离子交换及纳米片剥离

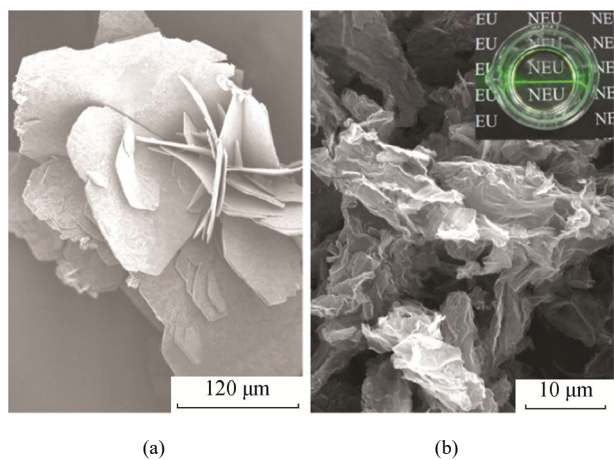
无机层状化合物层间客体中分布有活性较高的离子,这些离子处于游离态且易与有机大分子或其他阴离子发生交换反应。阴离子交换的特性使无机层状化合物在储能、环保、生物医药和、微电子等领域得到了广泛的关注和应用。在离子交换进行的过程中,层间阴离子的几何尺寸或取向发生改变,层间距逐渐增大,层与层之间的作用力不断减弱。

此时在特定介质中通过机械扰动产生剪切应力,便可将无机层状化合物剥离成一个或者几个层板厚度的纳米片,这一过程被称为层状材料的剥离。剥离的纳米片不但保留了层板物质原有物化性质,并且二维超薄结构在特定条件下可以最大限度体现其特性。

LRHs 兼具无机层状材料和稀土离子的特性,在光学、磁学及催化领域具有巨大的应用潜力,因此其离子交换及剥离一直备受关注。251-LRHs 中的阴离子通常以自由离子形式存在,而 241-LRHs 的

图6 LRHs的阴离子交换及纳米片剥离示意图^[21]Fig. 6 Anion exchange and nanosheet exfoliation of LRHs^[21]

层板结构由层间阴离子刚性柱撑，离子交换很难进行，现有研究多为针对 251-LRHs 的阴离子交换和纳米片剥离的探究。稀土硝酸盐类 LRHs 层间的 NO_3^- 在室温下可与 F^- 及 SO_4^{2-} 发生阴离子交换。离子交换后层间距增大的 LRHs 可在水溶液或有机溶液中剥离成二维结构纳米片。Hu 等^[5]使用 DS^- 与 LRHs 层间的阴离子发生离子交换，得到的柱撑产物层间距增大，在甲酰胺环境中通过机械搅拌剥离成单层纳米片结构。但由于起始晶粒较小，剥离的纳米片尺寸小于 500 nm 且在长时间的机械搅拌过程中出现了破裂。Zhu 等^[34]使用稀土硝酸盐作为原料， NH_4NO_3 作为矿化剂成功合成了如图 7 所示的超大尺寸的 $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 层状化合物，并创新性的采用了水热法对其进行插层柱撑。在水热反应的高温高压条件下， DS^- 与 NO_3^- 不但能以更快速度进行离子交换，交换后的基体层间距也明显大于室温离子交换。有效柱撑后的 DS^- -LRHs 在甲酰胺中搅拌 24 h 后的得到了横向尺寸 60 μm 的大尺寸纳米片。在此基础上，在油酸中对大尺寸 LRH 进行离子交换，在层间插入了体积更大的油酸根离子，使得柱撑后的 LRH 层间距进一步加大，最

图7 (a) 大尺寸 LRH 晶体及 (b) 采用水热法从中剥离出的纳米片^[34]Fig. 7 (a) Large-sized LRH crystal and (b) nanosheets exfoliated from it using hydrothermal method^[34]

终在甲苯中有效剥离出了横向尺寸约 20 μm 的大尺寸纳米片^[21]。

研究证明，调控相关物化参数可以有效控制层状化合物的层间相互作用，获得其基本主体层，这些新的二维纳米材料具有独特的物理化学特性，是构建新型功能材料的有效单元^[35–36]。

3 LRHs 在透明陶瓷制备中的应用

3.1 透明陶瓷材料

透明陶瓷是一种新型的无机材料，具有传统陶瓷的物化特性，同时还拥有玻璃般优异的光学性能。透明陶瓷的制备工艺复杂、对设备要求高且周期长。与常规陶瓷类似，透明陶瓷的制备工艺包括粉末制备、坯体成型及烧结，但为了实现高透明度，各个工艺环节均有更为严苛的要求。

粉体的制备工艺是决定陶瓷透明度的重要因素，制备透明陶瓷的粉体要求纯度高、颗粒细小、均匀，目前常见的氧化物透明陶瓷粉体制备的方法主要有固相反应法^[37–38]、沉淀法^[39–40]和溶胶–凝胶法^[41]等。固相反应法工艺简单，但合成需要较高的反应温度和较长的反应时间，同时球磨过程易引入杂质，因此固相反应难以制备出具有均相的超细粉体；沉淀法包括共沉淀法和均相沉淀法，制备工艺简单且易于精确控制，可以达到分子水平的混合，能制备出纯度高无团聚的粉体；溶胶–凝胶法可制得高纯度和高均一性的粉体，但原料中的金属醇盐价格昂贵，且粉体干燥后团聚严重。成型工艺对陶瓷的透明度有一定的影响，在一定范围内，增大成型压力可以提高胚体密度，有利于致密烧结。目前透明陶瓷常用的成型工艺有干压和冷等静压，对于微米或亚微米级的粉体，常采用二者相结合的成型方式，但对于湿化学法制备的粉体，成型时会出现开裂和分层，导致素胚密度较低。烧结工艺会在很大程度上影响陶瓷的光学性能，为了实现高透明度，透明陶瓷的烧结工艺主要有热等静压烧结、真空烧结、微波烧结及放电等离子体烧结。热等静压烧结通过高压气体向烧结中的胚体施加各向均衡的压力，借助于高温和高压的共同作用促进材料的致密化，但对于复杂形状的陶瓷易产生结构缺陷^[42]；真空烧结可以有效提高陶瓷致密度、降低气孔率，从而提高透明度^[43]。微波烧结通过微波能补充烧结驱动力，能够在较短时间内达到较高致密度^[44]；放电等离子体烧结能够上破坏粉体颗粒表面的氧化膜，活化粉体，有助于原子的扩散，抑制晶粒异常生长^[45]。

综上所述,粉体制备与烧结很大程度上决定了透明陶瓷的光学性能,在制备过程中产生的气孔、第二相及烧结后陶瓷的晶界结构都会使得光线发生折射和散射,损害陶瓷的光学性能^[46]。在无法通过单纯改进烧结技术来减少陶瓷内部缺陷的情况下,通过新的方式合成高纯度、成分均一、细小的陶瓷粉体能够进一步提高透明陶瓷性能。

Hatch 等^[47]在 1964 年通过真空烧结,以 DyF_3 和 CaF_2 粉体为原料制备出了 Dy^{2+} 掺杂的 CaF_2 透明陶瓷,在液氮温度下实现了激光输出并应用于第一台陶瓷固体激光器。1974 年, Greskovich 等^[48]以稀土硝酸盐为原料,采用草酸共沉淀法得到粉体后再经过氢气气氛烧结,精确控制成分制备了组分为 89% (摩尔分数) Y_2O_3 、10% ThO_2 及 1% Nd_2O_3 的钕掺杂钇钽石(NYD)透明陶瓷,并在之后采用冷等静压成型工艺提高了 NYD 陶瓷的激光效率^[49]。随着陶瓷制备工艺的进一步发展,1984 年, Van 等^[50]使用硫酸盐溶液及稀土氧化物为原料,喷雾干燥法制备的前驱体粉,通过添加 SiO_2 和 MgO 作为晶粒生长抑制剂,经真空烧结得到了 YAG 陶瓷,该陶瓷半透明且能达到接近 100% 的相对密度。1990 年 Sekita 等^[51-52]以尿素为沉淀剂制得粉体,真空烧结制备出了光学性能几乎与单晶相同的 Nd^{3+} 掺杂 YAG 透明陶瓷,并对比了稀土离子掺杂对 YAG 透明陶瓷光学性能的影响。在沉淀过程中,尿素受热分解产生的沉淀离子快速被消耗,因此,尿素作为沉淀剂不存在浓度不均匀等问题。之后 Ikesue 等^[53]通过固相反应法以高纯度氧化物粉末为原料,制备出了光学性能更为优异的 Nd^{3+} 掺杂 YAG 透明陶瓷,并以此研制出了首台透明陶瓷激光器。Xu 等^[54]以硝酸盐为原料,添加尿素及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 采用均匀沉淀法合成单分散的、具有良好烧结性的 Nd^{3+} 掺杂 YAG 粉末,真空烧结成功制备了 YAG 透明陶瓷。中国科学院上海硅酸盐研究所是国内最早研究透明陶瓷的单位之一,李江研究员及其课题组使用硅酸乙酯作为烧结助剂,通过氧化物粉末的固相反应及真空烧结制备了 Nd:YAG、Yb:YAG、Tm:YAG、Ho:YAG 等一系列透明陶瓷,并对其粉体制备、致密化、光学性能等展开了系统性的研究^[55-58]。后通过湿化学法合成前驱体,制备了 TAG、YAG、Yb:YAG 等透明陶瓷^[59-61],推动了中国在透明陶瓷制备技术领域的发展和进步。

YAG 中 Y^{3+} 的有效半径与其余稀土离子接近,可以引入化学性质类似的元素从而实现各种发光。

相较于荧光粉,透明荧光陶瓷具有更优异的物化性质及透明度,更适合应用于各种高功率光学器件及高透明组件。目前,已知的稀土元素包括钪(Sc)、钇(Y)和镧(La)到镥(Lu)的镧系元素的共 17 种,镧系元素的 4f 电子层及 Sc 与 Y 的 $(n-1)d^1ns^2$ 电子层的独特结构,使稀土离子可以吸收或发射从长波光区到短波光区的不同波长光。凭借优异的发光性能,稀土发光材料被广泛应用于节能照明、光电探测、生物医药和显示器件等领域^[62]。发光材料的荧光特性与材料基质的晶格结构与杂质缺陷有关,在合成化合物的过程中会掺入含有特定离子的激活剂作为发光中心,基质为激活剂提供适宜的晶体场,使其产生特定的发射。 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} 及 Gd^{3+} 在可见区内均不发光,对应的化合物适合作为基质,而其他稀土元素的 4f 电子能在多种能级之间跃迁,适合作为发光材料的激活剂^[63],其中, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 由于结构稳定、具有多种离子格位常作为稀土发光材料的基质。

1967 年, Blasse 等^[64]通过 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 Ce_2O_3 在氮气气氛中烧结制得了掺杂 Ce^{3+} 的 YAG 荧光粉,并应用于阴极射线管。自此,稀土离子掺杂 YAG 发光陶瓷在过去一段时间里得到了广泛的研究。 Ce^{3+} 掺杂的 YAG 是大规模商用的荧光材料,应用于 LED 的余晖材料和颜色转换器^[65-66]。Ikesue 等^[67]使用 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 CeO_2 为原料, Si 作为添加剂,通过固相反应法制备了具有较好光学性能的 Ce:YAG 陶瓷。Sun 等^[68]对真空烧结的 Ce:YAG 陶瓷在不同退火条件下的结构演变及光学性能变化进行了系统的研究,证明适当温度下的空气退火能提高其光学性能,氢气退火则相反。除 Ce:YAG 外, Eu^{3+} 掺杂的 YAG 常应用于固态照明及平板显示领域^[69]; Tm^{3+} 掺杂的 YAG 常用作宽带射频信号高分辨率光谱分析材料,也用于高功率高效率激光器^[70]; Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂的 YAG 在医学、光学和物理等领域中经常用作固态激光器^[71-72]。

传统透明荧光陶瓷的制备方法与前文中提及的透明陶瓷制备方法类似,粉体制备和烧结对陶瓷光学性能会产生很大影响。传统制备过程工艺繁杂,设备及工艺要求高,出于降低制备成本及难度、拓宽光功能透明陶瓷应用范围的考虑,以薄膜形式制备透明陶瓷是一种很好的解决办法。

3.2 基于 LRHs 的透明陶瓷制备技术

陶瓷制备工艺中的粉体制备及烧结工艺对陶瓷材料透明度有很大影响,但使用热压、热等静压和无压烧结等多种工艺制备的透明陶瓷仍然很难实现

在可见光范围内的高透明度^[73–75]。这在很大程度上是粉体的硬团聚产生的陶瓷内部缺陷导致的，在常规陶瓷制备过程中，球磨是减少硬团聚的有效方式，但会影响粉体成分的均一性。使用湿化学法制备的 LRHs 可作为前驱体制备用于烧结的氧化物陶瓷粉末，并用于透明陶瓷的制备。

Lu 等^[76]使用高纯 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 为母盐，氨水为沉淀剂，在 4 °C 的低温条件下采用沉淀法一步合成了硝酸盐型 LRH 前驱体。并将前驱体置于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中进行阴离子交换，干燥后在氧气气氛中煅烧得到氧化物粉末，使用冷等静压成型及真空烧结工艺制备得到 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 透

明陶瓷，其中： $x=0.15\sim 0.55$ 。通过此方法制备的 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 氧化物粉末显微形貌及体积分布如图 8 所示^[76]，煅烧 LRH 前驱体后得到了分散良好的球形氧化物颗粒。激光衍射尺寸分析仪 (LDPSA) 的检测结果显示， $x=0.35$ 和 0.55 时，粉末粒径分布更加集中，尺寸更为均一。与草酸共沉淀法制备的前驱体粉末相比，通过 LRH 获得的氧化物粉末末明显粒径更小，聚集更少，更有利于透明陶瓷的制备。图 8b 中的选区电子衍射图像表明，氧化物颗粒结晶度良好。图 9 为真空烧结制备的透明陶瓷的微观及宏观形貌。 $x=0.15$ 、0.35 和 0.55 的 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 陶瓷表面均匀无空隙，且透明度

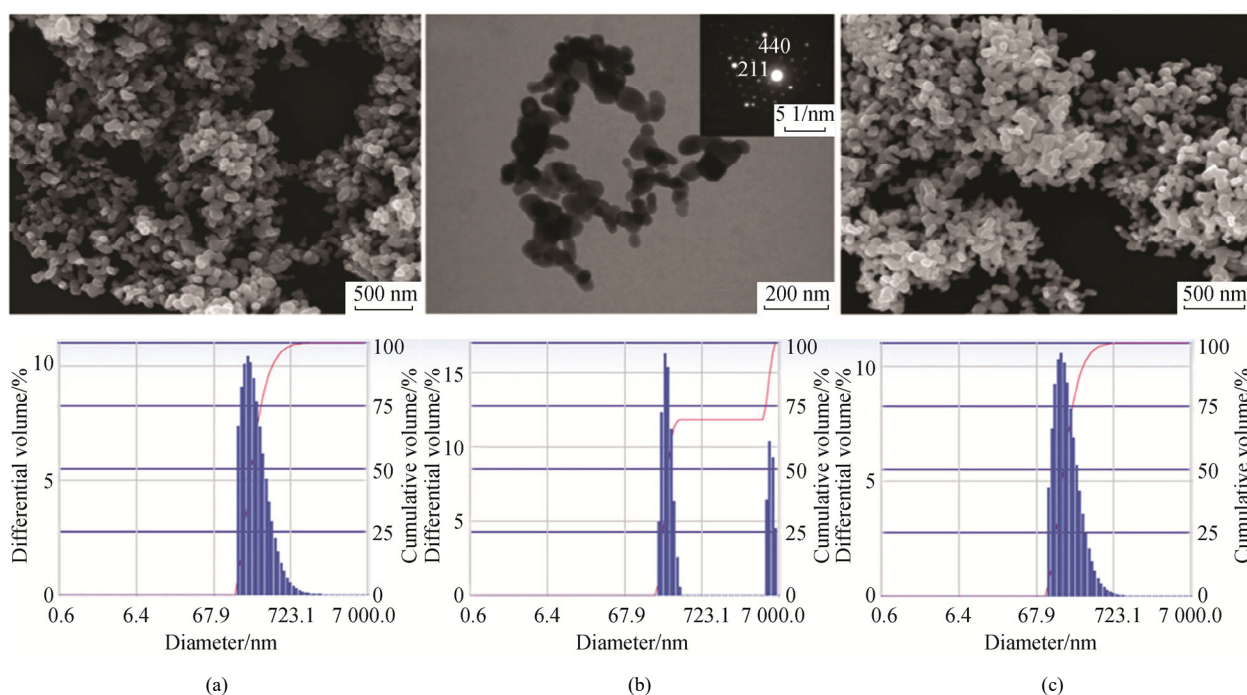


图 8 $x=0.15$ (a)、0.35 (b) 和 0.55 (c) 的 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 前驱体形貌及 LDPSA 分析结果^[76]

Fig. 8 Morphology of $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ precursors for $x=0.15$ (a), $x=0.35$ (b), and $x=0.55$ (c), along with LDPSA analysis results^[76]

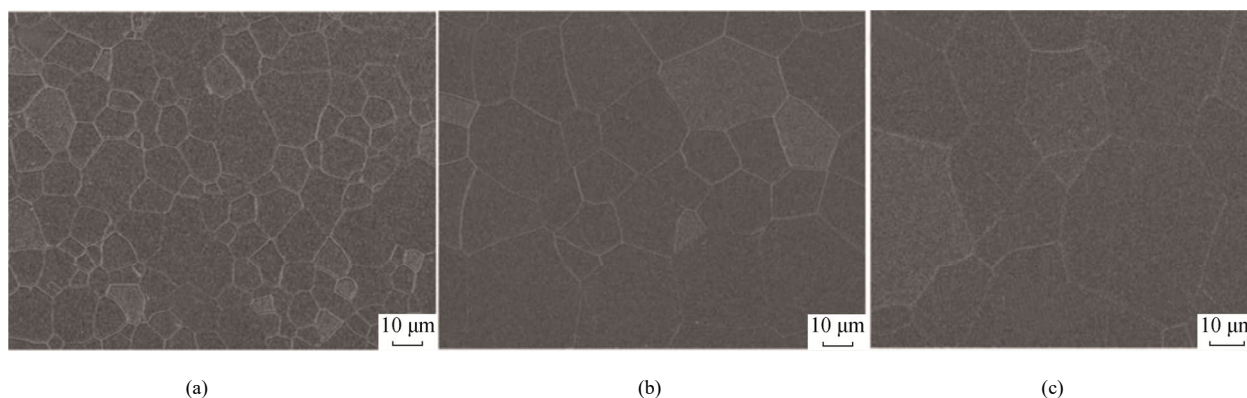


图 9 $x=0.15$ (a)、0.35 (b) 和 0.55 (c) 的 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷抛光面的 FE-SEM 照片^[76]

Fig. 9 FE-SEM image of polished surface of $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ transparent ceramics for $x=0.15$ (a), $x=0.35$ (b), and $x=0.55$ (c)^[76]

较高。此研究证明了使用 LRHs 前驱体制备透明陶瓷具有可行性。稀土元素 Gd 和 Eu 的掺杂提高了透明陶瓷的荧光性能,同时 Gd^{3+} 在 1 000~1 400 °C 范围内促进晶粒长大和陶瓷的致密化。

在另一项研究中,学者就 LRHs 的阴离子交换对粉体及烧结后陶瓷性能的影响进行了对比^[77]。使用低温沉淀法获得 Y/Eu 二元硝酸盐 LRH 前驱体,使用不同浓度的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液构建不同 SO_4^{2-} 与 Ln^{3+} 摩尔分数比的离子交换条件, SO_4^{2-} 取代 NO_3^- 得到硫酸盐型 LRH (LRH- SO_4^{2-})。研究表明阴离子交换程度与环境阴离子浓度呈正比,与此同时,随着 SO_4^{2-} 浓度的增大,层间客体中 SO_4^{2-} 与层板中的水和羟基形成氢键^[22],使得层间距减小,LRH 晶格常数 c 逐渐减小。如图 10 所示,离子交换后 LRH- SO_4^{2-} 显微形貌并无明显改变,呈现出 LRH 典型的厚度均匀的纳米片形状。 SO_4^{2-} 在约 700~1 000 °C 范围内与基体作用产生 $Ln_2O_2SO_4$ 改变了 LRH 原有的热分解路径,抑制了表面扩散和晶粒间的烧结,使得 LRH 在热分解后形成分散良好的细小颗粒。相比之下,

直接煅烧 LRH 得到的颗粒硬团聚明显^[78]。图 11 为通过上述前驱体粉末制备的透明陶瓷的显微形貌,1 700 °C 真空烧结后的透明陶瓷相对密度约为 100%,在相同烧结温度下,通过阴离子交换后的 LRH 前驱体制得的透明陶瓷缺陷更少、晶粒更大、透明度更高。

Lu 等^[79-80]还通过相同的 LRH 前驱体离子交换、煅烧、烧结的方式制备了 $(Y_{0.98-x}Tb_{0.02}Eu_x)_2O_3$ 及 $[(Y_{1-x}Gd_x)_{0.99}Dy_{0.01}]_2O_3$ ($x=0\sim0.04$) 等一系列透明陶瓷材料。针对 LRH 的低温合成、结构表征、物相及颗粒形貌演化规律、光学性能及光功能材料的开发等进行了深入研究。相较于传统制备工艺,使用 LRHs 作为前驱体制备透明陶瓷的方法能够在有效减少杂质污染的情况下获得更为均一稳定的陶瓷颗粒,在降低制备难度的基础上更通过稀土元素的有效掺杂实现了透明陶瓷功能的多样性。

3.3 基于 LRHs 的陶瓷薄膜制备技术

LRHs 具有独特的层状结构和稀土离子产生的化学特性,可以利用其层间化学反应特性和可剥离

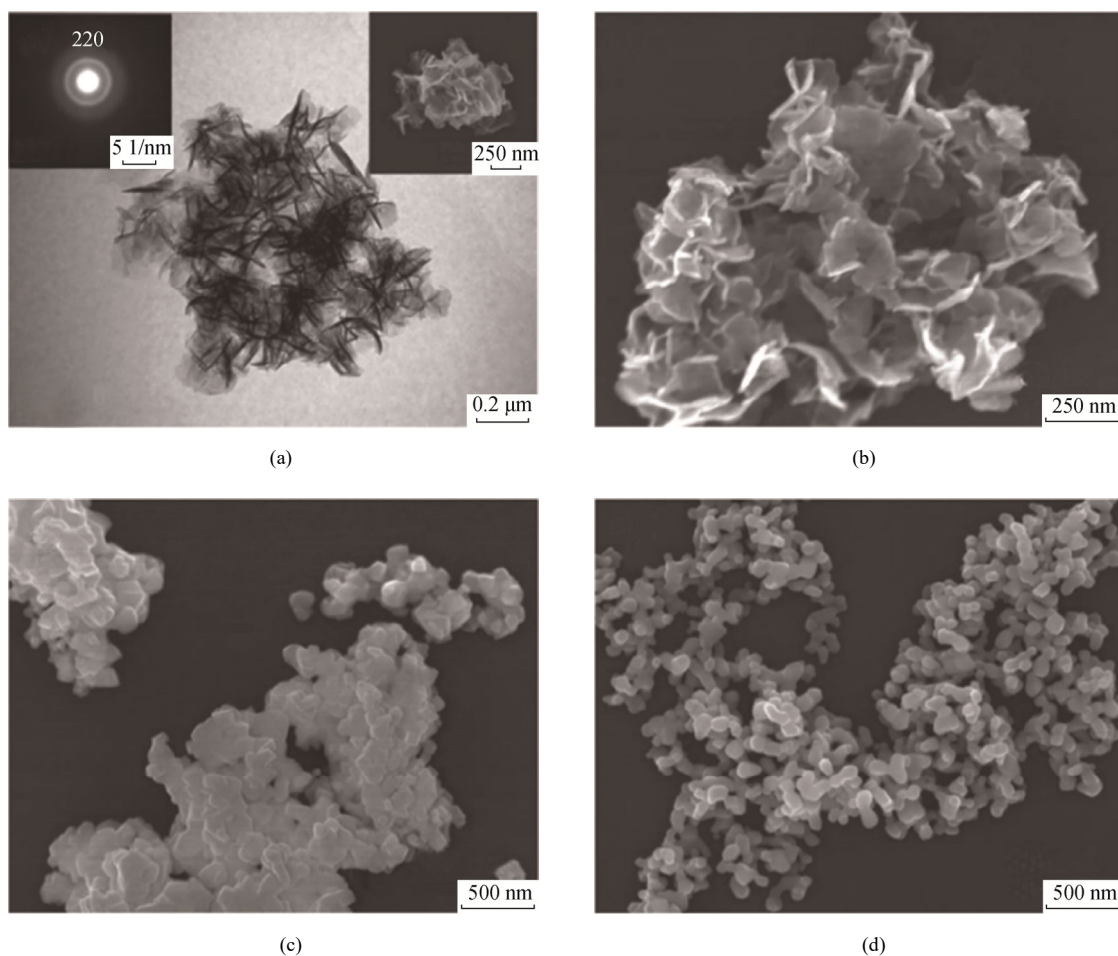


图 10 (a) LRH 及(b) LRH- SO_4^{2-} 粉末; 煅烧(c) LRH 及(d) LRH- SO_4^{2-} 后制备的氧化物粉末^[77]

Fig. 10 (a) LRH and (b) LRH- SO_4^{2-} Powders; Oxide powders prepared after calcination of (c) LRH and (d) LRH- SO_4^{2-} ^[77]

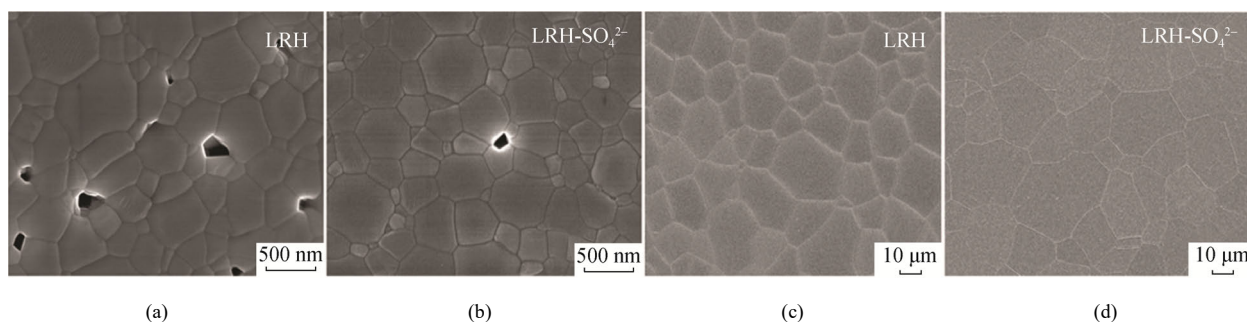


图 11 在(a,b) 1400 °C和(c,d) 1700 °C条件下通过 LRH 及 LRH-SO₄²⁻制备的(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ 的 FE-SEM 照片^[77]
 Fig. 11 FE-SEM images of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ prepared via LRH and LRH-SO₄²⁻ at (a,b) 1400 °C and (c,d) 1700 °C^[77]

性获得掺杂的稀土纳米片，纳米片不仅能最大限度展示层板物质固有物化特性，还因其显著的二维形貌特征，可成为光功能薄膜的理想构筑单元。

近年来，Liu 等^[81]利用水热法制备了 Tb³⁺掺杂的 LGdH，后通过层间阴离子置换形成无机-有机复合材料，该研究发现掺杂的 Gd³⁺与作为敏化剂的层间有机物产生协同作用，使得此 LGdH 实现了高发光强度和高效发光效率，在紫外灯照射下，绿色荧光明显。同年，Shen 等^[82]制备了 LGdH，使用有 Tb³⁺、Eu³⁺的有机配合物进行层间阴离子交换，通过控制 Tb³⁺/Eu³⁺的比例实现了可控的多色发光，同时系统地阐述了层间有机物中 Tb³⁺、Eu³⁺与 Gd³⁺之间的能量传递关系。Chu 等^[83]将 2 种有机敏化剂通过取代 NO₃⁻的方式插入 LEuH 层间，并研究了此柱撑体的荧光性能，阐述了敏化剂客体的结构和掺入量等因素对此类无机-有机复合材料发光性能的影响。

1995 年，Osada 等^[7]就在其研究中提出，将层状氧化物前驱体分层可形成各种基于过渡金属氧化物的纳米片，独特的结构和过渡金属离子的功能使其用于设计纳米结构薄膜，应用于光催化、光致发

光等领域。2010 年，Byeon 等^[84]将层状氢氧化钪置于甲酰胺环境下，剥离出带正电的纳米片，并涂附在石英玻璃基底制备出了高度透明且发光 Eu³⁺掺杂的 Gd₂O₃ 薄膜。后又采用层层自组装(LBL)技术成功制备了集抗反射和防雾 2 项功能于一体的透明功能薄膜^[85]。2011 年，Zhu 等^[21]以四丁基氢氧化铵为沉淀剂，通过低温水热法直接合成了厚度 4 nm 的 LRH 纳米片，并成功制备了具有高度[111]取向性和优异光学性能的(Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ 薄膜。

本课题组 Zhu 等^[86]针对光功能稀土铝酸盐透明陶瓷开发出了 1 种基于 LRHs，通过特殊的界面反应及 LRHs 化学特性来制备透明陶瓷荧光薄膜的技术。图 12 展示了使用 LRHs 制备透明陶瓷薄膜的大体流程，首先对 LRHs 粉末进行离子交换及剥离处理，得到分散的纳米片，将剥离的纳米片旋涂于进行过亲水性处理的非晶 Al₂O₃ 基板上，煅烧后得到透明陶瓷薄膜^[87]。根据此技术，使用 Y(NO₃)₃ 及 Eu(NO₃)₃ 作为母盐，氨水作沉淀剂，通过水热法制备 LRH 后在 C₁₂H₂₅SO₄Na(SDS)中进行离子交换，并在甲酰胺中进行剥离，使用所得的 LRH 纳米片可

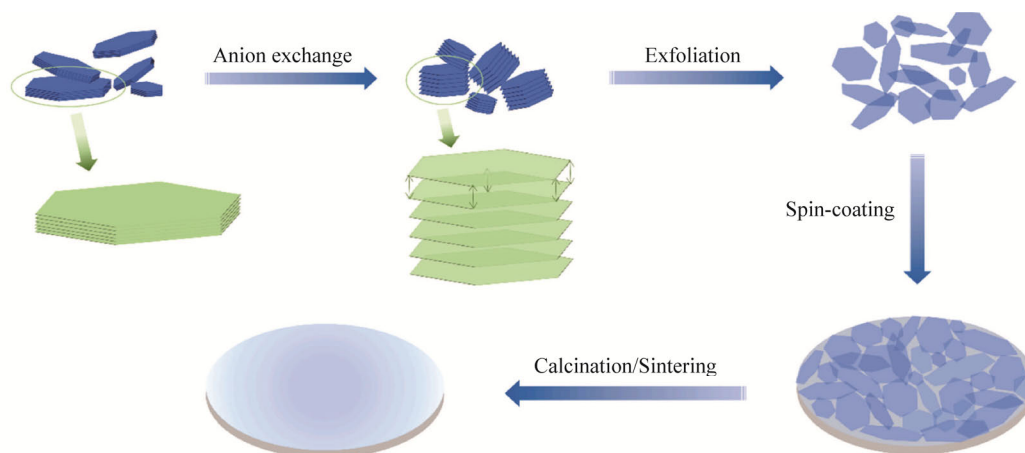


图 12 使用 LRHs 制备透明陶瓷薄膜的流程示意图^[87]

Fig. 12 Process flowchart for transparent ceramic thin film preparation using LRHs^[87]

制备 Eu^{3+} 掺杂的 YAG 透明薄膜。图 13 为不同煅烧温度下制备的薄膜表面形貌, 800 °C 烧结 2 h 的样品表面分布有 LRH 纳米片分解产生的片状颗粒, 并不构成薄膜结构。随着烧结温度的升高, 表面片状颗粒逐渐减少, 形成较为致密的薄膜。温度升高至 1 500 °C, 薄膜晶粒进一步长大, 分布均匀且致密。800 °C 时表面 LRH 纳米片并未与基片发生界面反应, 仅转变为稀土氧化物, 随着温度的升高, 界面反应使得 Al_2O_3 与稀土氧化物逐渐生成 Eu^{3+} 掺杂的 YAG 透明薄膜, 并在 1 500 °C 形成纯相, 界面反应引发的物相演变过程如图 14 所示。通过此工艺制备的 Eu:YAG 薄膜高度透明, 在波长 254 nm 的紫外光激发下出现红色荧光, 且具有良好的发光热稳定性。

Zhu 等^[86] 使用水热反应合成了 $(\text{Y}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.01})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0\sim0.5$) 粉末, 并通过类似的工艺使用 LRH 成功制备了 Ce^{3+} 掺杂的 YAG 透明薄膜。随着 Gd^{3+} 含量的增大, 陶瓷薄膜晶胞逐渐增大, 陶瓷薄膜由致密的一到 2 层晶粒组成,

大部分晶粒尺寸小于 0.5 μm , 薄膜厚度 0.6 μm 左右。制备的透明陶瓷高度透明, 在波长 400~700 nm 范围内透过率约 97%。同时, Gd^{3+} 大大增加了 CE:YAG 陶瓷的荧光发射强度, 制备的 $(\text{Y}_{0.49}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.01})\text{AG}$ 在透过发光二极管芯片蓝光的同时, 有效受激发出 CE:YAG 特有的黄光, 混合形成白光, 此特性使其能够应用于白光二极管领域。此种方式制备的光功能透明陶瓷薄膜无需长时间高温真空烧结, 成本及工艺要求的降低进一步拓宽了其应用场景。

Yao 等^[88] 省略柱撑和剥离步骤, 直接使用 LRHs 前驱体作为稀土源制备出了不同 Mn^{4+} 掺杂的 $\text{GdAlO}_3(\text{GAP})$ 陶瓷薄膜。使用 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 作为母盐, 氨水作为沉淀剂, 通过水热法制备出 LRH, 此方法合成出了高纯度的 Gd/Mn 二元 LRH 固溶体。如图 15 所示, 未掺杂的 LGdH 呈六边形片状颗粒, Mn^{4+} 掺杂后片状颗粒边缘变模糊, 但结构无明显改变, 仍具有适于制作功能薄膜的二维纳米结构。与制备 YAG 薄膜类似, LRH 与基体发生界

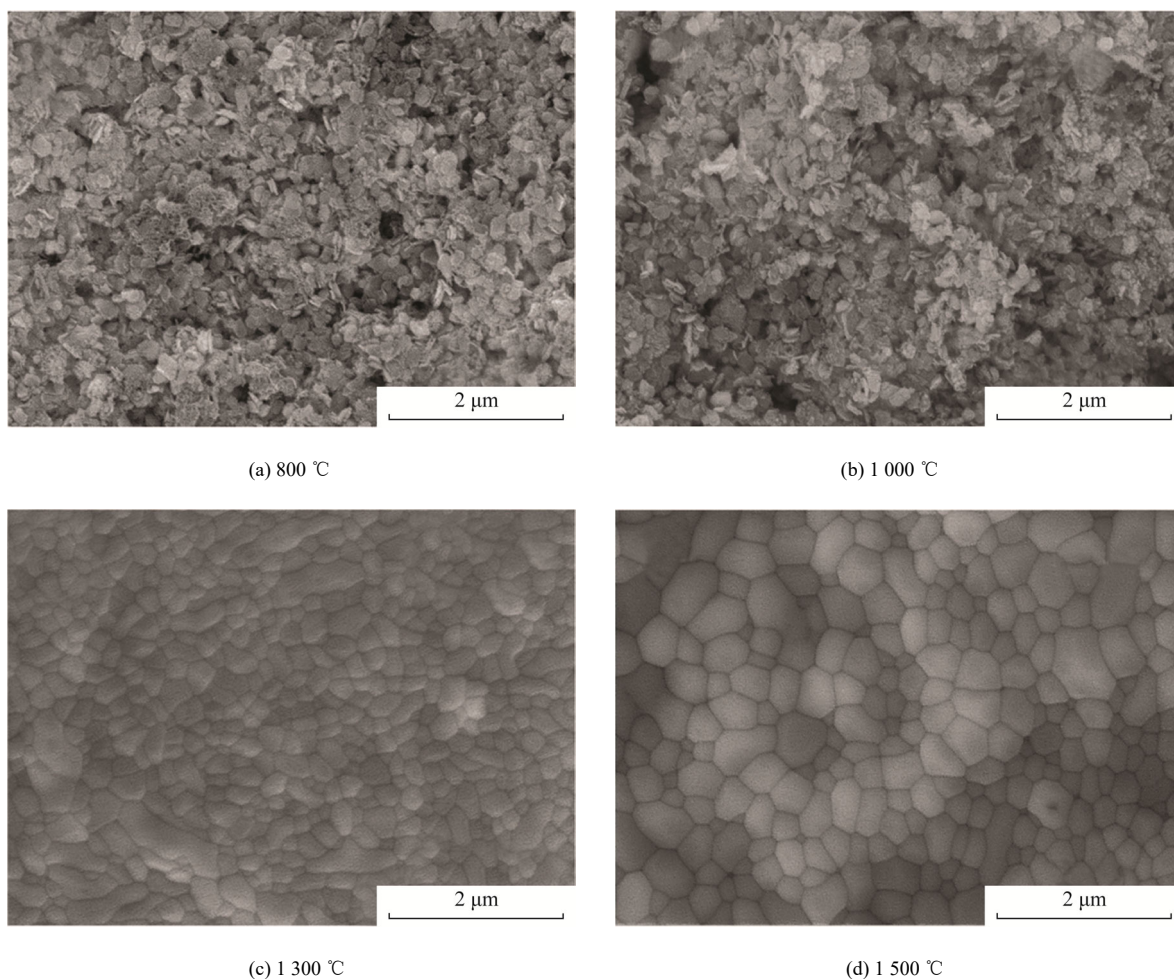
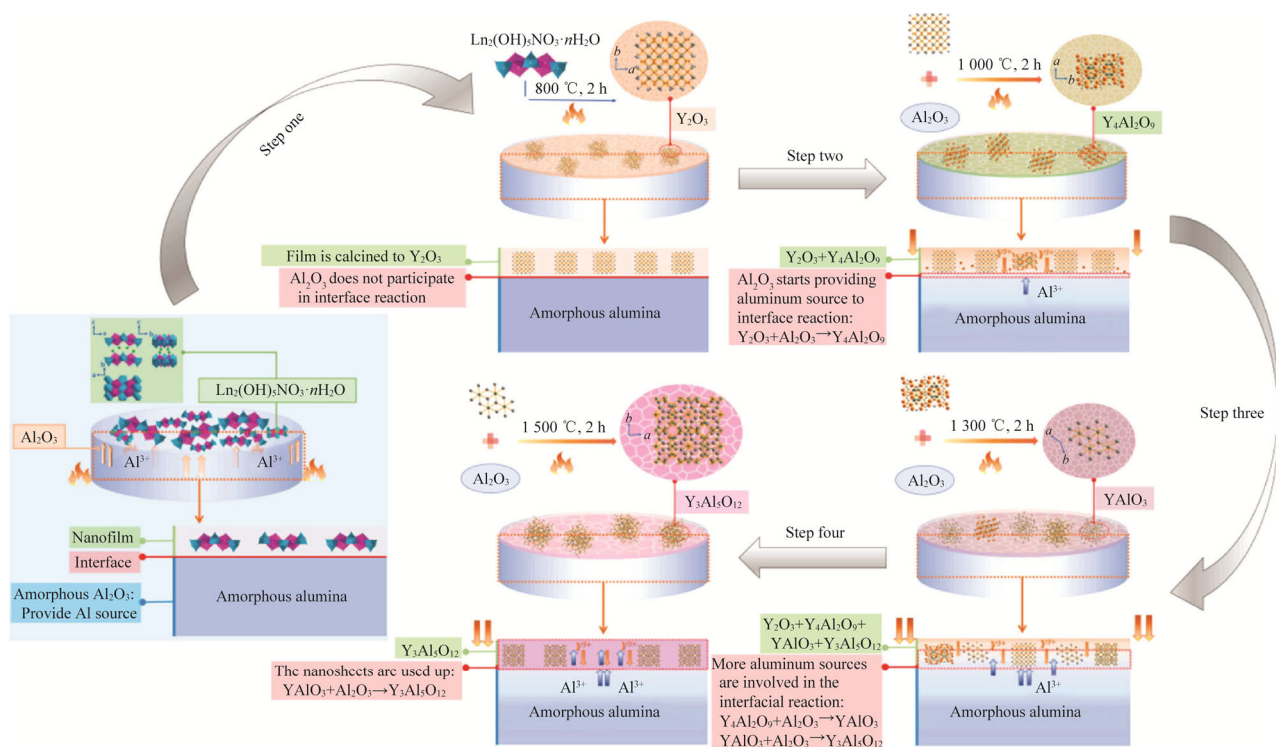
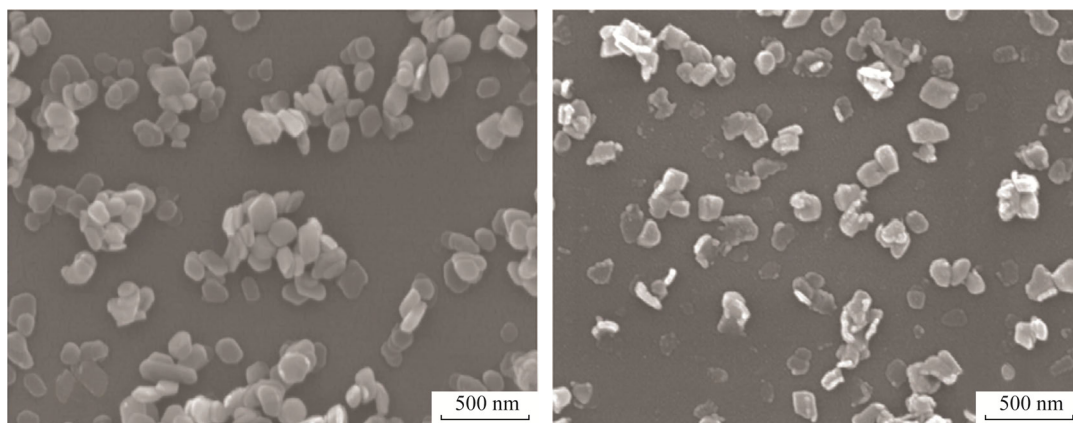


图 13 烧结过程中 Eu:YAG 薄膜形貌的形貌变化^[87]

Fig. 13 Morphology of Eu:YAG thin films during the sintering process^[87]

图 14 使用 LRHs 制备 YAG 陶瓷薄膜过程中物相演变示意图^[87]Fig. 14 Phase evolution during the preparation of YAG ceramic thin films using LRHs^[87]

(a) LRH

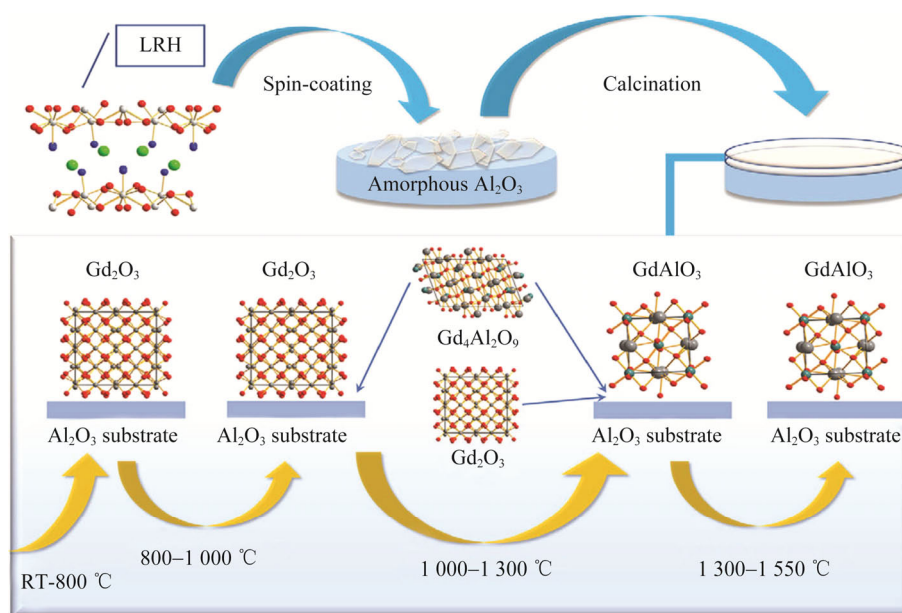
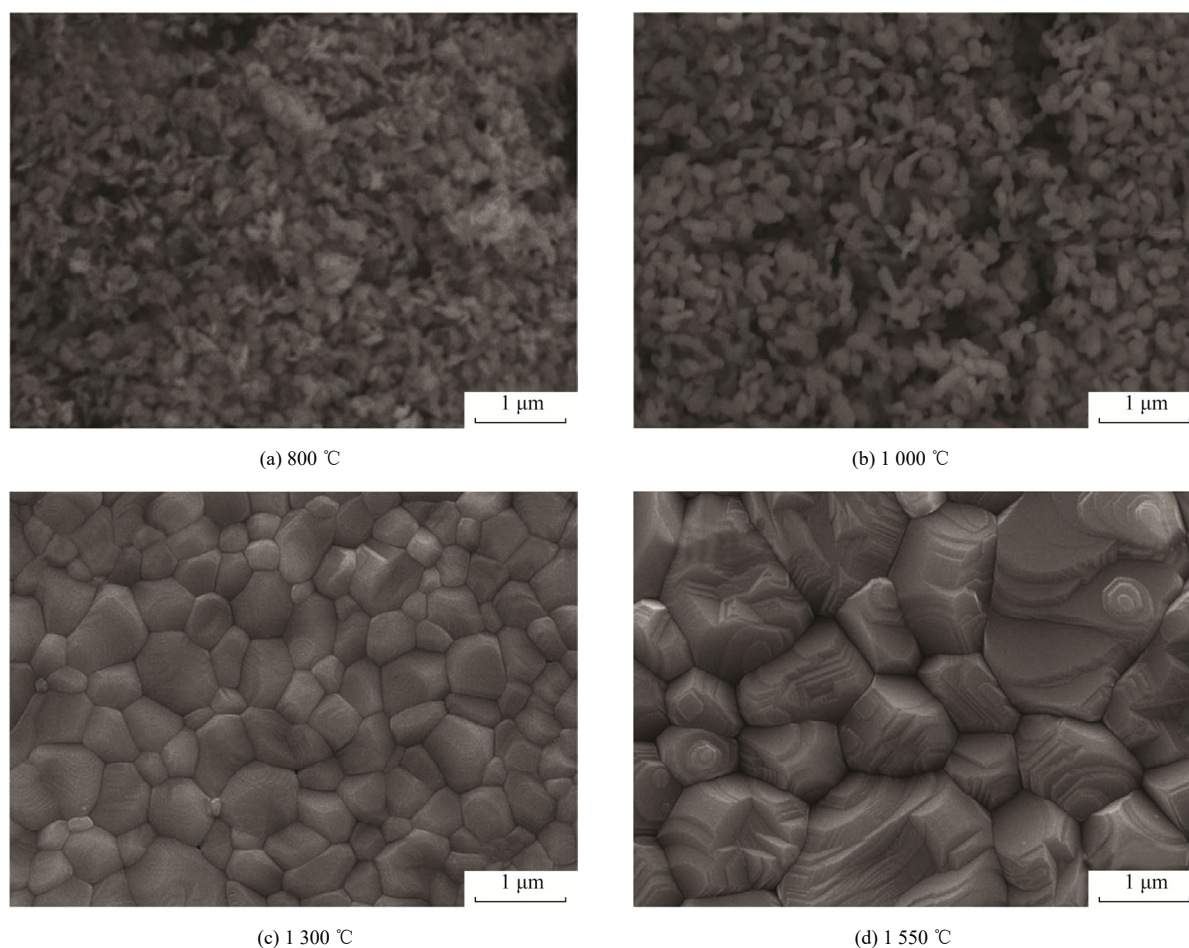
(b) LRH:Mn

图 15 Gd/Mn 二元 LRH 及 LRH:Mn 粉末的 FE-SEM 照片^[88]Fig. 15 FE-SEM Images of Gd/Mn LRH and LRH:Mn Powders^[88]

面反应形成 GAP 的过程随着烧结温度的升高分为不同的阶段。图 16 及图 17 展示了此方法制备 GAP 薄膜过程中的物相及薄膜形貌演变，在无压烧结下，800 °C 时 LRH 几乎不与 Al_2O_3 基体反应，热分解形成立方结构的 Gd_2O_3 ；1 000 °C 时界面反应发生，形成 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 中间相，但界面反应占比较小，主要产物仍为 Gd_2O_3 ；温度升高，界面反应逐渐加强，1 300 °C 以上温度， Al_2O_3 与 Gd_2O_3 及 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 反应生成 GdAlO_3 ，最终生成 GAP 纯相。此过程

中，表面薄膜由 LRH 片状颗粒经过界面反应、晶粒长大等逐渐形成致密的 GAP 陶瓷薄膜，薄膜晶粒大小 1~2 μm ，厚度约 0.7 μm 。制备的 Mn 掺杂 GAP 陶瓷薄膜高度透明，在波长 310 nm 的紫外光激发下呈 Mn^{4+} 的近红外发射，具有较好的发光热稳定性。

此外，Zhu 等^[34]采用水热插层柱撑、在甲酰胺中剥离制备出了二维尺寸超过 60 μm 、厚仅 1.6 nm 的超大单层纳米片。Wu 等^[22]开发了 LRHs 的常压

图 16 使用 LRHs 制备 GAP 陶瓷薄膜过程中物相演变示意图^[88]Fig. 16 Phase evolution during the preparation of GAP ceramic thin films using LRHs^[88]图 17 烧结温度对 Mn^{4+} 掺杂 GAP 陶瓷薄膜形貌的影响^[88]Fig. 17 Morphology of GAP:Mn ceramic films at different sintering temperatures^[88]

低温一步合成技术，能够在不经过柱撑及剥离的条件下一步合成出纯相 LRHs 纳米片并系统性地研究

了各稀土离子对 LRHs 结构特征及荧光性能的影响。这些研究成果都大大提升了 LRHs 在透明陶瓷

薄膜制备中的适用性,拓展了相关光功能陶瓷材料的应用范围。

4 总结与展望

LRHs 是近年来无机层状化合物研究的热点,其在保留无机层状化合物离子交换性、可插层性及可剥离性的基础上,具有稀土离子独特的光、电、磁及催化性能,具有广泛的应用场景。本文主要围绕 LRHs 的研究发展历程,综述其物化特性、可控合成、合成和纳米片剥离,以及现阶段 LRHs 在透明陶瓷及陶瓷薄膜制备中的应用。

使用沉淀法和水热法制备 LRHs 的工艺目前已趋于成熟,但由于不同离子半径稀土元素的物化性质存在巨大差异,目前尚未实现全部稀土元素 LRHs 的合成。通过改变合成温度、pH 值等参数可以有效控制 LRHs 的物相及形貌,以此拓展其应用范围。LRHs 能够通过阴离子交换增大层间距,以此实现二维纳米片的剥离。目前已能有效剥离出最大限度保留层板特性的大尺寸纳米片,但水热条件下的合成与剥离尚无法满足大规模应用的产量需求,低温一步合成 LRHs 纳片可能是未来研究的重点。

LRHs 可作为前驱体制备氧化物陶瓷粉末,以此满足透明陶瓷对烧结粉体的严格要求,独特的层状结构和稀土离子的物化特性使 LRHs 在制备透明陶瓷方面具有很大的应用潜力。与此同时,LRHs 剥离出的纳米片作为光电器件用透明荧光膜的理想构筑单元,在透明陶瓷薄膜制备中的应用得到了广泛的研究,为 LRHs 未来在高性能 LED 及激光照明领域的应用奠定了理论基础。现有研究多聚焦于 LRHs 在光功能材料中的应用,在此基础上,通过进一步开展高效合成及结构设计等的相关研究,有望使 LRHs 在更多领域实现规模化的应用。

参考文献:

- [1] GONELLA F, MAZZOLDI P. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology[M]. Ceram Eng Sci Proceed, 1999.
- [2] BISSESSUR R, HAINES R I, GALLANT D, et al. Inclusion of a cobalt tetraazamacrocyclic into layered molybdenum disulfide[J]. Mater Chem Phys, 2010, 122(2/3): 563–566.
- [3] QUAN L, ZHANG H Y, WEI H J, et al. The electromagnetic absorption of a Na-ethylenediamine graphite intercalation compound[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(14): 16841–16848.
- [4] AUERBACH S M, CARRADO K A, DUTTA P K. Handbook of layered materials[M]. Cachan: CRC Press, 2004: 86.
- [5] HU L F, MA R Z, OZAWA T C, et al. Exfoliation of layered europium hydroxide into unilamellar nanosheets[J]. Chem Asian J, 2010, 5(2): 248–251.
- [6] ZIELKE R C, PINNAVAIA T J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: Binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites[J]. Clays Clay Miner, 1988, 36(5): 403–408.
- [7] OGAWA M, KURODA K. Photofunctions of intercalation compounds[J]. Chem Rev, 1995, 95(2): 399–438.
- [8] NOLAN T, SRINIVASAN K R, FOGLER H S. Dioxon sorption by hydroxy-aluminum-treated clays[J]. Clays Clay Miner, 1989, 37(5): 487–492.
- [9] SHENG G Y, XU S H, BOYD S A. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(5): 1553–1557.
- [10] OGAWA M. Preparation of a cationic azobenzene derivative–montmorillonite intercalation compound and the photochemical behavior[J]. Chem Mater, 1996, 8(7): 1347–1349.
- [11] HASCHKE J M. Preparation, phase equilibria, crystal chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates[J]. Inorg Chem, 1974, 13(8): 1812–1818.
- [12] GÁNDARA F, PERLES J, SNEJKO N, et al. Layered rare-earth hydroxides: A class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(47): 7998–8001.
- [13] MCINTYRE L J, JACKSON L, FOGG A. $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, $\text{Gd}-\text{Lu}$): A novel family of anion exchange intercalation hosts[J]. Chem Mater, 2008, 20: 335–340.
- [14] POUDRET L, PRIOR T J, MCINTYRE L J, et al. Synthesis and crystal structures of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials, $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $\text{Ln}=\text{Y}$, Dy , Er , Yb)[J]. Chem Mater, 2008, 20(24): 7447–7453.
- [15] LEE K, BYEON S. Synthesis and aqueous colloidal solutions of $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Nd}$ and La)[J]. Ber Der Dtschen Chem Gesell, 2009(31): 4727–4732.
- [16] LEE K H, BYEON S H. Extended members of the layered rare-earth hydroxide family, $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Sm}$, Eu , and Gd): Synthesis and anion-exchange behavior[J]. Eur J Inorg Chem, 2009(7): 929–936.
- [17] GENG F X, MATSUSHITA Y, MA R Z, et al. General synthesis and structural evolution of a layered family of $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , and Y)[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(48): 16344–16350.
- [18] GENG F X, MATSUSHITA Y, MA R Z, et al. Synthesis and properties of well-crystallized layered rare-earth hydroxide nitrates from homogeneous precipitation[J]. Inorg Chem, 2009, 48(14): 6724–6730.
- [19] ZHU Q, LI J G, MA R Z, et al. Well-defined crystallites autoclaved from the nitrate/ NH_4OH reaction system as the precursor for $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ red phosphor: Crystallization mechanism, phase and morphology control, and luminescent property[J]. J Solid State Chem, 2012, 192: 229–237.
- [20] ZHU Q, LI J G, ZHI C Y, et al. Layered rare-earth hydroxides (LRHs) of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-1$): Structural variations by Eu^{3+} doping, phase conversion to oxides, and the correlation of photoluminescence behaviors[J]. Chem Mater, 2010, 22(14): 4204–4213.
- [21] ZHU Q G, LI J, ZHI C, et al. Nanometer-thin layered hydroxideplatelets of $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Exfoliation-free synthesis, self-assembly, and the derivation of dense oriented oxide films of high transparency and greatly enhanced luminescence[J]. J Mater Chem, 2011, 21(19): 6903–6908.

- [22] WU X L, LI J G, ZHU Q, et al. One-step freezing temperature crystallization of layered rare-earth hydroxide ($\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nanosheets for a wide spectrum of Ln (Ln=Pr–Er, and Y), anion exchange with fluorine and sulfate, and microscopic coordination probed *via* photoluminescence[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(14): 3428–3437.
- [23] FAN G L, LI F, EVANS D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(20): 7040–7066.
- [24] PAVLOVIC M, ROUSTER P, ONCSIK T, et al. Tuning colloidal stability of layered double hydroxides: From monovalent ions to polyelectrolytes[J]. *ChemPlusChem*, 2017, 82(1): 121–131.
- [25] LIU Z P, MA R Z, OSADA M, et al. Synthesis, anion exchange, and delamination of co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(14): 4872–4880.
- [26] LEE K, LEE B I, BYEON S H. The selective antenna effect of tungstate anions for Tb-doped layered yttrium hydroxynitrate[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(64): 7165–7167.
- [27] SASAKI T, WATANABE M. Osmotic swelling to exfoliation. exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(19): 4682–4689.
- [28] GENG F X, MA R Z, MATSUSHITA Y, et al. Structural study of a series of layered rare-earth hydroxide sulfates[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(14): 6667–6672.
- [29] LIANG J B, MA R Z, GENG F X, et al. ChemInform abstract: $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Pr to Tb; $n \approx 2$): A new family of layered rare-earth hydroxides rigidly pillared by sulfate ions[J]. *ChemInform*, 2011, 42(2): 6001–6007.
- [30] LIANG J B, MA R Z, EBINA Y, et al. New family of lanthanide-based inorganic–organic hybrid frameworks: $\text{Ln}_2(\text{OH})_4[\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm; $n=3, 4$) and their derivatives[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(4): 1755–1761.
- [31] WANG X J, LI J G, ZHU Q, et al. Synthesis, characterization, and photoluminescent properties of $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{SO}_4$ red phosphors with layered hydroxyl sulfate as precursor[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 603: 28–34.
- [32] ZHU Q, LI J G, LI X D, et al. Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of (Y, Eu) $_2\text{O}_3$ red phosphors[J]. *Acta Mater*, 2009, 57(20): 5975–5985.
- [33] FERRU G, REINHART B, BERA M K, et al. The lanthanide contraction beyond coordination chemistry[J]. *Chemistry*, 2016, 22(20): 6899–6904.
- [34] ZHU Q, LI J G, LI X D, et al. 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[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2013, 15(1): 014203.
- [35] ALBERTI G, DIONIGI C, GIONTELLA E, et al. Formation of colloidal dispersions of layered γ -zirconium phosphate in water/acetone mixtures[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 188(1): 27–31.
- [36] DOMEN K, EBINA Y, IKEDA S, et al. Layered niobium oxides pillaring and exfoliation[J]. *Catal Today*, 1996, 28(1–2): 167–174.
- [37] IKESUE A. Polycrystalline Nd: YAG ceramics lasers[J]. *Opt Mater*, 2002, 19(1): 183–187.
- [38] IKESUE A, FURUSATO I, KAMATA K. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(1): 225–228.
- [39] LI J G, IKEGAMI T, LEE J H, et al. Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 83(4): 961–963.
- [40] TACHIWAKI T, YOSHINAKA M, HIROTA K, et al. Novel synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics[J]. *Solid State Commun*, 2001, 119(10/11): 603–606.
- [41] MAZDIYASNI K S, LYNCH C T, SMITH J S. Cubic phase stabilization of translucent yttria–zirconia at very low temperatures[J]. *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(10): 532–537.
- [42] ZHU L L, PARK Y J, GAN L, et al. Enhancement of the thermal shock resistance of transparent Y_2O_3 ceramics by reducing the content of sintering additive[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(14): 17522–17525.
- [43] GE L, LI J, ZHOU Z W, et al. Nd:YAG transparent ceramics fabricated by direct cold isostatic pressing and vacuum sintering[J]. *Opt Mater*, 2015, 50: 25–31.
- [44] CHENG J P, AGRAWAL D, ZHANG Y J, et al. Microwave reactive sintering to fully transparent aluminum oxynitride (ALON) ceramics[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20(1): 77–79.
- [45] WU Y J, KIMURA R, UEKAWA N, et al. Spark plasma sintering of transparent PbZrO_3 – PbTiO_3 – $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(Part 2, No. 2B): L219–L221.
- [46] KAMIMURA T, KAWAGUCHI Y, ARII T, et al. Investigation of bulk laser damage in transparent YAG ceramics controlled with microstructural refinement[C]//Boulder Damage Symposium XL Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers. Proc SPIE 7132, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2008, Boulder, Colorado, USA. 2008, 7132: 362–366.
- [47] HATCH S E, PARSONS W F, WEAGLEY R J. Hot-pressed polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 5(8): 153–154.
- [48] GRESKOVICH C, CHERNOCH J P. Polycrystalline ceramic lasers[J]. *J Appl Phys*, 1973, 44(10): 4599–4606.
- [49] GRESKOVICH C, CHERNOCH J P. Improved polycrystalline ceramic lasers[J]. *J Appl Phys*, 1974, 45(10): 4495–4502.
- [50] DE G, VAN DIJK H J A. Translucent $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19(12): 1669–1674.
- [51] SEKITA M, HANEDA H, YANAGITANI T, et al. Induced emission cross section of Nd:Y $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1990, 67: 453–458.
- [52] SEKITA M, HANEDA H, SHIRASAKI S, et al. Optical spectra of undoped and rare-earth-(=Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Appl Phys*, 1991, 69(6): 3709–3718.
- [53] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1033–1040.
- [54] XU X J, SUN X D, LIU H, et al. Synthesis of monodispersed spherical yttrium aluminum garnet (YAG) powders by a homogeneous

- precipitation method[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(12): 3821–3826.
- [55] ZHANG W X, PAN Y B, ZHOU J, et al. Diode-pumped Tm: YAG ceramic laser[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(10): 2434–2437.
- [56] WU Y S, LI J A, PAN Y B, et al. Diode-pumped Yb:YAG ceramic laser[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(10): 3334–3337.
- [57] LI J, WU Y S, PAN Y B, et al. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics[J]. Opt Mater, 2008, 31(1): 6–17.
- [58] ZHANG W X, ZHOU J, LIU W B, et al. Fabrication, properties and laser performance of Ho:YAG transparent ceramic[J]. J Alloys Compd, 2010, 506(2): 745–748.
- [59] LI J, CHEN F, LIU W B, et al. Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(11): 2971–2979.
- [60] ZHANG L X, LI X Y, HU D J, et al. Fine-grained $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics prepared by co-precipitation synthesis and two-step sintering[J]. Magnetochemistry, 2023, 9(2): 47–60.
- [61] HUANG X Y, LIU Y M, LIU Y, et al. Fabrication and characterizations of Yb:YAG transparent ceramics using alcohol-water co-precipitation method[J]. J Inorg Mater, 2021, 36(2): 217–224.
- [62] ZHOU J, LIU Q, FENG W, et al. Upconversion luminescent materials: Advances and applications[J]. Chem Rev, 2015, 115(1): 395–465.
- [63] SUYVER J F, AEBISCHER A, BINER D, et al. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion[J]. Opt Mater, 2005, 27(6): 1111–1130.
- [64] BLASSE G, BRIL A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: Yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Ce}^{3+}$ [J]. Appl Phys Lett, 1967, 11(2): 53–55.
- [65] KOCH A, PEYRIN F, HEURTIER P, et al. X-ray camera for computed microtomography of biological samples with micrometer resolution using $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ scintillators[C]//Medical Imaging '99. Proc SPIE 3659, Medical Imaging 1999: Physics of Medical Imaging, San Diego, CA, USA. 1999, 3659: 170–179.
- [66] ZHU Q Q, HAO L Y, XU X, et al. A novel solid-state synthesis of long afterglow, Si–N co-doped, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ phosphor[J]. J Lumin, 2016, 172: 270–274.
- [67] IKESUE A. Ce:YAG ceramic scintillator for electron beam detector[J]. J Ceram Soc Jpn, 2000, 108: 1020–1023.
- [68] SUN B H, ZHANG L, ZHOU T Y, et al. Protected-annealing regulated defects to improve optical properties and luminescence performance of Ce:YAG transparent ceramics for white LEDs[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(14): 4057–4065.
- [69] RAVICHANDRAN D, ROY R, CHAKHOVSKOI A G, et al. Fabrication of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}$ thin films and powders for field emission display applications[J]. J Lumin, 1997, 71(4): 291–297.
- [70] KRNER J, JAMBUNATHAN V, YUE F X, et al. Diode-pumped, electro-optically Q-switched, cryogenic Tm:YAG laser operating at $1.88\text{ }\mu\text{m}$ [J]. High Power Laser Sci Eng, 2021, 9(1): 107–112.
- [71] GONG H A, TANG D Y, HUANG H, et al. Agglomeration control of Nd:YAG nanoparticles *via* freeze drying for transparent Nd:YAG ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(4): 812–817.
- [72] TSUNEKANE M, TAIRA T. High-power operation of diode edge-pumped, composite all-ceramic $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ microchip laser[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(12): 121101.
- [73] CHO G, KIM Y K, CHO S H, et al. Synthesis and Characterization of Doped Ceramic Scintillators Based on $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_3/\text{[C]}/$ IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. Fajardo, PR, USA. IEEE, 2006: 1314–1317.
- [74] KIM Y K, KIM H K, KIM D K, et al. Synthesis of Eu-doped $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_3$ transparent optical ceramic scintillator[J]. J Mater Res, 2004, 19(2): 413–416.
- [75] LI X D, SUN X D, LI J G, et al. Characterization of high-gadolinium $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{1.34}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$ powder and fabrication of transparent ceramic scintillator using pressureless sintering[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2010, 7(s1): 144–150.
- [76] LU B, LI J G, SUZUKI T S, et al. Effects of Gd substitution on sintering and optical properties of highly transparent $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2480–2487.
- [77] LU B, LI J G, SUZUKI T S, et al. Controlled synthesis of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to highly transparent $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98: 1413–1422.
- [78] LIU W G, WU X L, ZHU Q, et al. The effects of sulfate anion exchange on structural feature and thermal behavior of $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ layered hydroxide nanosheets[J]. Key Eng Mater, 2015, 633: 204–209.
- [79] LU B, LI J G, SUN X, et al. Fabrication and characterization of transparent $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ceramics with color-tailorable emission[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(12): 3877–3883.
- [80] LU B, SUN Z G, WANG X Y, et al. Photoluminescent and scintillant properties of highly transparent $[(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.99}\text{Dy}_{0.01}]_2\text{O}_3$ ($x=0$ and 0.4) ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(8): 4773–4780.
- [81] LIU L L, WANG Q, GAO C J, et al. Dramatically enhanced luminescence of layered terbium hydroxides as induced by the synergistic effect of Gd^{3+} and organic sensitizers[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(26): 14511–14520.
- [82] SHEN T T, ZHANG Y, LIU W S, et al. Novel multi-color photoluminescence emission phosphors developed by layered gadolinium hydroxide *via in situ* intercalation with positively charged rare-earth complexes[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(8): 1807–1816.
- [83] CHU N K, SUN Y H, ZHAO Y S, et al. Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property[J]. Dalton Trans, 2012, 41(24): 7409–7414.
- [84] YOON Y S, BYEON S H, LEE I S. Unexplored thermal transformation behavior of two-dimensionally bound gadolinium hydroxide layers: Fabrication of oriented crystalline films of gadolinium oxychloride nanosheets suitable for the multicolor luminescence with color tunability[J]. Adv Mater, 2010, 22(30): 3272–3276.
- [85] LEE B I, LEE E S, BYEON S H. Assembly of layered rare-earth hydroxide nanosheets and SiO_2 nanoparticles to fabricate multifunctional transparent films capable of combinatorial color generation[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(17): 3562–3569.
- [86] ZHU Q, DING S N, XIAHOU J Q, et al. A groundbreaking strategy for fabricating YAG:Ce^{3+} transparent ceramic films *via* sintering of LRH

- nanosheets on a sapphire substrate[J]. Chem Commun, 2020, 56(84): 12761–12764.
- [87] YAO J, ZHU Q, LI J G. Garnet transparent ceramic film of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ fabricated through an interface reaction of layered rare-earth hydroxide nanosheets on amorphous alumina[J]. Appl Surf Sci, 2022, 579: 152226.
- [88] YAO J, CHEN L, ZHU Q, et al. Pressureless sintering of LRH nanoplates on amorphous alumina for near-infrared GAP: Mn^{4+} transparent ceramic film[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(3): 1870–1880.

Research Progress on Preparation of Transparent Ceramics Based on Layered Rare-Earth Hydroxides

GUO Hao¹, ZHANG Tao¹, ZHU Qi^{1,2}

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Extended Abstract

Layered rare-earth hydroxides (LRHs) exhibit some characteristics of inorganic layered compounds (*i.e.*, ion exchange, intercalation, and nanosheets exfoliation). LRHs possess the unique optical, electrical, magnetic, and catalytic properties of rare-earth ions. Therefore, LRHs as inorganic layered compounds have a wide range of potential applications and have attracted recent attention. The intercalated anions of LRHs readily exchange with various anions, and subsequently, nanosheets are exfoliated from the host layers. Two-dimensional nanosheets can maximize the physicochemical properties of the host layers under specific conditions. Under specific conditions, two-dimensional nanosheets can demonstrate the physicochemical properties of the host layers. LRHs nanosheets serve as effective building blocks for constructing novel functional materials.

This review represented recent research progress on the LRHs, mainly on the structure characteristics, controllable synthesis methods, and nanosheet exfoliation. This review also highlighted the existing applications of LRHs in transparent ceramics and thin film fabrication. The structural and physicochemical properties of functional ceramics prepared using LRHs were summarized, and some insights into future research directions for efficient LRH synthesis and structural design were given, providing a reference for the potential applications of LRHs in various fields.

LRHs are a novel class of anionic layered compounds, which can be synthesized *via* homogeneous precipitation and hydrothermal reaction as the most commonly used and effective synthesis techniques. A variety of LRHs pure phases are synthesized *via* precipitation. The hydrothermal method offers some advantages like high product purity, crystallinity, and minimal contamination. LRHs with different phases and morphologies can be prepared *via* controlling the hydrothermal synthesis conditions. A one-step synthesis technique for ultrathin LRHs nanosheets is developed by controlling the synthesis temperature.

LRHs combine the characteristics of inorganic layered materials and rare-earth ions. The properties of ion exchange and nanosheet exfoliation in LRHs are consistently under scrutiny. NO_3^- ions in nitrate-type LRHs can exchange with F^- and SO_4^{2-} ions at room temperature. LRHs with an increased interlayer spacing due to ion exchange can be delaminated into two-dimensional nanosheets in aqueous or organic solutions. The use of NH_4NO_3 as a mineralizer expands the range of conditions for synthesizing LRHs, and also generates the larger-sized grains.

The powder preparation process in ceramic manufacturing has a significant impact on the optical properties of transparent ceramics. LRHs prepared by wet-chemical methods can serve as precursors for oxide ceramic powders used in sintering and transparent ceramic production. LRHs are prepared by a one-step method at low temperatures and subsequently by ion exchange and calcination to produce oxide powders, which are more favorable for transparent ceramic production. The resulting transparent ceramics exhibit a fewer defects and a higher transparency. Compared to conventional manufacturing processes, the method of producing transparent ceramics through LRHs allows the acquisition of more uniform and stable ceramic particles, while effectively reducing impurity contamination. Moreover, it enhances the diversity of transparent ceramics functionality *via* the effective doping of rare-earth elements, thus simplifying the preparation process.

A technology for preparing transparent ceramic fluorescent films is developed based on LRHs *via* utilizing their chemical properties and special interfacial reactions. LRHs undergo ion exchange and exfoliation treatment to obtain the dispersed nanosheets. The exfoliated nanosheets are firstly coated onto a hydrophilically treated substrate and then sintered to prepare a transparent ceramic film. This process can produce a variety of rare-earth-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and GdAlO_3 films, exhibiting superior fluorescence properties and thermal stability of luminescence.

Summary and prospects LRHs can be synthesized *via* precipitation and hydrothermal methods. However, the synthesis of doped LRHs for a few rare-earth elements remains elusive due to significant variations in the physicochemical properties of different

rare-earth elements (*i.e.*, primarily stemming from their distinct ionic radii). It is possible to effectively control the phase and morphology of LRHs *via* adjusting the synthesis parameters such as temperature and pH value, thereby expanding their application range. LRHs can increase interlayer spacing through anion exchange, allowing for the exfoliation of nanosheets. It is possible to effectively exfoliate large-sized nanosheets that retain the characteristics of host layer. However, the synthesis and exfoliation under hydrothermal conditions may not meet the production requirements for large-scale applications. Therefore, low-temperature, one-step synthesis of LRHs nanosheets could be a future research aspect.

LRHs can be used as precursors to prepare oxide ceramic powders, meeting the strict requirements of transparent ceramics for sintering powders. The unique layered structure and physicochemical properties of rare-earth ions make LRHs highly promising for transparent ceramic production. Meanwhile, the nanosheets exfoliated from LRHs as ideal building units for transparent fluorescent films used in optoelectronic devices have attracted much attention in transparent ceramic film preparation. This can have a theoretical foundation for the future application of LRHs in the field of high-performance LEDs and laser lighting. The existing research primarily focuses on the application of LRHs in photonic materials. A further research on efficient synthesis and structural design can have a promising potential to enable the widespread application of LRHs in various fields.

Keywords rare-earth layered hydroxides; nanosheets exfoliation; transparent ceramics; transparent ceramic film