

YAlO₃:Eu³⁺ 发光纳米纤维的制备与表征

秦 菲 王进贤 董相廷 于文生 刘桂霞

(长春理工大学应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要 采用静电纺丝技术制备了聚乙烯吡咯烷酮 PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维, 将其进行热处理, 得到了 YAlO₃:Eu³⁺ 发光纳米纤维。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、荧光光谱等技术对样品进行了表征。PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维经 1200 °C 焙烧 2 h 后, 获得了 YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维, 属于正交晶系, 空间群为 Pnma。用 Shapiro-Wilk 方法检验了纤维直径分布情况, 在 95% 的置信度下, 纤维直径属于正态分布。PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维表面光滑, 纤维分散性较好, 有很好的长径比, 尺寸均一, 平均直径为(152.9±26.0)nm; YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维的平均直径为(106.7±20.2)nm。在 234 nm 的紫外光激发下, YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维的主要发射峰位于 590 nm 和 609 nm 处, 分别属于 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₁ 跃迁和⁵D₀→⁷F₂ 跃迁, Eu³⁺ 掺杂离子浓度对 YAlO₃:Eu³⁺ 发射峰的峰型与位置均没有影响, 当 Eu³⁺ 掺杂离子浓度为 5% 时, YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维发光最强。

关键词 材料; 纳米纤维; 铝酸钇; 静电纺丝

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201239.0606002

Preparation and Characterization of YAlO₃:Eu³⁺ Luminescence Nanofibers

Qin Fei Wang Jinxian Dong Xiangting Yu Wensheng Liu Guixia
(University Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology in Jilin Province,
Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃] composite nanofibers are prepared via electrospinning, and YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers are fabricated by calcination of the prepared composite fibers. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectroscopy. Pure phase YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers are obtained by calcination of the relevant composite fibers at 1200 °C for 2 h and YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers belong to orthorhombic system with space group Pnma. The diameters of fibers analyzed by Shapiro-Wilk method obey normal distribution under the confidence of level 95%. The surfaces of as-prepared composite fibers are smooth with a good aspect ratio, dispersion and uniform size. The diameters of PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃] fibers and YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers are (152.9±26.0)nm and (106.7±20.2)nm, respectively. Fluorescence spectra analysis manifests that YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers emit the predominant emission peaks at 590 nm and 609 nm under the excitation of 234 nm ultraviolet ray, attributed to the transitions of ⁵D₀→⁷F₁ and ⁵D₀→⁷F₂ energy levels of Eu³⁺, respectively. The doping concentrations of Eu³⁺ have no effect on the shape and wavelength of the emission spectra of YAlO₃:Eu³⁺, and the luminescent intensity reaches a maximum at about 5% of Eu³⁺.

Key words materials; nanofibers; yttrium aluminate; electrospinning

OCIS codes 160.4236; 060.2310

收稿日期: 2012-01-03; 收到修改稿日期: 2012-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(50972020, 51072026)、教育部博士点基金(20102216110002、20112216120003)、吉林省科技发展计划重大项目(20070402, 20060504)和教育部科学技术研究重点项目(207026)资助课题。

作者简介: 秦 菲(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事无机纳米材料方面的研究。E-mail: frontier_spirit@163.com

导师简介: 董相廷(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料方面的研究。

E-mail: dongxiangting888@yahoo.com.cn(通信联系人)

1 引言

在过去的几十年,稀土铝酸盐发光材料已引起了人们的广泛重视, $YAlO_3$ 是一种尤为重要的固体激光材料,它的晶体具有双光轴,其自然双折射与热双折射相比占据主导位置,具有优良的光学性能、导热性能和机械性能,化学稳定性好,具有可进行较高浓度掺杂等特点,已成为重要的激光材料^[1-9]。稀土铝酸盐纳米材料是一类有重要应用前景的新材料,近年来已经引起人们的高度关注。目前,已用沉淀法^[10-12]、微乳液法^[13]、水热与溶剂热法^[14]、溶胶-凝胶法^[15]、微波法^[16,17]、超声波法^[18]和前驱体热解法^[19]等方法成功地制备出了多种形貌的稀土铝酸盐纳米材料。静电纺丝技术由于其操作简单、重复性好,近年来被广泛地用来制备无机氧化物纳米纤维^[20-23]、同轴纳米电缆^[24-26]、纳米带^[27-29]等一维纳米材料。本文采用静电纺丝技术制备出聚乙烯吡咯烷酮 PVP/ $[Y(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$ 复合纳米纤维,将其在空气中进行热处理,得到 $YAlO_3 \cdot x\%Eu^{3+}$ ($x=1, 3, 5, 7$) 纳米纤维,采用现代测试方法对其进行了表征,获得了一些有意义的新结果。

2 实验部分

2.1 实验药品

聚乙烯吡咯烷酮 [$PVP, M_r = 90000$, 分析纯 (AR)]; N, N -二甲基甲酰胺 (DMF, AR); 硝酸 (AR); 硝酸铵 (NH_4NO_3 , AR); 硝酸铝 [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, AR]。所用 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 的纯度均为 99.99%。

2.2 实验过程

2.2.1 前驱体溶胶的配制

称取一定量的 Eu_2O_3 和 Y_2O_3 , 其中 Eu^{3+} 与 $(Eu^{3+} + Y^{3+})$ 的物质的量分数分别为 1%、3%、5%、7%, 溶于硝酸中, 蒸发结晶, 得到相应的稀土硝酸盐, 然后称取一定量的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 其中 $(Y^{3+} + Eu^{3+})$ 与 Al^{3+} 的物质的量比为 1:1, 加入到上述稀土硝酸盐中, 将上述盐溶于 DMF, 再加入一定量的聚乙烯吡咯烷酮, 前驱体溶胶中硝酸盐、PVP 和 DMF 的质量分数分别为 10%、13% 和 77%。室温下磁力搅拌 24 h 并静置排出气泡, 即可得到澄清的前驱体溶胶。

2.2.2 PVP/ $[Y(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$

系列复合纤维的制备

静电纺丝技术制备 PVP/ $[Y(NO_3)_3 + Al$

$(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$ 复合纤维过程的装置如图 1 所示, 将适量前驱体溶胶注入带有针头的注射器中 (针头的口径为 0.7 mm), 调整注射器与水平面的倾角为约 20° , 固化距离为 13 cm (注射器针头顶端与收集铁丝网之间的距离), 相对湿度为 50%~70%, 施加 11 kV 的直流电压, 连接好高压直流电源, 在作为负极的铁丝网上就可以收集到 PVP/ $[Y(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$ 复合纤维。

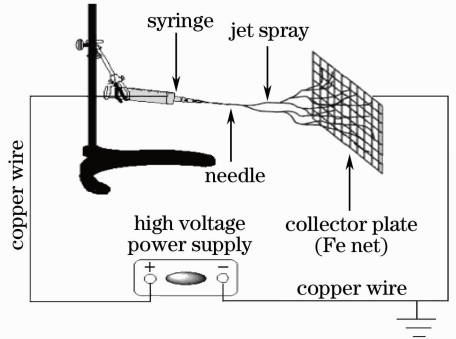


图 1 静电纺丝装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning setup

2.2.3 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米纤维的制备

将得到的复合纤维放到梯度炉中分别在 $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ 、 $1100^\circ C$ 和 $1200^\circ C$ 下焙烧 2 h, 升温速率为 $2^\circ C/min$, 然后以 $2^\circ C/min$ 的降温速率降至 $200^\circ C$, 将收集到的样品放入干燥器中保存, 以备测试。

2.2.4 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米粒子的制备

为了比较 $YAlO_3$ 纳米粒子和纳米纤维的荧光光谱, 按照文献报道的溶胶-凝胶法制备了 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米粒子^[30], 具体方法如下: 计算并称取 Eu_2O_3 和 Y_2O_3 , 其中 Eu^{3+} 与 $(Y^{3+} + Eu^{3+})$ 的物质的量比为 0.05:1, 溶于硝酸中, 蒸发结晶, 得到相应的稀土硝酸盐, 然后称取一定量的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 其中 $(Y^{3+} + Eu^{3+})$ 与 Al^{3+} 的物质的量比为 1:1, 加入到上述稀土硝酸盐中, 将上述盐溶于去离子水中, 然后将配制好的硝酸盐溶液缓慢加入到柠檬酸 (AR) 溶液中, 满足金属离子与柠檬酸的物质的量比为 2:3, 通过 NH_4NO_3 溶液的滴入调节溶液的 pH 值为 3 左右, $80^\circ C$ 下搅拌蒸发至透明凝胶, 将凝胶在 $90^\circ C$ 干燥 24 h, 然后于 $900^\circ C$ 焙烧 10 min, 得到 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米粒子, 将制备的 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米粒子与 $YAlO_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米纤维的荧光光谱进行比较。

2.3 测试方法

采用丹东奥龙射线仪器有限公司生产的 Y-

2000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行结构分析, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 用 Ni 作滤波片, 工作电流为 20 mA, 电压为 30 kV, 扫描速度为 $3.6^\circ/\text{min}$, 步长为 0.03° ; 采用日立公司生产的 S-4200 型扫描电镜 (SEM) 对纳米纤维形貌与直径进行分析; 采用 OXFORD 公司生产的 ISIS-300 型 X 射线能量色散谱 (EDS) 仪进行能谱分析; 采用日立公司生产的 F-7000FL 荧光光谱仪对样品荧光性能进行测试, 测量范围为 200~800 nm, 扫描速率为 1200 nm/min, 电压为 700 V, 步长为 1 nm, 用 Xe 灯作激发源。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 2 (彩图请参见网络电子版) 为 PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] 复合纤维在不同温度下焙烧 2 h 的样品的 X 射线衍射图。从图中可见, 随着焙烧温度的升高, 纤维逐渐由无定形态过渡到晶态。当焙烧温度为 700°C (曲线 a) 时, 仅在 $2\theta=32^\circ$ 左右有一个较宽的衍射峰, 表明原始复合纤维在 700°C 焙烧时样品为无定形; 当焙烧温度为 800°C (曲线 b) 和 900°C (曲线 c) 时, 出现了 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 晶相的几个特征峰, 但是并不能完全与 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 标准卡片的特征峰相吻合, 同时出现了 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的衍射峰, 表明得到了 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的混合物, 但结晶性较差。当焙烧温度为

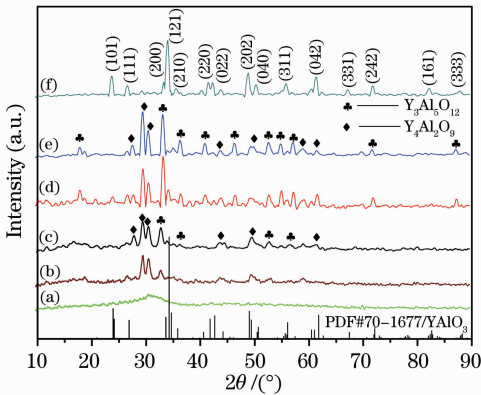


图 2 PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] 复合纤维在不同焙烧温度时样品的 XRD 图。(a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C ; (e) 1100°C ; (f) 1200°C

Fig. 2 XRD patterns of samples obtained by calcining PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] composite fibers at different temperatures. (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C ; (e) 1100°C ; (f) 1200°C

1000°C (曲线 d) 和 1100°C (曲线 e) 时, 出现 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的衍射峰, 且经过比对得知, 所制备的样品的 XRD 峰与 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (PDF # 14-0475) 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF # 72-1853) 标准卡片的晶面间距 d 值和相对强度完全吻合, 表明得到了 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的混合物。在 1200°C (曲线 f) 时, 已形成明显的衍射峰, 其 d 值和相对强度与 YAlO_3 的 PDF 标准卡片 (70-1677) 所列 d 值和相对强度完全吻合, 属于正交晶系, 空间群为 Pnma, 没有出现其他杂相, 说明此时已形成了纯相发育完好的晶态 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维。

通过样品的 XRD 分析得知, 样品经 1200°C 焙烧 2 h 即可生成纯相的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维。图 3 (彩图请参见网络电子版) 为所制备的 PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$] 系列复合纤维在 1200°C 焙烧后样品的 X 射线衍射图。从图中可知, 所制备的 4 种不同浓度 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维在 1200°C 焙烧 2 h 后, 所有晶面的衍射峰已经完全形成, 晶型已经发育完全, 与标准卡片对比, 其 d 值和相对强度与 YAlO_3 的 PDF 标准卡片 (70-1677) 所列 d 值和相对强度吻合, 无其他杂相, 得到纯相的 $\text{YAlO}_3:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 3, 5, 7$) 纳米纤维, 虽然在 YAlO_3 中掺杂了不同浓度的 Eu^{3+} , Eu^{3+} 取代 Y^{3+} 的位置, 但并没有改变基质的晶体结构。

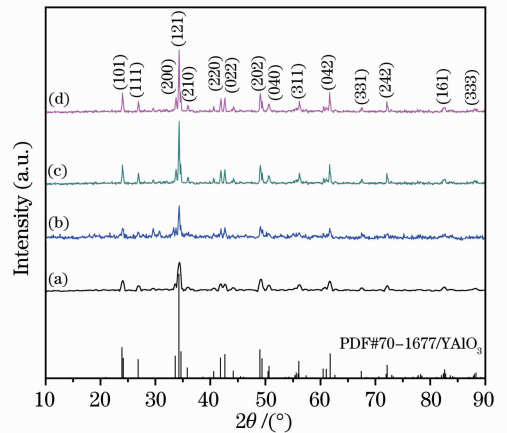


图 3 不同浓度 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的 XRD 图。(a) $\text{YAlO}_3:1\% \text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{YAlO}_3:3\% \text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$; (d) $\text{YAlO}_3:7\% \text{Eu}^{3+}$

Fig. 3 XRD patterns of $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers with different Eu^{3+} doping concentrations. (a) $\text{YAlO}_3:1\% \text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{YAlO}_3:3\% \text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$; (d) $\text{YAlO}_3:7\% \text{Eu}^{3+}$

3.2 扫描电镜分析

图 4 为 PVP/[$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}$

(NO₃)₃]复合纤维和 YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维 (1200 °C)的场发射扫描电镜照片。从图 4(a)和(b)可以看出,纤维分散性较好,有较大的长径比;随着焙烧温度的升高,如图 4(c)和(d)所示,由于纤维中的 DMF 挥发,硝酸盐和聚合物分解氧化挥发,纤维表面变粗糙,直径进一步减少。图 5 为 PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维和 YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维的直径分布直方图,用

Shapiro-Wilk 方法对纳米纤维直径进行正态分布检验,结果显示,在 95%的置信度下,纳米纤维的直径分布均属于正态分布,PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维和 YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维的直径分别为(152.9±26.0)nm 和(106.7±20.2)nm。由此可知,采用静电纺丝技术制备的纳米纤维直径分布较均匀。

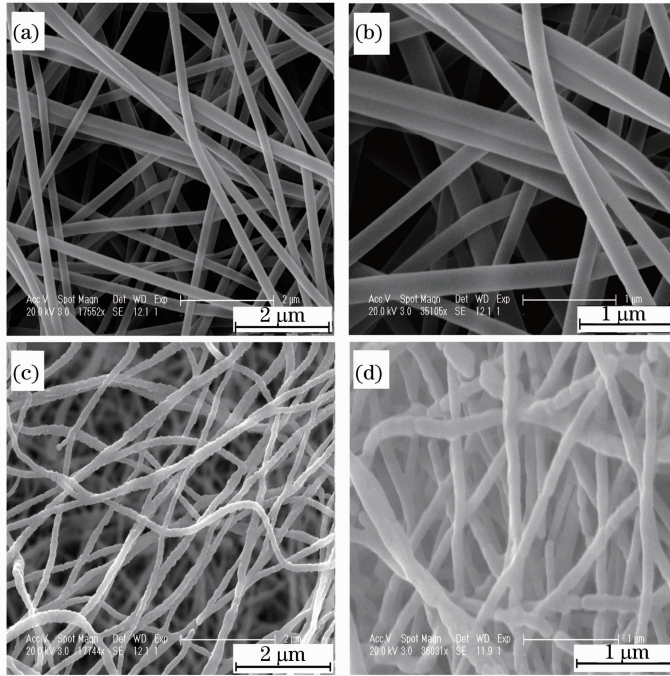


图 4 (a), (b) PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维和(c), (d) YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维的场发射 SEM 照片

Fig. 4 Field emission SEM images of (a), (b) PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃] composite fibers and (c), (d) YAIO₃:5% Eu³⁺ nanofibers

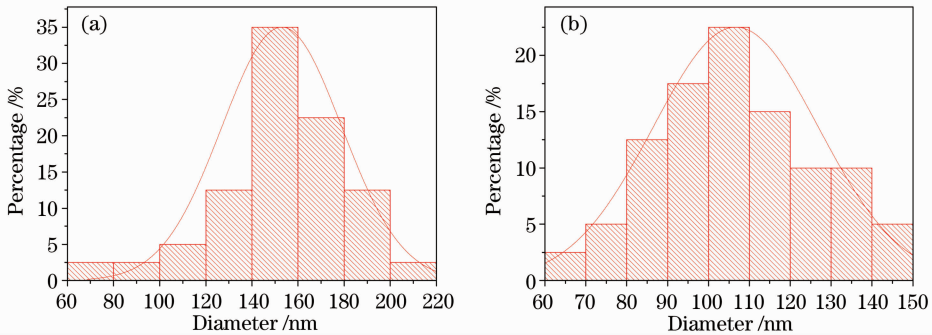


图 5 (a) PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维和(b) YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维的直径分布直方图

Fig. 5 Diameter distribution histograms of (a) VP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃] composite fibers and (b) YAIO₃:5% Eu³⁺ nanofibers

3.3 能量色散谱分析

为了进一步确定生成的纳米纤维的元素组成,对其进行了能量色散谱分析,如图 6 所示,可见 Y、

Eu、Al 和 O 元素的峰(Au 来源于样品表面镀的导电层),表明制备的 YAIO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维由 Y、Eu、Al 和 O 4 种元素组成,得到了纯相的 YAIO₃

:5% Eu^{3+} 纳米纤维。

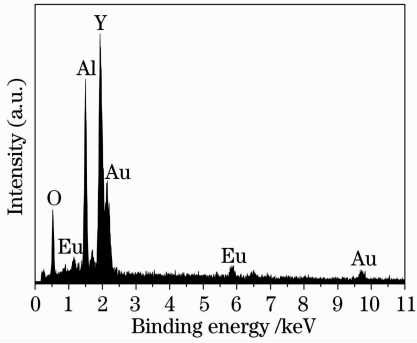


图 6 $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的能量色散谱分析

Fig. 6 EDS spectrum of $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$ nanofibers

3.4 荧光光谱分析

图 7(彩图请参见网络电子版)为掺杂不同 Eu^{3+} 浓度的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的荧光光谱。以 609 nm 为监测波长得到 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱如图 7(a)所示,从图 7(a)中可以观察到激发光谱中最强峰位于 234 nm 处,属 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移带。图 7(b)为以 234 nm 为激发波长得到的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的发射光谱,插图为 $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$ 发射光谱的局部放大图,发射峰位于 585~656 nm 之间,这是 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁产生的。

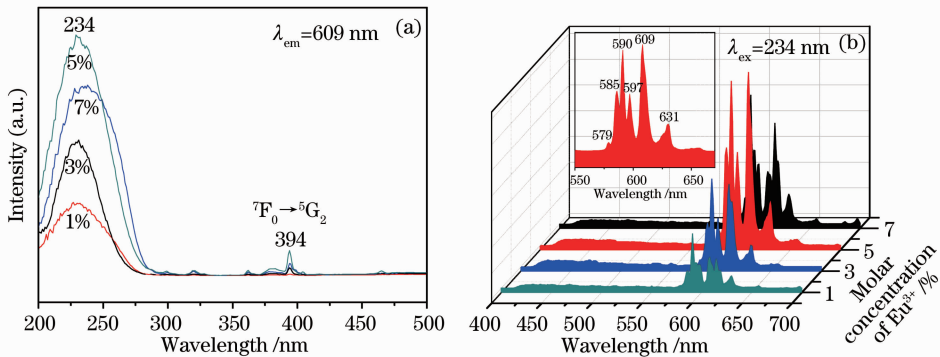


图 7 不同 Eu^{3+} 浓度掺杂的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的(a)激发光谱和(b)发射光谱

Fig. 7 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers with different Eu^{3+} doping concentrations

在以前的文献报道中, $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子曾经被报道,因此,将 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的发光性质与采用溶胶-凝胶法制备的纳米粒子的发光性质进行比较,如图 9 所示(彩图请参见网络电子版)。以 609 nm 为监测波长得到 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维及纳米颗粒的激发光谱如图 9(a)所示,从图 9(a)中可以观察到激发光谱中纳米纤维的光谱强度强于纳米粒子的光谱强度。图 9(b)为以 234 nm 为激发波长得到的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维及纳米颗粒的发射光谱,从图 9(b)可知, $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维与纳米

在发射光谱中位于 609 nm 处最强峰与位于 631 nm 处发射峰同属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,说明 Eu^{3+} 处于非反演中心格位,这是由于在 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 5d 和 5g 组态,以及晶场的不均匀性,使晶体中的宇称选择定则放宽, f-f 禁戒跃迁被部分解禁,发生了产生红光的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁;在 585 nm 处的发射峰是 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁产生的;在 585、590、597 nm 处发射峰属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁,说明 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的对称格位上;位于 579 nm 处的发射峰是 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁产生的。从图中得知,609 nm 处的峰值高于 590 nm 的峰值,说明在 YAlO_3 晶体中大部分 Eu^{3+} 处于非反演对称中心格位上。

从图 7 可知,随着 Eu^{3+} 浓度的增加,纳米纤维的荧光发射光谱峰型不变,从图 7、8 可知, $\text{YAlO}_3:1\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的激发和发射光谱都是最弱的, $\text{YAlO}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$ 激发和发射光谱最强,也就是说当 Eu^{3+} 掺杂浓度小于 5% 时,纳米纤维的发光强度随掺杂浓度的增加而提高,当 Eu^{3+} 掺杂浓度大于 5% 时,纳米纤维的发光强度随掺杂浓度的增加而减弱, Eu^{3+} 浓度为 5% 是一个临界浓度,这个浓度即为荧光猝灭浓度。

粒子的荧光发射光谱峰型相同, $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维的发光强度明显大于纳米粒子的发光强度。因此,制备 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维有一定的实际应用价值。

4 结 论

采用静电纺丝技术制备了 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纤维,经 1200 $^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后,得到正交晶系的 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维;

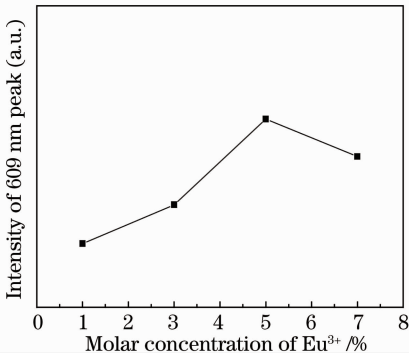


图 8 YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维在 609 nm 处的发光强度与 Eu³⁺ 浓度的关系

Fig. 8 Relationship between the luminescent intensity of 609 nm peak of YAlO₃:Eu³⁺ and Eu³⁺ molar concentration

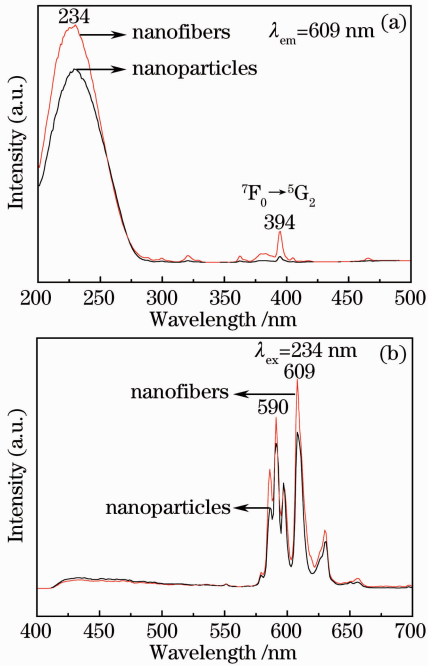


图 9 YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维与纳米粒子的(a)激发光谱和(b)发射光谱

Fig. 9 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of YAlO₃:Eu³⁺ nanofibers and nanoparticles

PVP/[Y(NO₃)₃ + Al(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₃]复合纤维和 YAlO₃:5% Eu³⁺ 纳米纤维的平均直径为 (152.9 ± 26.0) nm 和 (106.7 ± 20.2) nm。用 Shapiro-Wilk 方法检验了纤维直径分布,在 95% 的置信度下,纤维直径属于正态分布;在 234 nm 紫外光激发下, YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维发射主峰位于 609 nm 和 590 nm 处,分别属于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 和 ⁵D₀→⁷F₁ 能级跃迁产生的荧光发射,且 Eu³⁺ 的荧光猝灭浓度为 5%。YAlO₃:Eu³⁺ 纳米纤维的荧

光发射强度明显大于纳米粒子的荧光发射强度。

参 考 文 献

- Wei Lei, Hu Xuehao, Han Long *et al.*. Laser diode-dual-end-pumped Tm:YAP laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(5): 0502005
- 魏 磊, 胡学浩, 韩 隆 等. 激光二极管双端抽运 Tm:YAP 激光器[J]. *中国激光*, 2011, **38**(5): 0502005
- Chen Ming, Shen Hongyuan, Ye Qing *et al.*. The clinical study of treating hemangioma and vascular malformation in the otorhinolaryngological and head neck area by means of 1341 nm Nd:YAP laser irradiation incision[J]. *Chinese J. Ophthalmology and Otorhinolaryngology*, 2002, **2**(6): 352~354
- 陈 明, 沈鸿元, 叶 青 等. 1341 nm Nd:YAP 激光切除头颈部血管瘤和血管畸形的临床研究[J]. *中国眼耳鼻喉科杂志*, 2002, **2**(6): 352~354
- Wang Sha, Chen Jun, Ge Jianhong *et al.*. Cavity dumping of a mode locked Nd:YAP laser working at 1341 nm[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 1925~1928
- 汪 莎, 陈 军, 葛剑虹 等. 工作在 1341 nm 的 LD 纵向抽运腔倒空锁模 Nd:YAP 激光器[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 1925~1928
- Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski *et al.*. Characterization of YAlO₃:Mn²⁺ thermoluminescent detectors [J]. *Radiat. Meas.*, 2010, **45**(3-6): 516~518
- P. Gnutek, C. Rudowicz. Extracting structural information from low symmetry crystal field parameters case study: Er³⁺ and Nd³⁺ ions in YAlO₃[J]. *J. Rare Earth*, 2009, **27**(4): 619~623
- N. L. Ross, J. Zhao, R. J. Angel. High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of YAlO₃ perovskite[J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(4-5): 1276~1284
- Qu Zunshi, Ma Baomin, Liu Jie. Research on pulse laser characteristics for 2 μm Tm:YAP laser based on carbon nanotube absorber[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(11): 1102009
- 曲遵世, 马宝民, 刘 杰. 基于碳纳米管的 Tm:YAP 2 μm 脉冲激光特性实验研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(11): 1102009
- Zhensen Liu, Junfeng Ma, Yong Sun *et al.*. Low-temperature molten salt synthesis of YAlO₃ powders assisted by an electrochemical process [J]. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(6): 2003~2006
- Jianjun Ding, Jun Bao, Song Sun *et al.*. Combinatorial discovery of visible-light driven photocatalysts based on the ABO₃-type (A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, B= Al and Ln) binary oxides[J]. *J. Comb. Chem. Soc.*, 2009, **11**(4): 523~526
- Paola Palmero, Claude Esnouf, Laura Montanaro *et al.*. Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminum oxide materials[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(9): 1565~1573
- Kai Zhang, Hezhou Liu, Yating Wu *et al.*. Co-precipitation synthesis and luminescence behavior of Ce-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor: the effect of precipitant [J]. *J. Alloy Compd.*, 2008, **453**(1-2): 265~270
- Sašo Šturm, Mehmet Ali Gülgün, Gunther Richter *et al.*. The role of Si impurities in the transient dopant segregation and precipitation in yttrium-doped alumina[J]. *Int. J. Mat. Res.*, 2010, **101**(1): 95~101
- J. Chandradass, Ki Hyeon Kim. Reverse micelle-directed synthesis of GdAlO₃ nanopowders[J]. *Mater. Manuf. Process.*, 2010, **25**(12): 1428~1431
- N. N. Khimich, E. N. Poddenezhnyi, A. A. Boiko *et al.*. Synthesis of nanopowders of yttrium aluminum garnet doped by cerium(III)[J]. *Glass Phys. Chem.*, 2009, **35**(5): 504~510
- Kiranmala Laishram, Rekha Mann, Ashok Kumar Satsangi. Nitrate-citrate sol-gel synthesis of phase pure Nd³⁺ doped

- nanocrystalline yttrium aluminum garnet[J]. *Defence Scientific Information*, 2011, **61**(3): 214~218
- 16 Maria Luisa Saladino, Giorgio Nasillo, Delia Chillura Martino *et al.*. Synthesis of Nd:YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation [J]. *J. Alloy Compd.*, 2010, **491**(1-2): 737~741
- 17 Kyeong Youl Jung, Yun Chan Kang. Luminescence comparison of YAG:Ce phosphors prepared by microwave heating and precipitation methods[J]. *Physica B*, 2010, **405**(6): 1615~1618
- 18 Jun Wang, Jia Li, Yingpeng Xie *et al.*. Investigation on solar photocatalytic degradation of various dyes in the presence of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ composite[J]. *J. Environ. Manage.*, 2010, **91**(3): 677~684
- 19 Yuanhua Sang, Hong Liu, Xudong Sun *et al.*. Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method[J]. *J. Alloy Compd.*, 2011, **509**: 2407~2413
- 20 Sanjay Mathur, Hao Shen, Rasa Rapalaviciute *et al.*. Kinetically controlled synthesis of metastable YAlO_3 through molecular level design[J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(21): 3259~3265
- 21 D. Li, Y. Xia. Electrospinning of nanofibers; reinventing the wheel? [J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(14): 1151~1170
- 22 Zhengming Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki *et al.*. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, **63**(15): 2223~2253
- 23 Gao Xubo, Dong Xiangting, Fan Lijia *et al.*. Fabrication and characterization of $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ nanofibers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1517~1522
高续波, 董相廷, 范立佳等. $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ 发光纳米纤维的制备与表征[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1517~1522
- 24 Liang Jianhe, Yang Jinxia, Huang Yingxing *et al.*. Fabrication of TiO_2 nanofibers in a novel solvent system through electrospinning [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68**(17): 1713~1718
梁建鹤, 杨锦霞, 黄应兴等. 在一种新的溶剂体系中通过静电纺丝制备 TiO_2 纳米纤维 [J]. *化学学报*, 2010, **68**(17): 1713~1718
- 25 Hong Youliang, Shang Tiejun, Jin Yuwei *et al.*. Silica @ polymers coaxial nanofibers[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, **26**(5): 985~987
洪友良, 商铁存, 靳玉伟等. 二氧化硅@聚合物同轴纳米纤维 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(5): 985~987
- 26 Zhang Shuanghu, Dong Xiangting, Xu Shuzhi *et al.*. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ submicron-scaled coaxial cables via a static electricity spinning technique[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(23): 2675~2679
张双虎, 董相廷, 徐淑芝等. 静电纺丝技术制备 $\text{TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ 亚微米同轴电缆与表征[J]. *化学学报*, 2007, **65**(23): 2675~2679
- 27 Song Chao, Dong Xiangting, Wang Jinxian *et al.*. Preparation and characterization of $\text{NiO} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ coaxial trilayered nanocables[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, **69**(10): 1186~1190
宋超, 董相廷, 王进贤等. 同轴三层纳米电缆 $\text{NiO} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ 的制备与表征[J]. *化学学报*, 2011, **69**(10): 1186~1190
- 28 Zhiyao Hou, Hongzhou Lian, Milin Zhang *et al.*. Preparation and luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers and nanobelts by electrospinning[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(8): J209~J214
- 29 Liu Ying, Wang Jinxian, Dong Xiangting *et al.*. Fabrication of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ porous luminescent nanobelts via electrospinning[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, **31**(7): 1291~1296
刘莹, 王进贤, 董相廷等. 静电纺丝技术制备 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 多孔发光纳米带 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, **31**(7): 1291~1296
- 30 Wangcong Lü, Xinghua Ma, Han Zhou *et al.*. White up-conversion luminescence in rare-earth-ion-doped YAlO_3 nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(38): 15071~15074