

文章编号: 0253-2239(2010)02-0473-07

# 静电纺丝技术制备 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光纳米纤维与表征

王进贤 车红锐 董相廷\* 刘 莉 刘桂霞

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要** 采用静电纺丝技术制备了  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  复合纳米纤维, 并将其进行热处理, 得到  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维。X 射线衍射分析表明, 复合纤维为无定型,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维属于体心立方晶系, 空间群为  $Ia\bar{3}$ 。扫描电子显微镜(SEM)分析表明, 复合纳米纤维的平均直径约为 200 nm, 经过 800 °C 焙烧后, 获得了直径约 50 nm 的  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维。差热-热重分析表明, 温度高于 600 °C 时, 复合纳米纤维中水份、有机物和硝酸盐分解挥发完毕, 样品不再失重, 总失重率为 71.9%。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明, 复合纳米纤维的红外光谱与纯聚乙烯醇的红外光谱基本一致, 600 °C 以上生成了  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维。荧光光谱分析表明, 在 251 nm 紫外光激发下,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维发射出  $Eu^{3+}$  离子特征的 609 nm 明亮红光。讨论了  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光纳米纤维的形成机理, 该技术可以推广用于制备其他稀土氧化物发光纳米纤维。

**关键词** 光学材料; 纳米纤维; 静电纺丝; 发光;  $Gd_2O_3$ ;  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

中图分类号 O643 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103002.0473

## Fabrication and Characterization of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Luminescent Nanofibres via Electrospinning

Wang Jinxian Che Hongrui Dong Xiangting Liu Li Liu Guixia

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

**Abstract**  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  composite nanofibres were prepared via electrospinning technique.  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers were synthesized by calcination of the as-prepared composite nanofibres. XRD patterns showed that the composite nanofibres were amorphous in structure, and  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers were cubic in structure with space group  $Ia\bar{3}$ . SEM analysis indicated that the average diameter of the composite nanofibres was about 200 nm.  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers of about 50 nm in diameter were acquired when calcination temperature was 800 °C. TG-DTA analysis revealed that the water, organic compounds and nitrate salts in the composite nanofibres were decomposed and volatilized totally, and the weight of the sample kept constant when temperature was above 600 °C. The overall weight loss rate was 71.9%. FTIR analysis manifested that the spectrum of the composite nanofibres was almost the same as that of pure PVA, and  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers were formed above 600 °C. Fluorescence spectral analysis indicated that  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers emitted bright red light of 609 nm in wavelength of  $Eu^{3+}$  ion characteristic emission under the excitation of 251 nm in wavelength of ultraviolet ray. Formation mechanism of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nanofibers was discussed. The technique can be applied to fabrication of other rare-earths composite oxides luminescent nanofibers.

**Key words** optical material; nanofibers; electrostatic spinning; luminescence;  $Gd_2O_3$ ;  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

收稿日期: 2009-01-16; 收到修改稿日期: 2009-05-18

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(207026), 吉林省科技发展计划重大项目(20070402, 20060504), 吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目(2007-45, 2006JYT05), 吉林省环保局科技项目(2006-24)和长春市科技计划项目(2007045)资助课题。

作者简介: 王进贤(1975—), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事纳米材料方面的研究。E-mail: nanost@sohu.com

导师简介: 董相廷(1964—), 男, 博士, 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

纳米结构材料的制备、性质及应用研究已经成为材料科学领域研究的热点<sup>[1~6]</sup>。一维纳米结构材料由于其独特的形貌而具有特殊的性质和广泛的应用前景,因此其制备方法及其性质研究就特别重要,目前已成为前沿研究领域之一<sup>[7~11]</sup>。静电纺丝技术是制备一维纳米结构材料的一种行之有效的新方法,其特点是简单易行,所制备的纳米纤维均匀,并可达到满足光电子器件要求的长度,广泛地应用于制备高分子纳米纤维<sup>[12]</sup>。最近,人们将该技术进行改进,用来制备多种无机物纳米纤维,已成为制备无机氧化物及无机复合氧化物纳米纤维的主要方法之一<sup>[13~19]</sup>。 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 作为一种性能优良的红色荧光材料,可应用于高清晰度电视、投影电视、平板显示及场发射技术等方面<sup>[20,21]</sup>。人们已采用多种方法合成了  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米粒子,并对其特性进行了研究<sup>[22~30]</sup>。如果将荧光材料制成纳米纤维,由于其特殊的形貌与结构,可望获得特殊的性质及应用。目前,一维  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米纤维的制备与性质研究鲜见报道。本文利用静电纺丝技术制备了聚乙烯醇(PVA)/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$ 复合纳米纤维,将复合纳米纤维进行适当的热处理,得到了纳米级的  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米纤维,对其性质进行了研究,获得了一些有意义的新结果。

## 2 样品的制备

### 2.1 前驱体溶液的配制

称取适量的  $Gd_2O_3$  (纯度 99.99%) 和  $Eu_2O_3$  (纯度 99.99%) 粉末溶于浓硝酸(AR)中,加热除去多余的硝酸,再加入一定量的去离子水,即配制成一定摩尔比( $x_{Gd^{3+}}:x_{Eu^{3+}}=25:1$ )的  $Gd(NO_3)_3$  和  $Eu(NO_3)_3$  混合溶液。称取一定量的 PVA 溶液和  $Gd(NO_3)_3$ ,  $Eu(NO_3)_3$  混合溶液,再加入适量的去离子水,在磁力搅拌器上搅拌均匀,并静置排出气泡,即配制成一定浓度的 PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  前驱体溶胶,其中 PVA、硝酸盐,去离子水的质量分数分别为 8%, 7%, 85%。

### 2.2 静电纺丝技术制备 PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$ 复合纳米纤维

静电纺丝技术的装置如图 1 所示。将适量 PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  前驱体溶胶注入带有针头的注射器中,针头口径为 0.8 mm,调整针头与水平面的倾角约为  $15^\circ$ ,所施加直流电压为

20 kV,固化距离 12 cm,在室温大于  $18^\circ C$ ,相对湿度小于 50% 时进行静电纺丝,在作为负极的铝箔上就可以收集到复合纳米纤维。

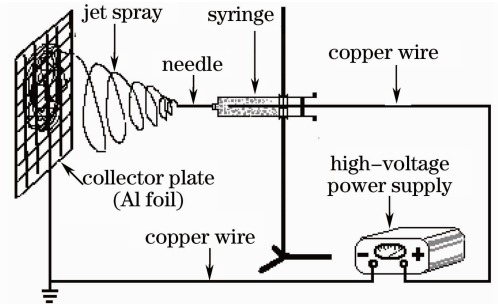


图 1 静电纺丝技术装置图

Fig. 1 Electrostatic spinning setup

### 2.3 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米纤维的制备

将所制备的 PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  复合纳米纤维放到程序控温烧结炉中,升温速率为  $2^\circ C/min$ ,分别在  $300^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$  下各焙烧 10 h,之后关闭电源,随炉冷却至室温,将收集到的样品放入干燥器中保存以备测试。

### 2.4 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 射线衍射仪进行结构分析,采用 Cu 靶  $K\alpha$  辐射,用 Ni 作滤波片,工作电流为 20 mA,电压为 40 kV,扫描速度为  $4^\circ/min$ ,步长为  $0.02^\circ$ ;采用日本日立公司生产的 S-4200 型 SEM 进行纳米纤维形貌与直径分析;采用美国 TA 仪器公司的 SDT-2960 型热分析仪对样品进行差热和热重分析,空气气氛,升温速率为  $10^\circ C/min$ ;采用日本岛津公司生产的 FTIR8400S 型傅里叶变换红外光谱仪进行样品的红外光谱(FTIR)分析;采用日本日立公司的 F-4500 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X-射线衍射(XRD)分析

图 2 的 a, b, c, d 分别为 PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  复合纤维及其在  $300^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$  下焙烧样品的 XRD 图。从图 2 中可以看出,随着焙烧温度的升高,纤维由无定型逐渐过渡到晶态。PVA/ $[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  复合纤维及其  $300^\circ C$  焙烧的样品没有明显的衍射峰。焙烧温度达到  $600^\circ C$  时,在  $2\theta=29^\circ$  处出现了第一强峰(222),在  $2\theta=48^\circ$  处出现了第二强峰(440),在  $2\theta=33^\circ$  处出现了第三强峰(400),在  $2\theta=56^\circ$  处出现了第四强峰(622),说明此时已生成晶态的  $Gd_2O_3$ 。当焙烧温度

继续上升至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,可看到上述四个衍射峰进一步增强,同时还在  $2\theta = 35^\circ(441)$ ,  $40^\circ(332)$ ,  $43^\circ(431)$ ,  $53^\circ(611)$ ,  $56^\circ(541)$ ,  $59^\circ(631)$ ,  $65^\circ(721)$ ,  $70^\circ(800)$ ,  $77^\circ(662)$  和  $79^\circ(840)$  也出现了一系列的衍射峰,其  $d$  值(晶面间距)和相对强度与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的 JCPDS 标准卡片(12-0797)所列  $d$  值和相对强度基本吻合,属于体心立方晶系,空间群为  $\text{Ia}\bar{3}$ 。说明焙烧温度达到  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,可以得到发育完好的晶态

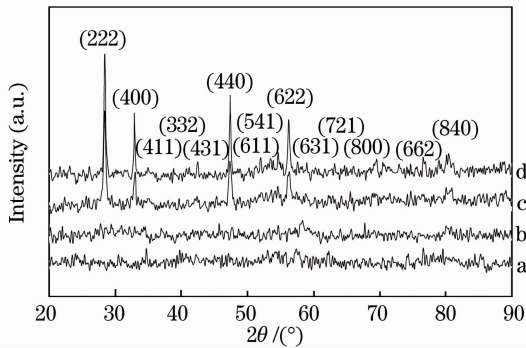


图2 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD results of the samples

$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米纤维。另外,由于掺入的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  很少,微量的  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{Gd}^{3+}$  的取代并不显著改变  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的晶体结构。

### 3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

图3为  $\text{PVA}/[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  复合纤维及其在不同焙烧温度下样品的扫描电镜照片。从扫描电镜照片可以看到,采用静电纺丝法制备的  $\text{PVA}/[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  复合纳米纤维表面光滑,大部分纤维直径在  $200\text{ nm}$  左右[如图3(a)所示]。当焙烧温度升高到  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时,纤维直径变细,约为  $180\text{ nm}$ [如图3(b)所示]。随着焙烧温度继续升高,纤维中有机物逐渐被除去,同时硝酸盐分解并重新键合,生成晶态的  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米纤维。从  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的纤维样品的扫描电镜照片可以看到,此时直径在  $100\text{ nm}$  左右[如图3(c)所示],当焙烧温度达到  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,纤维直径进一步减小,从图3(d)中可以看出,此时纤维直径约为  $50\text{ nm}$ ,并且纤维样品表面不光滑。此时样品中的水份及有机物已完全被除去,硝酸盐也完全分解,得到了纯净的  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米纤维。

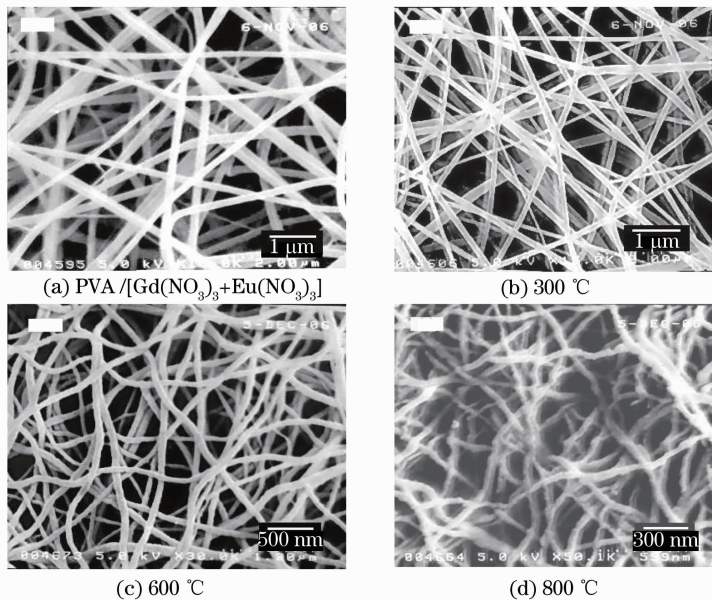


图3 样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of the samples

为了更直观地了解纤维样品的直径分布情况,  $\text{PVA}/[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  复合材料及其在  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧样品的直径分布直方图分别如图4(b)~(d)所示。从图中可以明显地看出,随着焙烧温度的升高,纤维直径逐渐减小,并且直径趋于均匀化。这主要是由于随着焙烧温度的升高,纤维中的水份和聚合物逐渐除去,硝酸盐也逐渐分解并生

成晶态的  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。  $\text{PVA}/[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  复合纤维直径大多分布在  $150\sim 300\text{ nm}$ [占总数的  $90\%$ ,如图4(a)所示],峰值直径为  $200\text{ nm}$ 。经过  $300\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后,纤维明显变细,直径大多分布在  $150\sim 240\text{ nm}$ [占总数的  $88\%$ ,如图4(b)所示],峰值直径为  $180\text{ nm}$ 。焙烧温度达到  $600\text{ }^\circ\text{C}$ [如图4(c)所示]时的纤维直径大部分在  $90\sim 100\text{ nm}$ (占总数的

82%),少部分直径更细一些,分布在70~80 nm(占总数的9%),峰值直径为100 nm。当焙烧温度达到800 °C[如图4(d)所示]时,大部分纤维直径减小到50~60 nm(占总数的81%),另外还有少部分纤维直

径分布在40 nm和70 nm左右(占总数的14%),峰值直径为50 nm。由此可以看出,采用静电纺丝法制备的纤维样品直径分布较均匀。

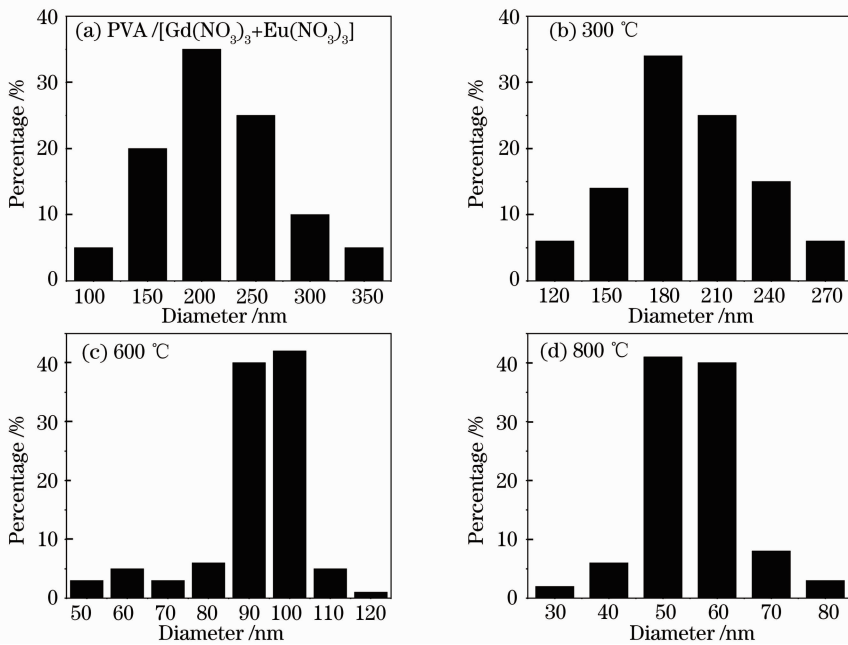


图4 样品的直径分布直方图

Fig. 4 Distribution histograms of diameters of the samples

### 3.3 热分析

图5为PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纤维的差热(DTA)-热重(TG)曲线。复合纤维在室温下开始加热,在DTA曲线上83 °C处可看到一个明显的吸热峰,对应的TG曲线上有一个失重台阶(质量损失4.1%),这是复合纤维中水份挥发所致。温度继续升高,差热曲线上出现两个较强的放热峰(189 °C和285 °C),对应的热重曲线上质量损失37.5%,这是硝酸盐及PVA支链的分解造成的。在439 °C处差热曲

线又有一个强的放热峰,并对应着热重曲线上一个较大的失重台阶(质量损失30.3%),这是由于PVA主链的分解造成的。温度升高到600 °C以后,差热曲线和热重曲线都趋于平稳,这说明此时PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纤维中的水份及有机物都已除去,硝酸盐也已经全部分解,总失重率为71.9%,剩余的是纯净的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米纤维。

### 3.4 红外光谱分析

图6的a,b,c,d,e线分别为PVA,PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]及其在300 °C,600 °C,800 °C下样品的傅里叶转换红外光谱(FTIR)。由图可知,PVA样品在3334 cm<sup>-1</sup>处出现的宽吸收峰应归属于羟基(OH)的伸缩振动峰(ν<sub>O-H</sub>),在2945,1704,1488,1305,1091,815 cm<sup>-1</sup>等处出现的属于C-H,C-C,C-O,O-H键的振动吸收峰;PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维的吸收峰与PVA样品的吸收峰基本一致,属于PVA的键的振动很明显。当焙烧温度上升至300 °C时,这些谱峰明显减弱,而在600 °C时,这些吸收峰就几乎消失了,并且在低波段(561 cm<sup>-1</sup>)处出现了Gd-O键的振动,说明此时已生成晶态的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>。当焙烧温度达到800 °C时,Gd-O键的振动峰进一步增强,得到纯净的

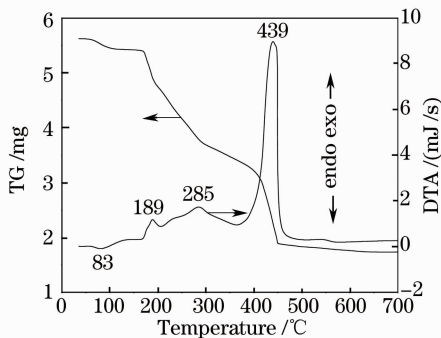


图5 PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维的差热-热重分析曲线

Fig. 5 DTA-TG curves of PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] composite nanofibers



$Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维。样品 c 到样品 e 在  $1600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是样品吸收空气中的水份和  $CO_2$  所引起的。由此可见,由于样品是纳米级材料,具有较高的表面活性,容易吸收空气中的水份和  $CO_2$  等气体。

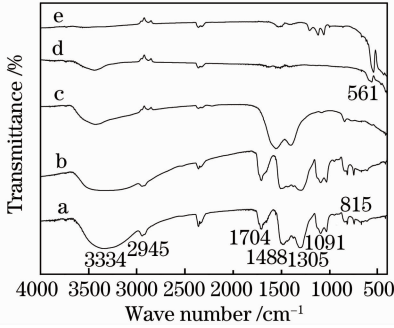


图 6 样品的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR spectra of the samples

### 3.5 荧光光谱分析

图 7 和图 8 分别是  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维(600 °C 和 800 °C 焙烧后的样品)的激发光谱和发射光谱。从图 7 中可以看出,当监测波长为 609 nm 时,  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的激发光谱中均出现了位于 233 nm 处的  $Gd_2O_3$  的基质吸收峰;主峰位于 251 nm 处的强宽谱带,属于  $Eu^{3+} - O^{2-}$  之间的电荷迁移带;位于 276 nm 处的谱峰是  $Gd^{3+}$  的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  跃迁;波长 300 ~ 500 nm 之间得到一些弱的谱峰,属于  $Eu^{3+}$  离子的  $f \rightarrow f$  跃迁谱带。从图 8 可见,  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维在  $\lambda = 251 \text{ nm}$  的紫外光激发下,得到了发射光谱。在 570 ~ 700 nm 之间,得到四组对应于  $Eu^{3+}$  离子  $^5D_0 \rightarrow ^7F_i (i = 0, 1, 2, 3)$  跃迁的发射谱带,发射主峰位于 609 nm 的特征红光,它对应于  $Eu^{3+}$  离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁,属于  $Eu^{3+}$  离子的强迫电偶极跃迁,说明  $Eu^{3+}$  位于  $Gd_2O_3$  基质中低对称性没有反演中心的格位上。除此之外,还有  $Eu^{3+}$  离子的其他弱发射峰,分别对应于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (579 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (585, 590, 596 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

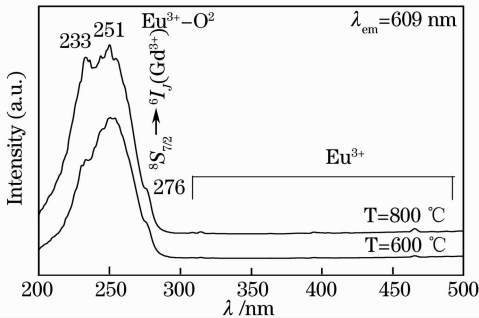


图 7  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  nanofibers

(626 nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  (648 nm) 能级之间的跃迁。同时也观测到  $Eu^{3+}$  离子的高能级跃迁,分别对应于  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  (532 nm) 和  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  (551 nm) 能级之间的跃迁。比较焙烧温度为 600 °C 和 800 °C 时  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的激发光谱和发射光谱,可以看出峰位没有明显变化,但峰的强度明显增加,说明焙烧温度为 800 °C 时,  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  晶格发育更完善,表面缺陷减少,发光强度增加。  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的激发光谱和发射光谱与文献[30]中报道  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米颗粒材料的激发光谱和发射光谱基本一致,在紫外光的激发下,能发出明亮的红光。

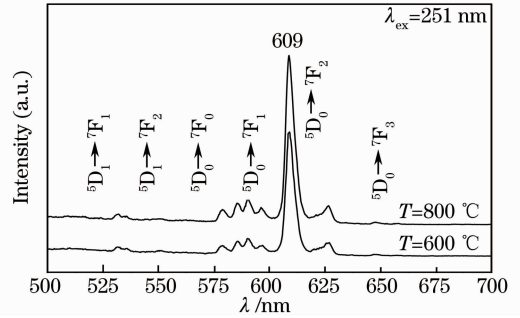


图 8  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  nanofibers

### 3.6 $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$ 纳米纤维的形成机理

$Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维的形成机理示意图如图 9 所示。  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $NO_3^-$ , PVA 与水混合形成一定粘度的溶胶,在高电压作用下进行静电纺丝得到  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3]$  复合纳米纤维,其中  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2O$  与 PVA 混合或吸附在 PVA 分子上。在  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  发光纳米纤维形

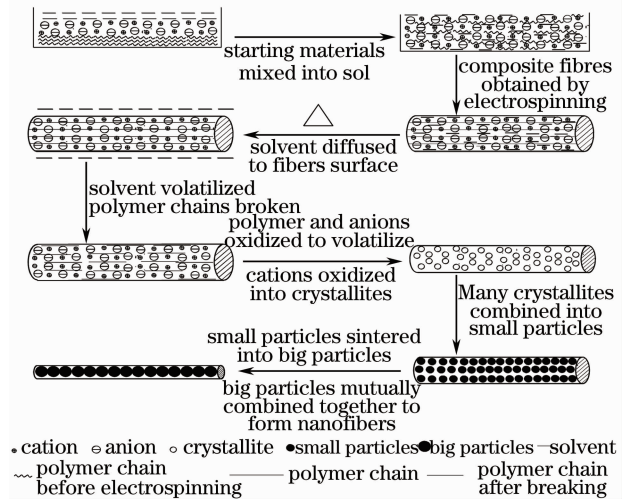


图 9  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  纳米纤维形成机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of  $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$  nanofibers formation mechanism

成过程中,PVA 分子起到了导向模板作用。由于每根 PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纤维较细,其中的 Gd<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 含量有限,并且 Gd<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 离子主要沿着复合纤维长度方向分布,而沿着复合纤维径向分布很少。当将 PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维进行热处理过程中,复合纤维中的水分子向纤维表面扩散并挥发,PVA 分子链断裂,同时 PVA 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化分解后挥发,由于热运动,稀土离子之间的距离缩短,Gd<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup> 离子在空气气氛中氧化形成 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶粒,许多纳米晶粒结合到一起形成小纳米颗粒,在高温下,这些小纳米颗粒烧结成较大的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米颗粒,这些纳米颗粒沿着原来复合纤维伸展的方向相互烧结连接起来,最终形成了直径较小的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维。

## 4 结 论

1) 采用静电纺丝技术制备了 PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 复合纳米纤维,将其进行热处理,获得了 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维。

2) XRD 分析结果表明,PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维为无定型,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维属于体心立方晶系,空间群为 Ia $\bar{3}$ 。

3) SEM 分析表明,PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维的平均直径约为 200 nm;随着焙烧温度的升高,纤维直径逐渐减小,并趋于均匀。经过 800 °C 焙烧后,获得了直径约 50 nm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维。

4) TG-DTA 分析表明,当焙烧温度高于 600 °C 时,PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维中水份、有机物和硝酸盐分解挥发完毕,样品不再失重,总失重率为 71.9%。

5) FTIR 分析表明,PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]复合纳米纤维的红外光谱与纯 PVA 的红外光谱基本一致;当焙烧温度高于 600 °C 时,生成了 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维。

6) 荧光光谱分析表明,在 251 nm 紫外光激发下,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光纳米纤维发射出 Eu<sup>3+</sup> 离子特征的 609 nm 明亮的红光。

## 参 考 文 献

1 Wu Xiaojun, Jia Tianqing, Zhao Fuli *et al.*. Fabrication of nanostructures on 6H SiC crystal induced by femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 105~110  
吴晓君,贾天卿,赵福利等.飞秒激光在 6H SiC 晶体表面制备

纳米微结构[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 105~110  
2 Chen Xi, Zhang Ru, Wang Jin. A novel optical fiber doped with semiconductor nano-particles [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1528~1531  
陈曦,张茹,王瑾.一种新型掺半导体纳米微粒光纤[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1528~1531  
3 Xu Chunhua, Jia Runping, Ouyang Chunfa *et al.*. Preparation and optical properties of poly(vinylidene difluoride)/(Y<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rare-earth nanocomposite [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(10): 763~766  
4 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia *et al.*. 4f5d transition and energy transfer of Tb<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 295~301  
孟庆裕,陈宝玖,赵晓霞等. Tb<sup>3+</sup> 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体中 Tb<sup>3+</sup> 离子 4f5d 跃迁及能量传递的研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(2): 295~301  
5 Qu Xiaochao, Liang Jiaming, Yao Cuiping *et al.*. Optical properties of gold nanoparticle and its application in biological imaging and photothermal therapy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1459~1465  
屈晓超,梁佳明,姚翠萍等.金纳米微粒的光学性质及其在生物成像和光热疗法中的应用[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1459~1465  
6 Zhao Fuli, Chen Hongxin, Deng Shaozhi *et al.*. Ultrafast blue light emission from SiC nanowires[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(3): 184~186  
7 Guangcheng Xi, Meng Zhang, Dekun Ma *et al.*. Controlled synthesis of carbon nanocables and branched-nanobelts [J]. *Carbon*, 2006, **44**: 734~741  
8 Woo Sung Jang, Shin Young Kim, Jinyoung Lee *et al.*. Triangular GaN/BN core-shell nanocables synthesis and field emission[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**: 41~45  
9 C. N. R. Rao, F. L. Deepak, Gautam Gundiah *et al.*. Inorganic nanowires[J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2003, **31**: 5~147  
10 Youwen Yang, Liang Li, Xiaohu Huang *et al.*. Fabrication of InSb-core/alumina-sheath nanocables[J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**: 569~571  
11 Wiwat Nuansing, Siayasunee Ninmuang, Wirat Jarernboon *et al.*. Structural characterization and morphology of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers [J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2006, **131**: 147~155  
12 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**: 2223~2253  
13 Cui Qizheng, Dong Xiangting, Yu Weili *et al.*. New developments of inorganic nanofibers fabricated by electrospinning [J]. *Rare Metal Mater. & Engng.*, 2006, **35**(7): 1167~1171  
崔启征,董相廷,于伟利等.静电纺丝技术制备无机物纳米纤维的最新研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, **35**(7): 1167~1171  
14 Jesse T. McCann, Manuel Marquez, Younan Xia. Melt coaxial electrospinning: A versatile method for the encapsulation of solid materials and fabrication of phase change nanofibers[J]. *Nano Lett.*, 2006, **6**(12): 2868~2872  
15 Hongquan Yua, Hongwei Song, Guohui Pan *et al.*. Preparation and luminescent properties of europium-doped yttria fibers by electrospinning[J]. *J. Lumin.*, 2007, **124**: 39~44  
16 Abdul-Majeed Azad. Fabrication of transparent alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanofibers by electrospinning[J]. *Mater. Sci. Engng. A*, 2006, **435-436**: 468~473  
17 Xiangting Dong, Jinxian Wang, Qizheng Cui *et al.*. Fabrication of LaNiO<sub>3</sub> porous hollow nanofibers via an electrospinning technique[J]. *Mod. Appl. Sci.*, 2009, **3**(1): 75~80  
18 Song Hongwei, Yu Hongquan, Pan Guohui *et al.*. Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence

- properties of  $YBO_3:Eu^{3+}$  nanotubes and nanowires[J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(14): 4762~4767
- 19 Yu Hongquan, Song Hongwei, Pan Guohui *et al.*. Preparation and luminescent properties of  $YVO_4:Eu^{3+}$  nanofibers by electrospinning[J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**(3): 1432~1436
- 20 Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. lenggoro *et al.*.  $Gd_2O_3:Eu$  phosphors particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**(3): 379~384
- 21 Guixia Liu, Guangyan Hong, Jinxian Wang *et al.*. Hydrothermal synthesis of spherical and hollow  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, **432**: 200~204
- 22 Xie Pingbo, Zhang Weiping, Yin Min *et al.*. Preparation of nanocrystallites  $Ln_2O_3:Eu$  ( $Ln=Gd, Y$ ) by combustion synthesis and photoluminescence [J]. *J. Inorg. Mater.*, 1998, **13**(1): 53~57  
谢平波, 张慰萍, 尹民等. 纳米  $Ln_2O_3:Eu$  ( $Ln=Gd, Y$ ) 荧光粉的燃烧法合成及其光致发光性质[J]. 无机材料学报, 1998, **13**(1): 53~57
- 23 Yao Jiang, Sun Lingdong, Qian Cheng *et al.*. Synthesis and optical properties of nanosized rare earth composite oxides  $RE_2O_3:Eu$  ( $RE=Y, Gd$ ) [J]. *J. the Chinese Earth Earth Society*, 2001, **19**(5): 426~429  
姚疆, 孙聆东, 钱程等. 稀土纳米复合氧化物  $RE_2O_3:Eu$  ( $RE=Y, Gd$ ) 的制备及特性[J]. 中国稀土学报, 2001, **19**(5): 426~429
- 24 R. Bazzi, M. A. Flores-Conzalez, C. Louis *et al.*. Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2003, **102**: 445~450
- 25 Li Yanhong, Hong Guangyan. Synthesis and luminescence properties of nanocrystals  $Gd_2O_3:Eu$  by sol-gel method[J]. *J. Changchun University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2004, **27**(4): 4~6  
李艳红, 洪广言. 溶胶-凝胶法合成  $Gd_2O_3:Eu$  纳米晶及荧光性质的研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2004, **27**(4): 4~6
- 26 Tu Mingjing, Liu Ying, Zhu Dachuan. The research progress on nano rare-earth materials [J]. *J. Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2002, **34**(4): 1~4  
涂铭旌, 刘颖, 朱达川. 纳米稀土材料的研究进展[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2002, **34**(4): 1~4
- 27 Zhai Yongqing, Yao Zihua, Chou Mande *et al.*. Preparation of nanocrystal  $Gd_2O_3:Eu$  by EDTA complexing sol-gel process and spectroscopic study [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(2): 236~239  
翟永清, 姚子华, 仇满德等.  $Gd_2O_3:Eu$  纳米晶的制备及其光谱性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, **23**(2): 236~239
- 28 Ma Duoduo, Liu Xingren, Kong Xiangui. Spectral properties of cubic  $Gd_2O_3:Eu$  nanocrystals[J]. *J. the Chinese Earth Earth Society*, 1999, **17**(2): 176~179  
马多多, 刘行仁, 孔祥贵. 立方  $Gd_2O_3:Eu$  纳米晶及光谱性质[J]. 中国稀土学报, 1999, **17**(2): 176~179
- 29 Ma Duoduo, Liu Xingren. Crystal structures and phase transition on  $Gd_2O_3:Eu$  nanophosphors [J]. *Chinese J. Lumin.*, 1998, **19**(3): 224~226  
马多多, 刘行仁.  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体的晶体结构和相变[J]. 发光学报, 1998, **19**(3): 224~226
- 30 Liu Guixia, Wang Jinxian, Dong Xiangting *et al.*.  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  luminescent nano-materials prepared by sol-lyophilization method [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2007, **22**(5): 803~806  
刘桂霞, 王进贤, 董相廷等. 溶胶-冷冻法制备纳米  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  发光材料[J]. 无机材料学报, 2007, **22**(5): 803~806