

文章编号: 1001 - 9014 (2010) 01 - 0010 - 05

# $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 上转换纳米纤维的制备与表征

王进贤, 刘莉, 董相廷\*, 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:** 采用溶胶-凝胶法与静电纺丝技术相结合制备了  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  复合纳米纤维, 将其进行热处理, 得到  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维. 采用 XRD、SEM、TG-DTA、FTIR 和荧光光谱对样品进行了表征. 结果表明: 复合纳米纤维为无定型,  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维属于体心立方晶系, 空间群为  $Ia\bar{3}$ . 复合纳米纤维的平均直径约为 140nm, 经过 600 焙烧后, 获得了直径约 60nm 的  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维. 当焙烧温度高于 600 时, 复合纳米纤维中水分、有机物和硝酸盐分解挥发完毕, 样品不再失重, 总失重率为 81%. 复合纳米纤维的红外光谱与纯 PVA 的红外光谱一致, 600 以上时, 生成了  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维. 该纤维在 980nm 激光激发下发射出中心波长为 522nm、560nm 的绿色和 659nm 的红色上转换荧光, 对应于  $Er^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$  跃迁和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$  跃迁. 在  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维形成过程中, PVA 分子起到了导向模板作用.  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  复合纳米纤维在热处理过程中, PVA 分解挥发, 稀土硝酸盐分解并氧化生成  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米颗粒, 这些纳米颗粒相互联结起来形成了  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维.

**关键词:**  $Gd_2O_3$ ;  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ ; 纳米纤维; 上转换

中图分类号: O614.33 文献标识码: A

## FABRICATON AND CHARACTERIZATION OF $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ UPCONVERSION NANOFIBERS

WANG Jin-Xian, LU Li, DONG Xiang-Ting\*, LU Gui-Xia

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

**Abstract:**  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  composite nanofibers were fabricated by the combination of sol-gel method and electrospinning.  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers were obtained by the calcination of relevant composite nanofibers. The samples were characterized by using XRD, SEM, TG-DTA, FTIR and fluorescence spectroscopy techniques. The results show that the composite nanofibers are amorphous in structure, and  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers are cubic in structure with space group  $Ia\bar{3}$ . The mean diameter of the composite nanofibers is 140nm. The  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers of 60nm in average diameter were acquired at 600 . The water, organic compounds, nitrates in the composite nanofibers are decomposed and volatilized totally, and the weight of the sample keeps constant when sintering temperature is above 600 , and the total weight loss percentage is 81%. The FTIR spectrum of the composite nanofibers is basically the same as that of the pure PVA, and  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers are formed above 600 . In the excitation of a 980 nm continuous wave diode laser, the  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  nanofibers emit strong green and red upconversion emissions centered at 522nm, 560nm and 659nm, respectively. The green emissions are attributed to the transitions of  $^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$  energy levels of  $Er^{3+}$  ions, and the red emission is assigned to the transition of  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$  energy levels of  $Er^{3+}$  ions. In the course of  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers formation, PVA acts as an oriented template. When the composite nanofibers are sintered, PVA is decomposed and evaporated, and rare earth nitrates are also decomposed and oxidized and then  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  nanoparticles are formed. And these nanoparticles are mutually connected to form the  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  upconversion nanofibers.

**Key words:**  $Gd_2O_3$ ;  $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ ; nanofibers; upconversion

收稿日期: 2009 - 02 - 20, 修回日期: 2009 - 09 - 03

Received date: 2009 - 02 - 20, revised date: 2009 - 09 - 03

基金项目: 吉林省科技发展计划重大项目 (20070402, 20060504); 教育部科学技术研究重点项目 (207026); 长春市科技计划项目 (2007045); 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)

作者简介: 王进贤 (1975-), 男, 山西平顺人, 副教授, 博士研究生, 主要研究领域为光功能纳米材料

\* 通讯作者: dongxiangting888@yahoo.com.cn

## 引言

上转换发光过程是指材料吸收较低能量光子发出较高能量光子的过程,上转换材料所具有的这一特殊性质使其在激光技术和光纤通讯技术、纤维放大器、显示技术与防伪等诸多领域具有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。上转换材料通常包括激活剂、敏化剂和基质。目前高效的上转换材料研究较多的是以  $Yb^{3+}$  离子为敏化剂、以  $Er^{3+}$  离子为激活剂<sup>[2,3]</sup>。 $Gd_2O_3$  具有较低的声子能量,同时具有良好的化学和光化学稳定性、高的熔点、易于实现稀土离子掺杂等优点,早已作为发光基质材料而广泛应用于荧光粉、电致发光器件、X射线激发发光材料等领域。因此,  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  是一种高效的上转换发光材料。 $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米粉体、纳米线和纳米片上转换材料的制备与性质研究已有报道<sup>[4,5]</sup>。随着纳米光电子器件的发展,研究具有光电特性的低维纳米材料成为前沿热点研究领域之一<sup>[6,7]</sup>。目前未见  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维的制备及上转换发光研究的报道。为了探索一种新形态的固体上转换发光材料,制备了  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维,将一维纳米材料的特性与  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换发光性能相结合,渴望获得新的性质及应用。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>[8]</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纳米纤维的主要方法之一<sup>[9,10]</sup>。本研究采用溶胶-凝胶法与静电纺丝技术相结合,制备出  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  复合纳米纤维,经热处理得到  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维,对其结构进行了系统的表征,研究了其在 980nm 激光激发下的上转换发光性质,获得了一些有意义的新结果。

## 1 实验部分

### 1.1 前驱体溶胶的配制

将物质的量比为 1:8:91 的  $Er_2O_3$  (99.99%)、 $Yb_2O_3$  (99.99%) 和  $Gd_2O_3$  (99.99%) 用浓  $HNO_3$  (AR) 溶解,加热蒸发除去多余的硝酸得到稀土硝酸盐。根据稀土硝酸盐的含量加入一定量的 10% (Wt%) 的 PVA 溶液,再加入一定量的去离子水,使

前驱体溶胶中 PVA 含量为 8% (Wt%), 稀土硝酸盐含量为 5% (Wt%), 溶剂水含量为 87% (Wt%)。将上述溶胶磁力搅拌大约 5h, 然后放置到密闭容器中静置,直到溶液澄清、无气泡存在为止,即得到均匀、透明且有一定粘度的 PVA 稀土硝酸盐前驱体溶胶。

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

将适量  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  前驱体溶胶注入带有针头的注射器中,针头口径为 1mm,调整针头与水平面的夹角约为 30°;所施加直流电压为 20kV,固化距离 14cm,在室温大于 18℃、相对湿度为 50~60% 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<sup>[10]</sup>。

### 1.3 $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米纤维的制备

将上述得到的复合纳米纤维放到梯度炉中,分别在 300、600 和 900℃ 下各焙烧 10h,升温速率为 2℃/min,得到不同形貌的纳米纤维。样品在热处理中发生了很大变化,热处理前是白色纤维,300℃ 时纤维体积明显收缩,颜色变成灰褐色,600℃ 以后,纤维体积基本保持不变,颜色也不再发生变化,呈白色薄膜状。将收集到的样品放入干燥器中保存以备测试。

### 1.4 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 20mA,电压 40kV,扫描速度为 4°/min,步长为 0.02°;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 仪器公司生产的 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 10℃/min;采用日本岛津公司生产的 FT-IR8400S 型傅立叶变换红外光谱仪进行样品的 FTIR 分析;采用日本日立公司生产的 F-4500 型荧光光谱仪测试样品的上转换发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

纤维的 X 射线衍射分析如图 1 所示。由图 1a 可以看出,在  $2\theta = 22^\circ$  附近有一个宽衍射峰,属于复合纤维中无定型高聚物 PVA 的典型的衍射峰,因此  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  复合纤维为无定型。当复合纤维在 300℃ 焙烧后(图 1b),

没有出现明显的衍射峰,此时样品仍为无定型.当焙烧温度达到 600 时(图 1c),在  $2\theta = 28^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 33^\circ$  分别出现第一强峰(222)、第二强峰(440)、第三强峰(622)、第四强峰(400),同时在  $2\theta = 35^\circ$  (411)、 $37^\circ$  (420)、 $42^\circ$  (431)、 $52^\circ$  (611)、 $58^\circ$  (631)、 $59^\circ$  (444)、 $69^\circ$  (800)、 $76^\circ$  (831)、 $77^\circ$  (662)、 $79^\circ$  (840) 也出现了一系列明显的衍射峰,其  $d$  值和相对强度与  $Gd_2O_3$  的 JCPDS 卡片(12-0797)基本吻合,属于体心立方晶系,空间群为  $Ia\bar{3}$ . 表明焙烧温度达到 600 时,可以得到发育完好的晶态  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维. 当焙烧温度达到 900 时(图 1d),其衍射图与 600 时焙烧样品的衍射图相同,但衍射峰强度略有增加,表明 900 时,晶型发育更完好. 由于掺入的  $Yb_2O_3$  和  $Er_2O_3$  很少,微量的  $Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  对  $Gd^{3+}$  取代并不能显著改变  $Gd_2O_3$  的晶体结构.

## 2.2 扫描电镜分析

纤维的 SEM 图如图 2 所示. 从图 2(a) 可见,原始复合纤维平均直径约为 140nm,表面光滑,尺寸分布均一,彼此没有交连;从图 2(b) 可见,300 焙烧后,纤维直径有所减小,形貌无明显变化;由图 2(c) 可以看出,600 焙烧后纤维产生明显收缩,直径约 60nm;从图 2(d) 可以看出,900 焙烧后纤维形貌明显不同,由纳米粒子连接而成,直径与 600 焙烧后的纤维基本一致. 图 3 为纤维的直径分布直方图. 可见复合纤维直径主要分布在 120~160nm,峰值直径为 140nm;600 焙烧后纤维直径主要分布在 50~90nm,峰值直径为 60nm.

## 2.3 热分析

将  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$

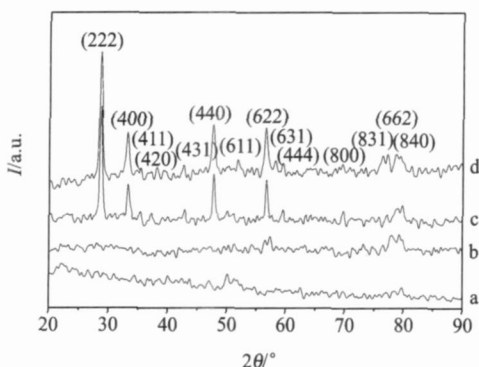


图 1 不同温度下获得纤维的 XRD

Fig 1 XRD results of the nanofibers calcinated at different temperatures a  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  composite nanofibers b 300 c 600 d 900

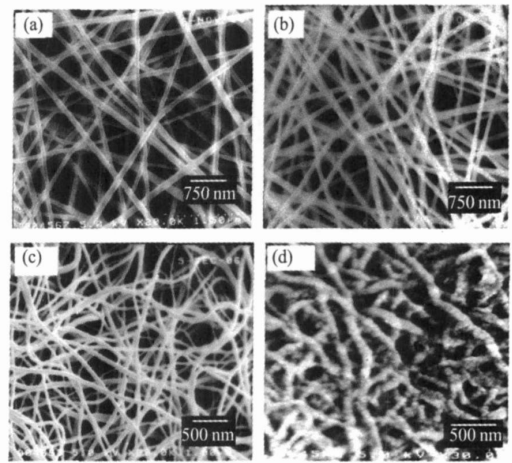


图 2 不同温度下获得样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of nanofibers calcinated at different temperatures (a)  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  composite nanofibers (b) 300°C (c) 600°C (d) 900°C

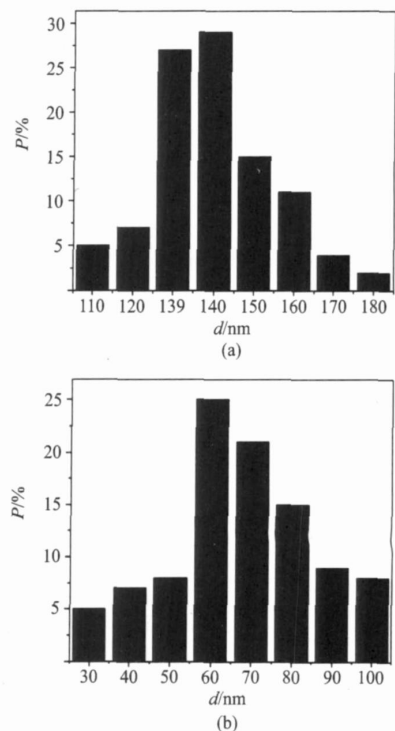


图 3 纤维直径分布直方图

Fig. 3 Distribution histograms of diameters of samples (a)  $PVA/[Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3]$  composite nanofibers (b) 600°C

复合纤维进行了热分析,如图 4 所示. DTA 曲线上,在 73 处有一个吸热峰,是由样品中水份挥发产生的,对应 10%的质量损失;在 182、232 和 283 处得到 3 个放热峰,应归属于硝酸盐的部分分解和

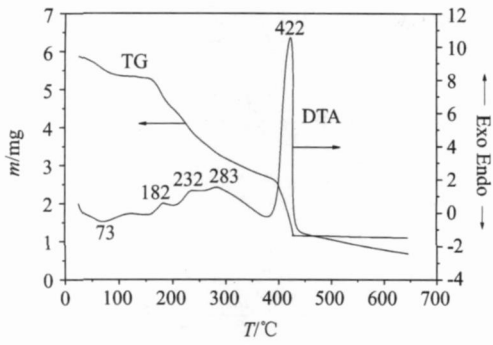


图4 复合纤维的TG-DTA图  
Fig.4 TG-DTA curves of PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] composite nanofibers

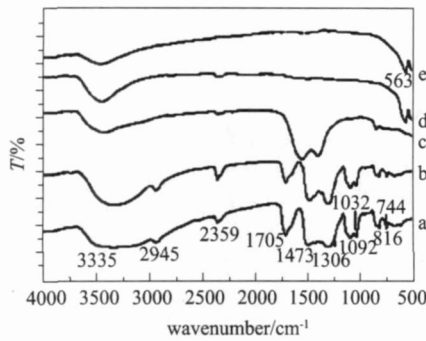


图5 样品的傅立叶变换红外光谱图  
Fig.5 FTIR spectra of the samples a. PVA b. PVA/[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] composite nanofibers c. 300°C d. 600°C e. 900°C

PVA的侧链分解<sup>[11]</sup>;在TG曲线上,在158~300之间有一个很陡的失重,热失重为44%;DTA曲线上,在422处有很强的放热峰,这应归属于硝酸盐的完全分解和PVA主链的氧化分解;在TG曲线上,在300~600之间,热失重率为27%.当温度达到600以后,TG曲线保持水平不再变化,DTA曲线上没有热效应,总的热失重率为81%,表明复合纤维在600以上时,PVA、稀土硝酸盐以及水份完全分解挥发,最终样品为纯净的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米纤维.

2.4 红外光谱分析

图5为样品的红外光谱图.五个谱图在3335cm<sup>-1</sup>处均出现吸收峰,应归属于羟基(-OH)的伸缩振动吸收,这是由于样品在空气中容易吸水所引起的. PVA的红外光谱(谱图a)中2945,2359,1705,1473,1306,1092,1032,816,744cm<sup>-1</sup>出现的吸收峰应归属于PVA中的C-H,C-C,C-O及O-H键的振动峰.复合纤维的红外光谱图(谱图b)与PVA的红外光谱图基本一致.加热至300时(谱图

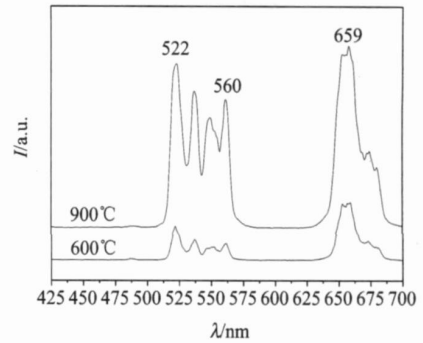


图6 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米纤维在980nm激光激发下的上转换发光图  
Fig.6 Upconversion emission spectra of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanofibers under the excitation of 980nm diode laser (P = 715mW)

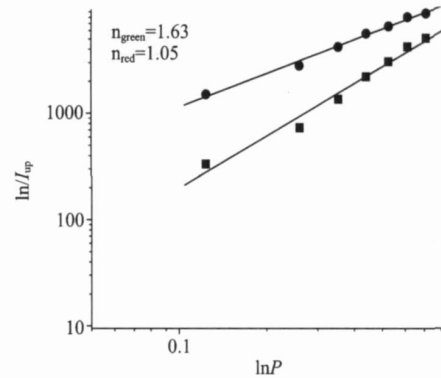


图7 上转换发光强度(I<sub>up</sub>)与激发功率(P)关系的双自然对数图  
Fig.7 Plots of natural logarithm intensity of the upconversion emissions (I<sub>up</sub>) versus natural logarithm pumped power of diode laser(P)

c),PVA振动吸收峰明显减弱,1600~1400cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰是加热时产生的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的吸收引起的.加热至600时(谱图d),PVA振动吸收峰消失,在563cm<sup>-1</sup>附近产生了一个新的振动吸收峰,这个峰应归属于Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(Gd-O)振动,这说明已经生成晶态的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.加热到900(谱图e)时,振动吸收峰位置没有变化,但强度略有增加,此时晶体发育更完好.以上结果说明,焙烧温度高于600时,得到了纯净的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米纤维,这与XRD和TG-DTA分析结果一致.

2.5 上转换发射光谱分析

图6为Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米纤维(600和900)在功率为715mW的980nm半导体激光器激发下的上转换发射光谱图.从图中可以看出,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>纳米纤维(600焙烧)的上转换发射光谱主要有两个发光带,其中绿色发光的中心

波长位于 522nm 和 560nm, 红色发光的中心波长位于 659nm. 这与 Hirai 等人<sup>[4]</sup>制备的  $Gd_2O_3: Yb, Er$  纳米微粒的上转换发射光谱基本一致. 900 焙烧得到的  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维的上转换发射光谱的发射峰位置没有变化, 但是峰强显著增加. 这是由于 900 焙烧后  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  晶型发育更完好, 发光效果随之增强, 这与 XRD 分析结果一致. 根据  $Er^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  离子的上转换发光能级可知<sup>[4]</sup>, 发射峰分别对应于  $Er^{3+}$  离子  ${}^2H_{11/2} / {}^4I_{5/2}$  (522nm),  ${}^4S_{3/2} / {}^4I_{5/2}$  (560nm) 和  ${}^4F_{9/2} / {}^4I_{5/2}$  (659nm) 的跃迁.

已有研究表明, 上转换发光强度 ( $I_{up}$ ) 与激发功率 ( $P$ ) 之间具有如下关系:  $I_{up} \propto P^n$ <sup>[12, 13]</sup>, 其中  $n$  代表发射一个上转换光子所需要的激发光子数. 图 7 所示为  ${}^2H_{11/2} / {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4I_{5/2}$  跃迁和  ${}^4F_{9/2} / {}^4I_{5/2}$  跃迁的上转换发光强度与激发功率关系的双自然对数图. 从图中可知, 随着激发功率的增大, 上转换发光均显著增强, 由于图中没有出现突变点, 因此可以排除光子雪崩机制的发生. 我们得到绿荧光双对数拟合直线的斜率 ( $n$  值) 接近于 2, 这也进一步证明上转换绿荧光是双光子过程. 不同的是红色荧光的  $n$  值接近于 1, 根据 Pollnau 等人<sup>[13]</sup>的研究表明, 这是由于这种线性减弱和上转换过程中过渡激发态的衰减之间的竞争所引起的.

### 2.6 $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ 纳米纤维的形成机理

$Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维的形成机理示意图如图 8 所示.  $Gd^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, NO_3^-$ 、PVA 与水混合形成具有一定粘度的溶胶, 在高电压作用下进行静电纺丝得到 PVA/[ $Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3$ ] 复合纳米纤维, 其中  $Gd^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, NO_3^-$ 、 $H_2O$  与 PVA 混合或吸附在 PVA 分子上. 在  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维形成过程中, PVA 分子起到了导向模板作用. 由于每根复合纤维较细, 其中的  $Gd^{3+}, Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  含量有限, 并且  $Gd^{3+}, Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  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. 在将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  $NO_3^-$  氧化分解后挥发, 由于热运动, 稀土离子之间的距离缩短,  $Gd^{3+}, Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  离子在空气气氛中氧化形成  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  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  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  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

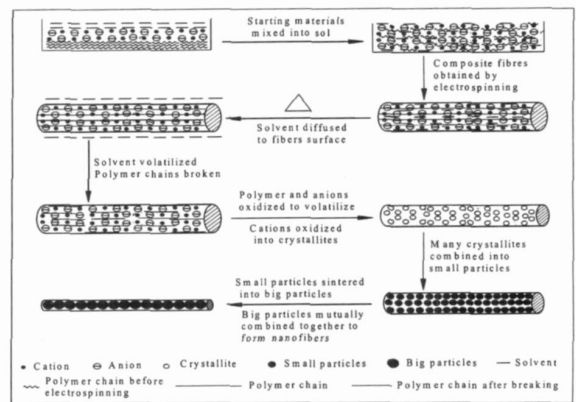


图 8  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维形成机理图

Fig 8 Schematic diagram of  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  nanofibers formation mechanism

起来, 最终形成了直径较小的  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维. 进一步工作正在进行中.

### 3 结论

(1) 利用溶胶-凝胶法制备了前驱体溶胶, 采用静电纺丝技术制备了 PVA/[ $Gd(NO_3)_3 + Yb(NO_3)_3 + Er(NO_3)_3$ ] 复合纳米纤维, 经过高温焙烧获得了  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维. XRD 分析表明, 复合纳米纤维为无定型, 600 ~ 900 时得到晶态单相的  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维, 属于立方晶系, 空间群为 Ia3.

(2) SEM 分析表明, 复合纳米纤维表面光滑, 平均直径为 140nm,  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维的平均直径为 60nm.

(3) TG-DTA 分析表明, 当焙烧温度高于 600 时, 复合纳米纤维中水分、有机物和硝酸盐完全分解挥发, 样品不再失重, 总失重率为 81%.

(4) FTIR 分析表明, 复合纳米纤维的红外光谱与纯 PVA 的红外光谱一致, 当焙烧温度高于 600 时, 生成了  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  上转换纳米纤维.

(5)  $Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$  纳米纤维在 980nm 激光激发下发射出中心波长为 522nm、560nm 的绿色和 659nm 的红色上转换荧光, 对应于  $Er^{3+}$  离子的  ${}^2H_{11/2} / {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4I_{5/2}$  跃迁和  ${}^4F_{9/2} / {}^4I_{5/2}$  跃迁.

### REFERENCES

- [1] XU H, DA I Z, JIANG Z, *et al* Luminescence characteristics of ultraviolet upconversion from  $Er^{3+}$ : YAG crystal by Ar<sup>+</sup> laser (488 nm) excitation[J]. *Eur Phys J. D*, 2001, 17: 79—83.

(下转 56 页)

聚氰胺的近红外定量分析模型. 结果表明, 在本文的实验条件下所建立的牛奶中三聚氰胺含量的近红外定量分析模型具有较好的稳定性和预测能力.

本文尚属探索性研究, 还需进一步结合实际的样品作深入的研究工作, 反复实验, 收集更丰富的样品, 才能建立更完善稳定的近红外模型, 用于乳制品中三聚氰胺的检测.

## REFERENCES

- [1] *Chemical Dictionary* [M]. Beijing: chemical industry press (王箴. 化工辞典. 北京: 化学工业出版社), 2003.
- [2] People's Republic of China profession standard GB/T22388—2008 Rapid determination of melamine in raw milk High performance liquid chromatography method [S]. (中华人民共和国国家标准管理委员会中华人民共和国行业标准 GB/T22388—2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》), 2008 10.
- [3] People's Republic of China profession standard GB/T22400—2008 Determination of melamine in raw milk and dairy products [S]. (中华人民共和国国家标准管理委员会中华人民共和国行业标准 GB/T22400—2008《原料乳中三聚氰胺快速检测液相色谱法》), 2008 10.
- [4] YAN Yan-Lu, ZHAO Long-Lian, HAN Dong-Hai, et al *Near-infrared Spectral Analysis Foundation and Application* [M]. Beijing: Chinese Light industry Press (严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用. 北京: 中国轻工业出版社), 2005.
- [5] WANG Li, HE Yong, LU Fei, et al Rapid detection of sugar content and pH in beer by using spectroscopy technique combined with support vector machines [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王莉, 何勇, 刘飞, 等. 应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和 pH 值. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (1): 51—55.
- [6] LU Yan-De, LUO Ji, CHEN Xing-Miao. Analysis of soluble solid content in nan-feng mandarin fruit with visible near infrared spectroscopy [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (刘燕德, 罗吉, 陈兴苗. 可见近红外光谱的南丰蜜桔可溶性固形物含量定量分析. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (2): 119-122.
- [7] WU Di, HE Yong, FENG Shui-Juan, et al Application of infrared spectra technique based on LS-Support vector machines to the non-destructive measurement of fat content in milk powder [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (吴迪, 何勇, 冯水娟, 等. 基于 LS-SVM 的红外光谱技术在奶粉脂肪含量无损检测中的应用. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (3): 180-184.
- [8] CHEN Nian-Yi, QN Pei, CHEN Rui-Liang, et al *Pattern Recognition is Used in Chemistry and Chemical Industry* [M]. Beijing: Science Press (陈念贻, 钦佩, 陈瑞亮, 等. 模式识别方法在化学化工中的应用. 北京: 科学出版社), 2002.
- [9] WU Jing-Zhu. *Study on Quality Detection of Agricultural Products Based on Near Infrared Spectroscopy Technology* [D]. Beijing: China Agriculture University (吴静珠. 农产品品质检测中的近红外光谱分析技术研究. 北京: 中国农业大学), 2006.
- [10] MAESSCHALK R De, JOUAN-Rimbaud D, MASSART D L. The Mahalanobis distance [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2000, 50 (1): 1—18.
- (上接 14 页)
- [2] CAPOBIANCO J A, VETRONI F, BOYER J C. Enhancement of red emission (4F9/2 4I15/2) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic  $Y_2O_3: Er^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 1181—1187.
- [3] VETRONI F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A. NR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk  $Lu_2O_3: Er^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 5622—5628.
- [4] HIRAIT, ORIKOSHIT. Preparation of  $Gd_2O_3: Yb, Er$  and  $Gd_2O_3: Yb, Er$  infrared-to-visible conversion phosphor ultrafine particles using an emulsion liquid membrane system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269 (1): 103—108.
- [5] YANG Lin-Mei, SONG Hong-Wei. Synthesis and luminescence properties of nanowires and nanoslices of  $Gd_2O_3: Yb^{3+}/Er^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence* (杨林梅, 宋宏伟.  $Gd_2O_3: Er/Yb$  纳米线、纳米片的制备与发光性质. 发光学报), 2006, 27 (6): 987—990.
- [6] CHEN Yi-Ming, ZHANG Hai-Yan, ZHU Qing-Feng, et al Synthesis of aligned carbon nanotubes array by radio frequency plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈易明, 张海燕, 朱清锋, 等. 取向碳纳米管阵列的等离子体复合化学气相沉积法制备. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (6): 470—474.
- [7] ZHAO Wei-Ming, GAN Xin-Hui, DAMING, et al Self-assembly of  $SiO_2$  compound nanocrystals on si wafer at room temperature [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (赵伟明, 甘新
- 慧, 戴明等. 室温下  $SiO_2$  族纳米晶粒在 Si 衬底上的化学自组装. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (3): 176—179.
- [8] HUANG Zheng-Ming, ZHANG Y, Z, KOTAKIM, et al A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63 (15): 2223—2253.
- [9] MCCANN JESSE T, MARQUEZMANUEL, XIA You-Nan. Melt coaxial electrospinning: a versatile method for the encapsulation of solid materials and fabrication of phase change nanofibers [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (12): 2868—2872.
- [10] DONG Xiang-Ting, WANG Jin-Xian, CUI Qi-Zheng, et al Preparation of  $LaFeO_3$  porous hollow nanofibers by electrospinning [J]. *International Journal of Chemistry*, 2009, 1 (1): 13—17.
- [11] NAKANE K, YAMASHITA T, WAKURA K, et al Properties and structure of poly(vinyl alcohol)/silica composites [J]. *J Appl Polym. Sci*, 1999, 74 (1): 133—138.
- [12] YI Guang-Shun, SUN Bao-Quan, YANG Feng-Zhen, et al Synthesis and characterization of high-efficient up-conversion phosphors: ytterbium and erbium co-doped lanthanum molybdate [J]. *Chem. Mater*, 2002, 14 (7): 2910—2914.
- [13] POLLNAU M, GAMEL N D R, LUTHISR, et al Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61 (5): 3337—3346.