



(10) 申请公布号 CN 102392327 A

(43) 申请公布日 2012.03.28

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 长春理工大学

(72)发明人 董相廷 张誉腾 蔡超 丁凯利
李旭亮 任倩蕊 王进贤 于文生
刘桂霞

D01F 9/10 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

DO1D 1/02 (2006. 01)

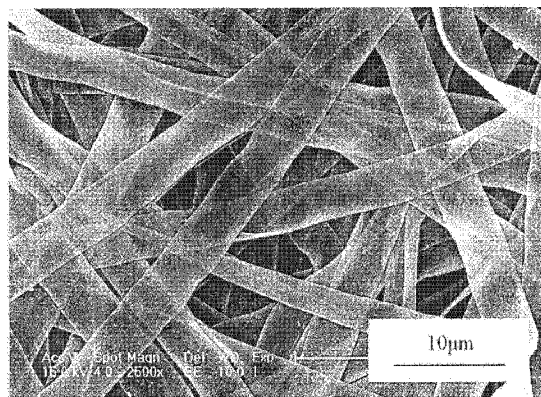
D01D 5/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法,属于纳米材料制备技术领域。现有技术制备了掺铈钇铝石榴石纳米粒子和纳米纤维。本发明包括三个步骤:(1) 配制纺丝液,硝酸盐、聚乙烯吡咯烷酮 PVP 和溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 DMF 的质量分数分别为 10%、22% 和 68%;(2) 制备 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3+\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带,采用静电纺丝技术,电压为 10kV,固化距离为 18cm,注射器针头喷嘴的内径为 1.0mm,采用竖喷方式,室温 $18^\circ\text{C}\sim 28^\circ\text{C}$,相对湿度 $50\%\sim 70\%$;(3) 制备 YAG:1% Ce^{3+} 纳米带,将复合纳米带进行热处理,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,在 900°C 保温 8h,然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 200°C 后自然冷却至室温,得到 YAG:1% Ce^{3+} 纳米带,宽度为 $2.35\sim 4.73\mu\text{m}$,厚度为 $130\sim 330\text{nm}$,长度大于 $100\mu\text{m}$,具有良好的结晶性。本发明的制备方法简单易行,可以批量生产,具有广阔的应用前景。



CN 102392327 A

1. 一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法,其特征在于,采用静电纺丝技术,使用聚乙烯吡咯烷酮 PVP 为高分子模板剂,采用 N, N- 二甲基甲酰胺 DMF 为溶剂,制备产物为铈离子掺杂钇铝石榴石纳米带,其步骤为:

(1) 配制纺丝液

纺丝液中铈源和铈源使用的是硝酸铈和硝酸铈,铝源使用的是硝酸铝,高分子模板剂采用聚乙烯吡咯烷酮 PVP,溶剂采用 N, N- 二甲基甲酰胺 DMF,称取一定量的硝酸铈、硝酸铈和硝酸铝,其中 Y^{3+} 与 Ce^{3+} 的摩尔比为 99 : 1,即 Ce^{3+} 的摩尔百分数为 1%, $[Y^{3+}+Ce^{3+}]$ 与 Al^{3+} 的摩尔比为 3 : 5,溶于适量的 DMF 溶剂中,再称取一定量的 PVP 加入到上述溶液中,于室温下磁力搅拌 6h, PVP 完全溶解,然后放置到密闭容器中静置 2h,直到溶液澄清为止,无气泡存在,得到均匀、透明且有一定粘度的前驱体溶胶,即形成纺丝液,该纺丝液各组成部分的质量百分数为:硝酸盐含量 10%, PVP 含量 22%, 溶剂 DMF 含量 68% ;

(2) 制备 $PVP/[Y(NO_3)_3+Al(NO_3)_3+Ce(NO_3)_3]$ 复合纳米带

采用静电纺丝技术,技术参数为:电压为 10kV,注射器针头喷嘴到接收屏的固化距离为 18cm,注射器针头喷嘴的内径为 1.0mm,采用针头垂直向下竖喷方式,室内温度 $18^{\circ}C \sim 28^{\circ}C$,相对湿度为 50%~70% ;

(3) 制备 YAG:1% Ce^{3+} 纳米带

将所获得的 $PVP/[Y(NO_3)_3+Al(NO_3)_3+Ce(NO_3)_3]$ 复合纳米带进行热处理,技术参数为:升温速率为 $1^{\circ}C/min$,在 $900^{\circ}C$ 保温 8h,然后以 $1^{\circ}C/min$ 的速率降至 $200^{\circ}C$ 后自然冷却至室温,得到 YAG:1% Ce^{3+} 纳米带,宽度为 $2.35 \sim 4.73 \mu m$,厚度为 $130 \sim 330nm$,长度大于 $100 \mu m$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法,其特征在于,高分子模板剂为分子量 $Mr = 90000$ 的聚乙烯吡咯烷酮。

一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备技术领域,具体说涉及一种掺铈钇铝石榴石纳米带的制备方法。

背景技术

[0002] 无机物纳米带的制备与性质研究目前是材料科学、凝聚态物理、化学等学科研究的前沿热点之一。纳米带是一种用人工方法合成的呈带状结构的纳米材料,它的横截面是一个矩形结构,其厚度在纳米量级,宽度可达到微米级,而长度可达几百微米,甚至几毫米。纳米带由于其不同于管、线材料的新颖结构以及独特的光、电、磁等性能而引起人们的高度重视。

[0003] 钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$, 简称 YAG, 具有立方晶体结构, 具有优良的导热性、光学、机械强度以及良好的物理和化学性能。以 YAG 为基质掺杂稀土离子的发光材料是比较理想的光、电功能材料, 在激光、发光显示等领域应用广泛, 受到了普遍的关注。铈掺杂钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, 简称 YAG: Ce^{3+} , 是一种黄色荧光粉, 受到蓝光二极管 LED 的激发产生白光, 这种光源具有耗电量少, 可靠性高, 响应快, 安全环保等优点, 因此 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 荧光粉的研究受到了高度重视。近年来人们对 YAG 和 YAG: Ce^{3+} 纳米材料的研究主要集中在纳米粉体上, 制备方法主要有燃烧合成法、溶胶-凝胶法、水热与溶剂热合成法、共沉淀法等。张华山等, 采用柠檬酸-凝胶燃烧法制备了 YAG 纳米粉体 (材料开发与应用, 2005, 20(3), 5-13); Wang Hongzhi, et al 采用共沉淀法制备了 YAG 纳米粉体 (Materials Science and Engineering, 2000, 288, 1-4); 陶绪堂等, 采用共沉淀法制备了 YAG 单晶纳米粉体 (中国发明专利, 申请号: 200810015683.2); 黄勇等, 采用油包水 (W/O) 结构的微乳液体系, 制备了纳米级球形钇铝石榴石粉体 (中国发明专利, 申请号: 200710118421.4); 夏海平等, 采用 NH_4HCO_3 与 $NH_3 \cdot H_2O$ 的混合溶液作为复合沉淀剂, 利用共沉淀法制备了稀土离子掺杂的钇铝石榴石纳米荧光粉体 (中国发明专利, 申请号: 200910100593.8); Fu Y. P., et al 用燃烧法制备了 YAG: Ce^{3+} 荧光纳米颗粒 (Journal of Alloys and Compounds, 2006, 414(1-2): 181); 张凯等人采用共沉淀法获得了 YAG: Ce^{3+} 纳米荧光粉 (机械工程材料, 2007, 31(1): 53-56); 龙震等人采用共沉淀-流变相法合成了 YAG: Ce^{3+} 荧光粉 (中国稀土学报, 2010, 28(4): 400-402); 贾乃涛等人采用溶剂热法制备出了 YAG: Ce^{3+} 粉体 (山东轻工业学院学报, 2009, 23(3): 33-36); 董相廷等, 采用静电纺丝技术制备了钇铝石榴石纳米纤维 (硅酸盐学报, 2009, 37(4), 580-585); 董相廷等, 采用静电纺丝技术制备了稀土石榴石型化合物纳米纤维 (中国发明专利, 申请号: 200810050467.1)。为了探索新型结构的 YAG: Ce^{3+} 纳米发光材料, 制备 YAG: Ce^{3+} 纳米带是非常必要的。目前未见 YAG: Ce^{3+} 纳米带制备的报道。

[0004] 专利号为 1975504 的美国专利公开了一项有关静电纺丝方法 (electrospinning) 的技术方案, 该方法是制备连续的、具有宏观长度的微纳米纤维的一种有效方法, 由 Formhals 于 1934 年首先提出。这一方法主要用来制备高分子纳米纤维, 其特征是使带电的高分子溶液或熔体在静电场中受静电力的牵引而由喷嘴喷出, 投向对面的接收屏, 从而

实现拉丝,然后,在常温下溶剂蒸发,或者熔体冷却到常温而固化,得到微纳米纤维。近 10 年来,在无机纤维制备技术领域出现了采用静电纺丝方法制备无机化合物如氧化物纳米纤维的技术方案,所述的氧化物包括 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)、 NiO 、 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CuO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 CeO_2 、 LaMO_3 ($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Al)、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等金属氧化物和金属复合氧化物。已有人利用静电纺丝技术成功制备了高分子纳米带 (Materials Letters, 2007, 61 : 2325-2328 ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 2001, 39 : 2598-2606)。有人利用锡的有机化合物,使用静电纺丝技术与金属有机化合物分解技术相结合制备了多孔 SnO_2 纳米带 (Nanotechnology, 2007, 18 : 435704) ;有人利用静电纺丝技术首先制备了 PEO/ 氢氧化锡复合纳米带,将其焙烧得到了多孔 SnO_2 纳米带 (J. Am. Ceram. Soc. , 2008, 91 (1) : 257-262)。目前,未见有 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 纳米带制备的相关报道。因此, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 纳米带既是非常有发展前途的纳米发光材料,又是结构新颖的无机物纳米带,具有广阔的应用前景。

[0005] 利用静电纺丝技术制备纳米材料时,原料的种类、高分子模板剂的分子量、纺丝液的组成、纺丝过程参数和热处理工艺对最终产品的形貌和尺寸都有重要影响。本发明采用静电纺丝技术,以硝酸钇 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,聚乙烯吡咯烷酮 PVP, 分子量为 90000 作为高分子模板剂, N, N- 二甲基甲酰胺 DMF 为溶剂,在最佳的实验条件下,制备出 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3+\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带,再经过高温处理后得到结构新颖的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 纳米带,在本发明中,掺杂的铈离子的摩尔百分数为 1%,标记为 $\text{YAG}:1\% \text{Ce}^{3+}$,即本发明所制备的是 $\text{YAG}:1\% \text{Ce}^{3+}$ 纳米带。

发明内容

[0006] 在背景技术中的制备 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 纳米粉体的方法主要有燃烧合成法、溶胶-凝胶法、水热与溶剂热合成法、共沉淀法等,采用静电纺丝技术制备的是钇铝石榴石纳米纤维和稀土石榴石型化合物纳米纤维。背景技术中的使用静电纺丝技术制备高分子纳米带和 SnO_2 纳米带等,所使用的原料、模板剂和溶剂都与本发明的方法不同。

[0007] 本发明是这样实现的,首先制备出用于静电纺丝的具有一定粘度的纺丝溶液,应用静电纺丝技术进行静电纺丝,制备出 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3+\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带,再经过高温热处理后得到 $\text{YAG}:1\% \text{Ce}^{3+}$ 纳米带。其步骤为:

[0008] (1) 配制纺丝液

[0009] 纺丝液中钇源和铈源使用的是硝酸钇和硝酸铈,铝源使用的是硝酸铝,高分子模板剂采用聚乙烯吡咯烷酮 PVP, 分子量为 90000, 溶剂采用 N, N- 二甲基甲酰胺 DMF, 称取一定量的硝酸钇、硝酸铈和硝酸铝,其中 Y^{3+} 与 Ce^{3+} 的摩尔比为 99 : 1, 即 Ce^{3+} 的摩尔百分数为 1%, $[\text{Y}^{3+}+\text{Ce}^{3+}]$ 与 Al^{3+} 的摩尔比为 3 : 5, 溶于适量的 DMF 溶剂中,再称取一定量的 PVP 加入到上述溶液中,于室温下磁力搅拌 6h, PVP 完全溶解,然后放置到密闭容器中静置 2h,直到溶液澄清为止,无气泡存在,得到均匀、透明且具有一定粘度的前驱体溶胶,即形成纺丝液,该纺丝液各组成部分的质量百分数为:硝酸盐含量 10%, PVP 含量 22%, 溶剂 DMF 含量 68% ;

[0010] (2) 制备 $\text{PVP}/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3+\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 复合纳米带

[0011] 采用静电纺丝技术,技术参数为:电压为 10kV,注射器针头喷嘴到接收屏的固化距离为 18cm,注射器针头喷嘴的内径为 1.0mm,采用针头垂直向下竖喷方式,室内温度

18℃~28℃,相对湿度为50%~70%;

[0012] (3) 制备 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带

[0013] 将所获得的 PVP/[Y(NO₃)₃+Al(NO₃)₃+Ce(NO₃)₃] 复合纳米带进行热处理,技术参数为:升温速率为1℃/min,在900℃保温8h,然后以1℃/min的速率降至200℃后自然冷却至室温,至此得到 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带。

[0014] 在上述过程中所制备的 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的宽度为2.35~4.73 μm,厚度为130~330nm,长度大于100 μm,具有良好的结晶性,属于立方晶系,实现了发明目的。

附图说明

[0015] 图1是 PVP/[Y(NO₃)₃+Al(NO₃)₃+Ce(NO₃)₃] 复合纳米带的 SEM 照片;

[0016] 图2是 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的 XRD 谱图;

[0017] 图3是 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的 SEM 照片,该图兼作摘要附图;

[0018] 图4是 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的 EDS 谱图;

[0019] 图5是 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的激发光谱图;

[0020] 图6是 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的发射光谱图。

具体实施方式

[0021] 本发明所选用的硝酸钇 Y(NO₃)₃·6H₂O、硝酸铈 Ce(NO₃)₃·6H₂O、硝酸铝 Al(NO₃)₃·9H₂O、聚乙烯吡咯烷酮 PVP,分子量90000、N,N-二甲基甲酰胺 DMF,均为市售分析纯产品;所用的玻璃仪器和设备是实验室中常用的。

[0022] 实施例:称取一定量的硝酸钇、硝酸铈和硝酸铝,其中 Y³⁺ 与 Ce³⁺ 的摩尔比为99:1,即 Ce³⁺ 的摩尔百分数为1%, [Y³⁺+Ce³⁺] 与 Al³⁺ 的摩尔比为3:5,溶于适量的 DMF 溶剂中,再称取一定量的 PVP 加入到上述溶液中,于室温下磁力搅拌6h, PVP 完全溶解,然后放置到密闭容器中静置2h,直到溶液澄清为止,无气泡存在,得到均匀、透明且有一定粘度的前驱体溶胶,即形成纺丝液,该纺丝液各组成部分的质量百分数为:硝酸盐含量10%, PVP 含量22%,溶剂 DMF 含量68%;将配制好的纺丝溶液加入纺丝装置的注射器中,进行静电纺丝,技术参数为:电压为10kV,注射器针头喷嘴到接收屏的固化距离为18cm,注射器针头喷嘴的内径为1.0mm,采用针头垂直向下竖喷方式,室内温度18℃~28℃,相对湿度为50%~70%,得到 PVP/[Y(NO₃)₃+Al(NO₃)₃+Ce(NO₃)₃] 复合纳米带。将所制备的 PVP/[Y(NO₃)₃+Al(NO₃)₃+Ce(NO₃)₃] 复合纳米带进行热处理,技术参数为:升温速率为1℃/min,在900℃保温8h,然后以1℃/min的速率降至200℃后自然冷却至室温,得到 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带。所制备的 PVP/[Y(NO₃)₃+Al(NO₃)₃+Ce(NO₃)₃] 复合纳米带表面光滑平整,见图1所示。所制备的 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带具有良好的晶型,其衍射峰的晶面间距 d 值和相对强度与 Y₃Al₅O₁₂ 的 PDF 标准卡片(33-0040)所列的 d 值和相对强度一致,属于立方晶系,空间群为 I_a3d,见图2所示。所制备的 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的宽度为2.35~4.73 μm,厚度为130~330nm,长度大于100 μm,见图3所示。YAG:1% Ce³⁺ 纳米带由 Y、Al、Ce 和 O 元素组成(Au 来自于 SEM 制样时表面镀的 Au 导电层),见图4所示。当监测波长为525nm时,所制备的 YAG:1% Ce³⁺ 纳米带的激发光谱主峰位于460nm处的强宽谱带,属于 Ce³⁺ 离子的 ²F_{7/2} → 5d 的跃迁,见图5所示。在460nm的蓝光激发下, YAG:1% Ce³⁺ 纳米带发射出主峰位于525nm

的明亮黄光,它对应于 Ce^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁,见图 6 所示。

[0023] 当然,本发明还可有其他多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员当可根据本发明做出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

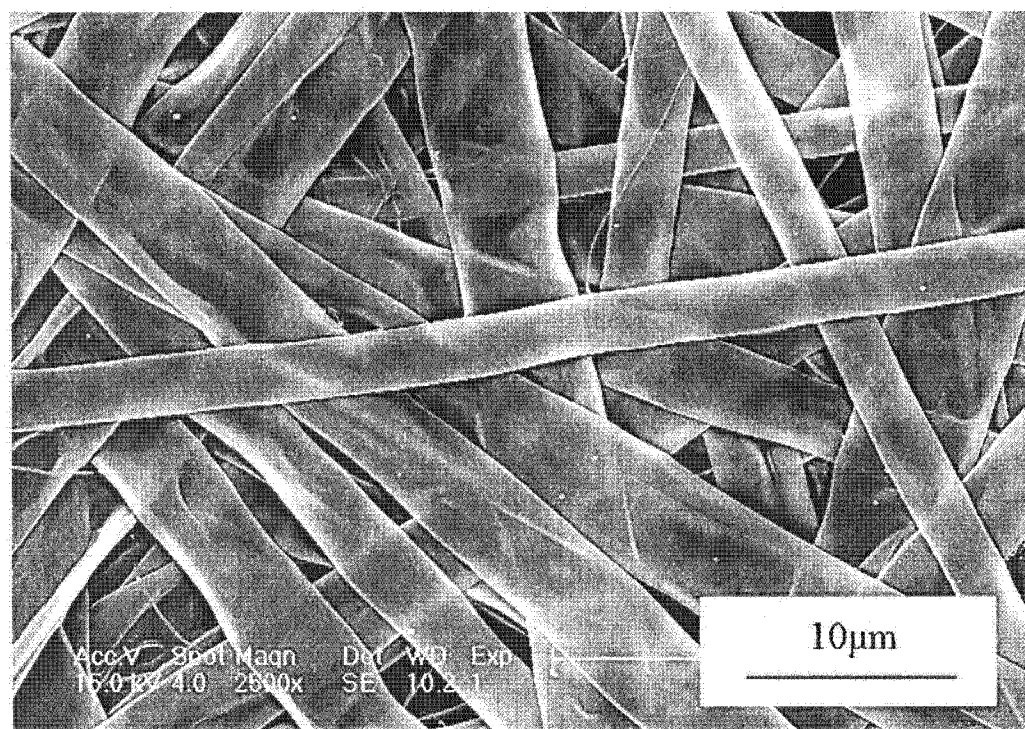


图 1

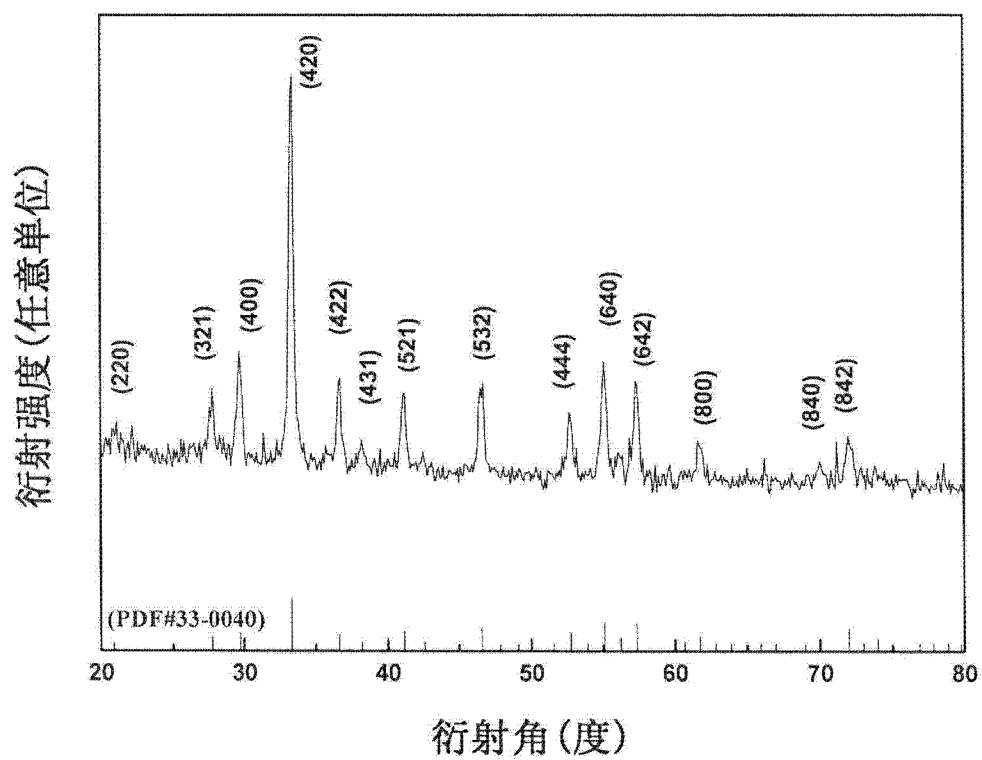


图 2

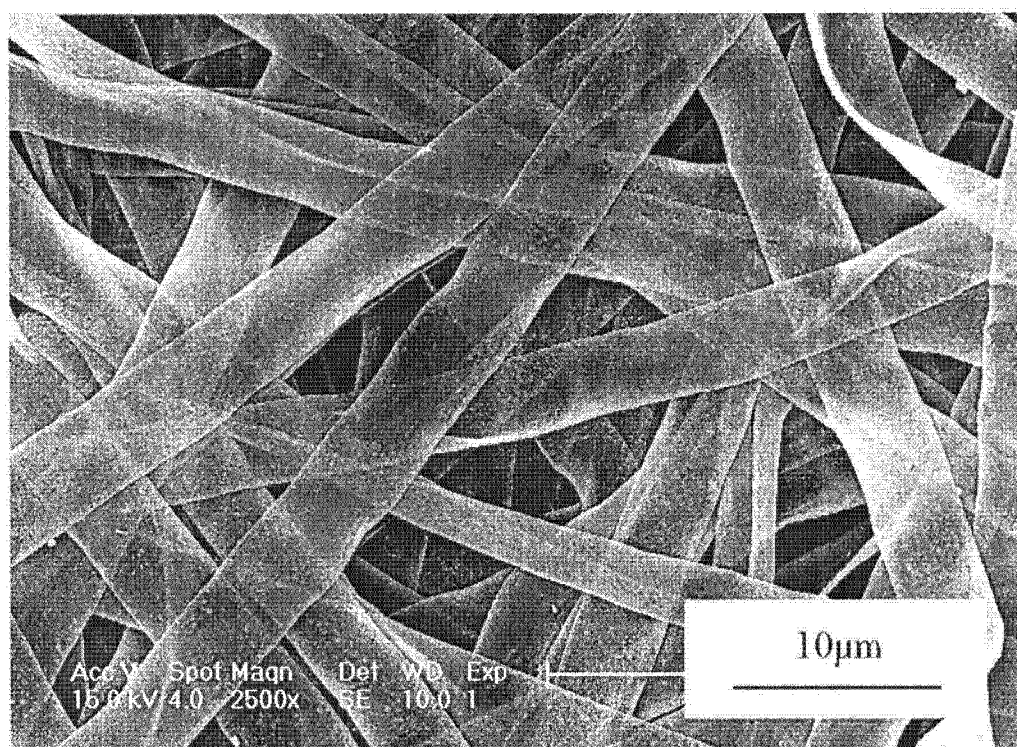


图 3

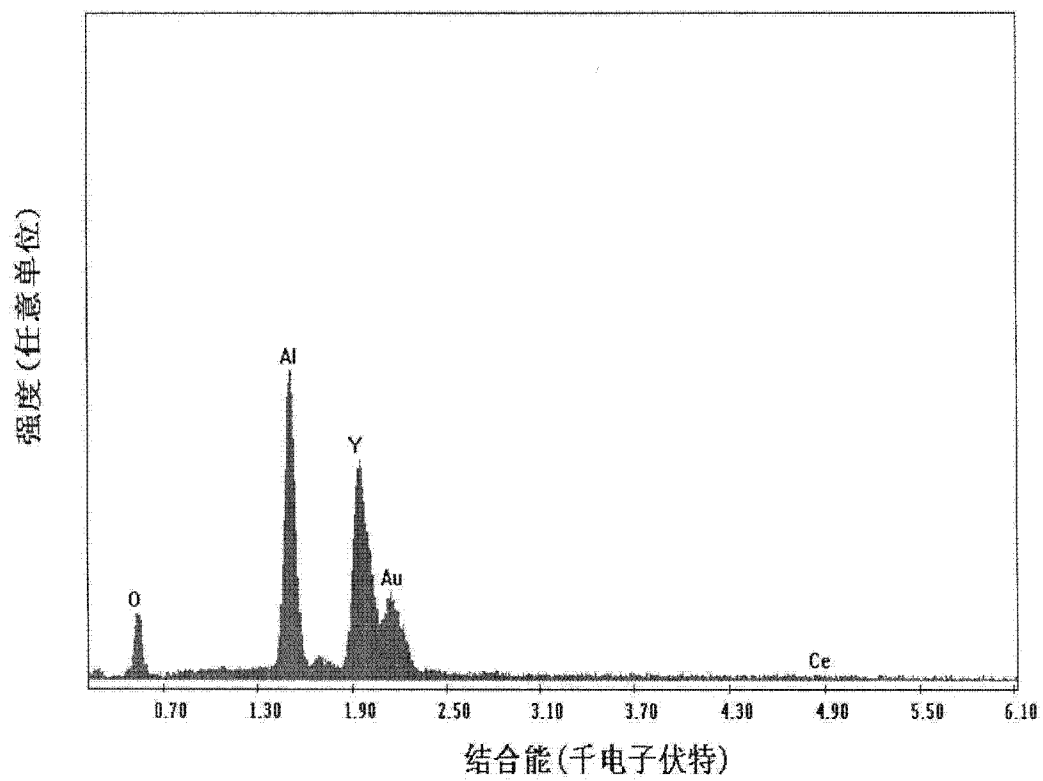


图 4

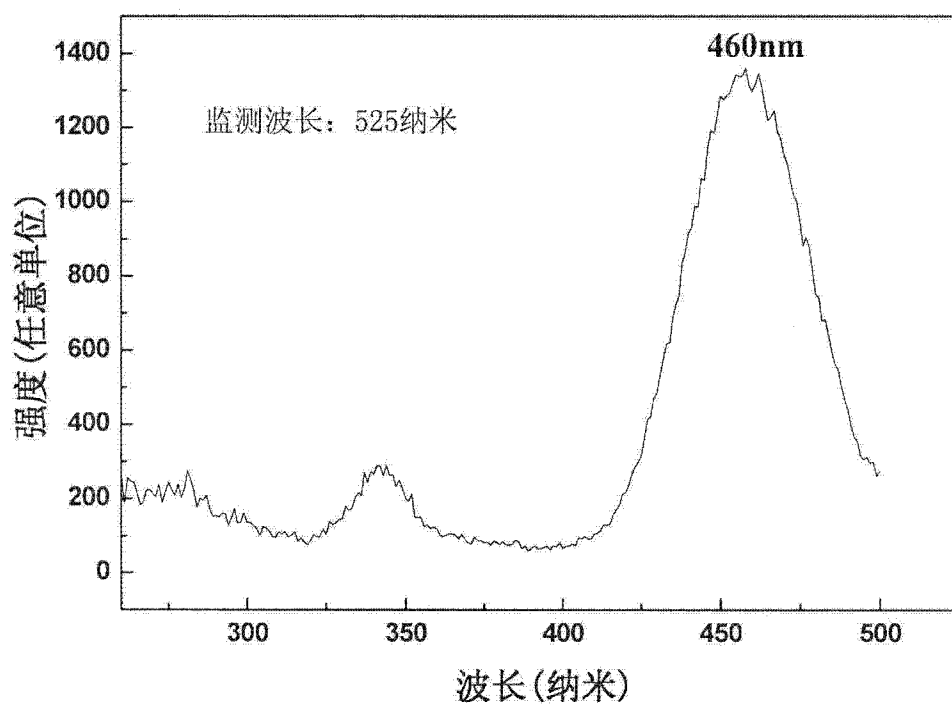


图 5

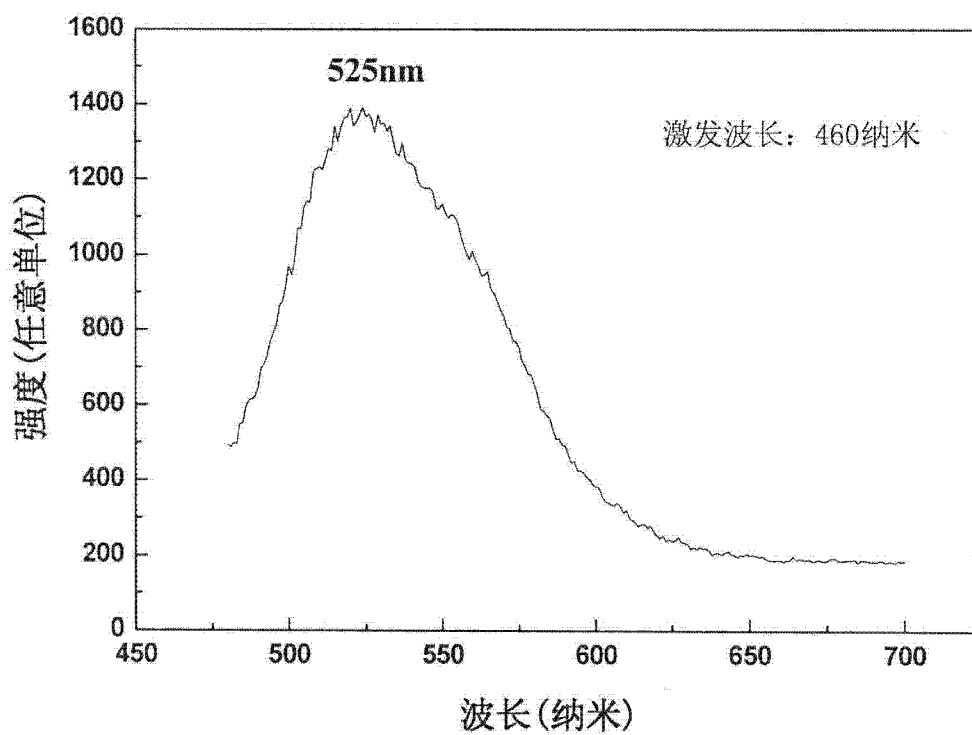


图 6