

# 柔性 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{SiO}_2$ 纳米纤维薄膜的制备及其发光性能

张书娴, 崔 博, 王宏志, 李耀刚, 张青红

(东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了柔性  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维薄膜, 采用 SEM、XRD、FT-IR、TG 和 PL 等测试方法对材料进行表征。 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维薄膜在热处理后纤维直径变小, 纤维表面平滑无粘连。通过控制升温速度, 纤维薄膜经热处理后仍具有较高的力学强度,  $750^\circ\text{C}$  热处理后其拉伸强度可达 4.31 MPa, 经过多次弯曲仍能保持原样。在 392.6 nm 光源激发下,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维薄膜在 570~670 nm 附近呈现出来自于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  的发射峰。当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为 8mol% 时, 经过  $750^\circ\text{C}$  热处理后  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维薄膜的发光强度达到最大值。

**关 键 词:** 静电纺丝; 柔性;  $\text{SiO}_2$  纤维薄膜; 发光性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Preparation and Luminescence Properties of Flexible $\text{Eu}^{3+}$ Doped $\text{SiO}_2$ Fibrous Membranes

ZHANG SHU-XIAN, CUI BO, WANG HONG-ZHI, LI YAO-GANG, ZHANG QING-HONG

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:**  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{SiO}_2$  fibrous membranes were prepared by Sol-Gel and electrospinning methods. The obtained samples were characterized by SEM, XRD, FT-IR, TG, PL, etc. By heat-treatment, the organic components were removed slowly and the diameters of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{SiO}_2$  fibers decreased. SEM images exhibit that the surface of the fibers retains smooth and uniform after heat-treatment. By controlling the heating rate, the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{SiO}_2$  fibrous membranes present relatively high tensile strength at about 4.31 MPa after heat-treatment at  $750^\circ\text{C}$ . The samples exhibit no cracks after bending and recovering process. By excited by 392.6 nm light, the emission peaks between 570-670 nm are observed, which attributes to the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  transition. The strongest emission peak situates at 616 nm results from  $\text{Eu}^{3+} ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition. The optimal heat-treatment temperature is  $750^\circ\text{C}$ . PL spectra also show that the luminescence intensity attains the highest value at the concentration of 8mol%  $\text{Eu}^{3+}$  doped.

**Key words:** electrospinning; flexible;  $\text{SiO}_2$  fibrous membranes; luminescence properties

传统结构的 LED 照明光源, 在封装过程中首先将荧光粉体与树脂混合, 然后通过分散-点胶过程

将其均匀地包覆在芯片表面, 因此颗粒尺寸不均匀会严重影响封装后的器件性能。利用静电纺丝技术

收稿日期: 2014-12-18; 收到修改稿日期: 2015-02-05

基金项目: 高等学校学科创新引智计划(111-2-04); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110075130001); 教育部创新团队发展计划(IRT1221); 上海市科委项目(12nm0503900, 13JC1400200)

The Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (111-2-04); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20110075130001); Innovative Research Team in University (IRT1221); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (12nm0503900, 13JC1400200)

作者简介: 张书娴(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: susansmile@yeah.net

通讯作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

制备的纳米荧光纤维薄膜, 封装前就具备LED荧光转换材料所需的结构, 满足了封装过程对荧光材料颗粒大小和分散状态的要求, 可以显著提高LED的发光均匀性<sup>[1]</sup>。2007年, Yu等<sup>[2]</sup>通过静电纺丝方法制备出立方晶型结构的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米纤维, 但是由于热处理后纤维力学强度较差, 宏观上无法成膜, 限制了其广泛应用。如何获得具有一定力学强度的无机荧光纤维膜是一个重要的课题。近年来科学家通过静电纺丝技术制备了 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ <sup>[3-6]</sup>等无机纳米纤维薄膜, 可进行弯折并具有一定的力学强度, 拓展了静电纺丝无机纳米纤维在各领域的应用。

在照明和信息显示领域,  $\text{SiO}_2$ 可与稀土元素单相掺杂或多相共掺杂, 常用来作为良好的发光基质材料<sup>[7-8]</sup>。其中 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{SiO}_2$ 发光材料具有较好的紫外吸收、较好的光通效率和发光亮度等优点, 可作为良好的红色发光材料<sup>[9-10]</sup>。

本工作通过调控溶胶-凝胶和静电纺丝过程中各项参数, 制备了 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{SiO}_2$ 纤维薄膜。利用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪、X射线衍射仪、荧光光谱仪和万能材料试验机来研究其形貌结构与发光性能和机械性能之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

六水合硝酸铕( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )由上海帝阳化工有限公司提供, 九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、正硅酸四乙酯(TEOS)和聚乙烯醇(PVA, 数均分子量约为80000)由国药试剂有限公司提供, 超纯水为实验室自制。

### 1.2 实验过程

称取一定量的PVA颗粒, 加入到盛有超纯水的三口瓶中, 常温下搅拌3~5 h, 使其充分溶胀。在90℃油浴锅中加热10 h, 充分搅拌使其完全溶解。称取0.2mol%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和1mol%~10mol%的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入超纯水中, 磁力搅拌30 min, 待其完全溶解后再加入正硅酸四乙酯溶液, 磁力搅拌24 h获得澄清透明的前驱体溶液。其中超纯水与正硅酸四乙酯的摩尔比为1:11.5。为了调节溶液粘度, 分别将不同浓度前驱体溶液与9wt% PVA溶液按质量比1:1.3混合搅拌, 在常温下搅拌5 h, 得到可用于静电纺丝的均匀透明纺丝液。

抽取一定量纺丝液, 注射器金属针头与高压发生器正极相连, 负极与贴有铝箔的平板相连。静电

纺丝过程中调节纺丝电压为18 kV, 接收距离为22 cm, 推进速度为0.5 mL/h, 制备前驱体纤维膜。

将薄膜置于50℃真空干燥箱中, 干燥24 h。将干燥后的前驱体纤维薄膜置于马弗炉中, 控制升温速度为1℃/min, 分别升至不同温度并保温4 h, 随后自然降温, 获得 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{SiO}_2$ 荧光纤维膜。

### 1.3 测试表征

采用荷兰Phenom公司的G2 Pro型台式扫描电子显微镜观察热处理前后纤维形貌。采用Rigaku D/max-2550Pc型X射线衍射仪对样品进行物相分析。测试条件为Cu靶,  $K\alpha$ 辐射( $\lambda=0.154$  nm, 管电压40 kV, 电流200mA, 扫描速度为0.02°/s)。采用Netzsch公司的TG209F1型热重分析仪测试样品固含量及有机物分解温度。使用Thermo公司Nicolet8700型红外光谱仪的ATR附件, 测试前驱体纤维膜及热处理后纤维膜的红外透过光谱。采用JASCO FP-6600型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。使用Instron5969万能材料试验机测试不同温度热处理后纤维的力学强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维薄膜的形貌分析

影响静电纺丝过程及纤维形态的参数主要包括溶液的浓度、粘度、表面张力、电场强度、两极间的距离、溶液流速、空气温度及湿度等<sup>[11-14]</sup>。通过调节各种参数, 制备纤维薄膜, 其微观形貌如图1(a)所示。前驱体纤维平均直径约为800~900 nm, 纤维表面光滑。经过650℃热处理4 h后, 前驱体纤维中有机物及残留溶剂被除去, 纤维发生较大收缩(如图1(b)所示), 直径减小至500~600 nm左右, 纤维相互间无粘连。

### 2.2 纤维薄膜的物相分析

图2为1mol% $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{SiO}_2$ 荧光纤维薄膜经过

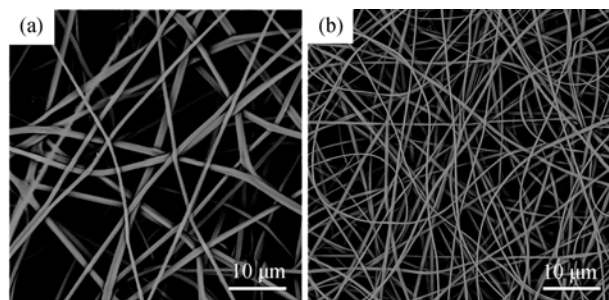


图1 热处理前后荧光纤维膜的SEM照片(a)未处理(b)650℃处理  
Fig. 1 SEM images of fibrous membranes before (a) and after (b) heating treatment

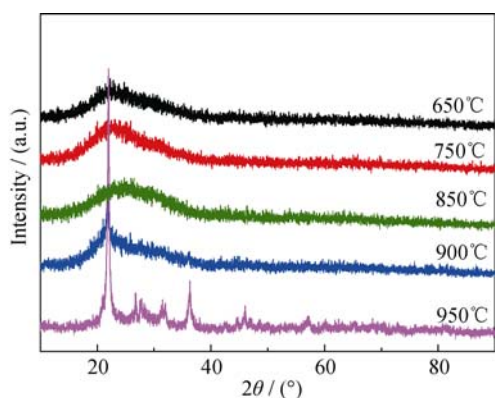


图 2 不同温度热处理后前驱体纤维膜的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for fibrous membranes after heat-treatment at different temperatures

不同温度热处理后的 XRD 图谱, 从图中可以看出  $10^\circ \sim 40^\circ$  为非晶态  $\text{SiO}_2$  的特征峰, 表明  $650 \sim 850^\circ\text{C}$  热处理后样品仍保持非晶态,  $900^\circ\text{C}$  热处理样品已经开始出现部分结晶, 直至  $950^\circ\text{C}$  热处理样品结晶明显。

### 2.3 纤维薄膜的红外分析

图 3 分别为前驱体纤维膜和  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  荧光纤维膜的傅里叶红外光谱, 由图 3 可知,  $3300\text{ cm}^{-1}$  左右的宽吸收带为羟基的伸缩振动峰, 主要由自由水、水合氧化物上的羟基以及参与反应的部分结合水造成;  $2942\text{ cm}^{-1}$  为 C-H 的伸缩振动;  $1652\text{ cm}^{-1}$  为酯基中 C=O 的伸缩振动峰;  $1436\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰为羟基的弯曲振动峰, 与体系内的自由水有关。 $1080\text{ cm}^{-1}$  是 Si-O-Al 键的非对称伸缩振动峰;  $960\text{ cm}^{-1}$  处的峰是由 Si-OH 和 Si-OR(烷氧基)所引起的;  $796\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰来自于 Si-O-Si 键的弯曲振动<sup>[15]</sup>。由图 3 分析可知, 前驱体纤维薄膜中存在 Si-O-Si 和 Si-O-Al 等结构单元, 经  $650^\circ\text{C}$  热处理后样品中不含有机物。

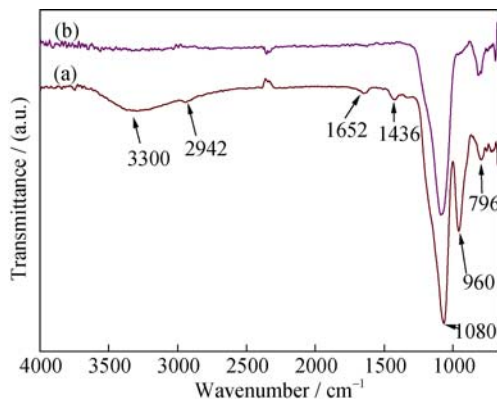


图 3 前驱体纤维膜和  $650^\circ\text{C}$  热处理后  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  荧光纤维膜的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the fibrous membranes before (a) and after (b) heat-treatment at  $650^\circ\text{C}$

### 2.4 纤维薄膜的热重分析

热处理过程中如果升温速度过快, 纤维表面容易出现裂纹, 从而造成纤维薄膜变形, 甚至断裂。为了确定有机物分解温度, 实验对前驱体薄膜的热失重行为进行分析。图 4 为前驱体纤维膜和 PVA 颗粒的 TG 曲线, 由曲线可以看出, PVA 粉末有 3 个失重峰, 分别位于  $287^\circ\text{C}$ 、 $440^\circ\text{C}$  和  $523^\circ\text{C}$ 。随着温度的升高, 前驱体纤维膜的重量百分数逐渐下降: 第一失重阶段, 样品中水分的脱除及硅醇基团的自缩聚引起  $50 \sim 120^\circ\text{C}$  范围内的重量损失; 第二失重阶段的温度范围为  $160 \sim 350^\circ\text{C}$ , 其重量损失是由 PVA 侧链分解引起的; 当温度达到  $400^\circ\text{C}$  时, 样品发生第三次失重, PVA 的 C-C 主链开始分解, 直至  $550^\circ\text{C}$  基本分解完成,  $620^\circ\text{C}$  后前驱体纤维膜质量维持恒定<sup>[16-17]</sup>。前驱体纤维膜在  $100 \sim 900^\circ\text{C}$  范围内总质量损失为 48%, 无机残留量高达 52%, 使得热处理过程中纤维形变较小, 纤维膜能够保持较为完整的宏观形貌, 为后续的应用提供可能。

### 2.5 纤维薄膜的力学性能

通过溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备前驱体纤维薄膜, 并通过热处理过程去除有机成分, 得到纯无机纤维薄膜, 其物理结构类似于无纺布。由于样品制备过程中参数一定, 低于  $900^\circ\text{C}$  的热处理过程后仍能保持  $\text{SiO}_2$  非晶态, 纤维微观形貌具有较好一致性和均匀性, 反映在宏观形貌上为自支撑纤维薄膜。而纤维薄膜力学性能的影响因素多且复杂, 本文仅讨论  $8\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下不同温度热处理后样品的力学性能, 来考察纤维膜的热稳定性和柔韧性。从图 5(a)可以看出, 实验制备的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维膜具有较好的柔韧性, 经多次弯曲后, 纤维表面无裂痕, 可自由回复原状。参照塑料薄膜和膜材料拉伸性能测试的标准方法, 制备  $2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$

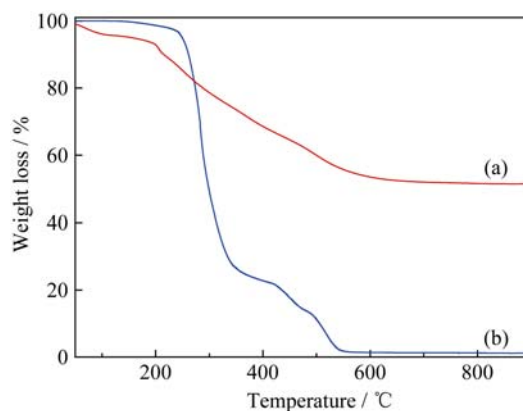


图 4 前驱体纤维薄膜(a)和 PVA 颗粒(b)的热失重曲线

Fig. 4 TG curves of hybrid fibrous membranes (a) and PVA powder (b)



图5 样品弯曲示意图(a)和待测试样品图(b)

Fig. 5 Photographs of the blending sample (a) and the sample for testing (b)

的样品条,并将其固定在“匚”字形坐标纸上(如图5(b))。

对样品进行拉伸测试,每个样品测量5次,结果取平均值并计算标准偏差。由图6(a)可以看出,650℃和750℃时纤维薄膜拉伸强度变化不大(4.31 MPa),900℃热处理后纤维薄膜强度较小。图6(b)为使用万能材料试验机对750℃热处理后的试样进行拉伸往复循环实验的应力-应变图,由图中可以看出,纤维薄膜经4%拉伸循环18次后,仍能

保持较大强度,说明薄膜具有较好的力学稳定性,有望应用于LED贴片封装领域。

## 2.6 纤维薄膜的特征光谱

图7为650℃热处理后纤维膜的荧光光谱。图7(a)为激发光谱图,由图可见纤维膜可以被350~480 nm的光源有效激发,其激发峰361、411和463 nm分别对应Eu<sup>3+</sup>的<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>i</sub>(i=4、3、2)处的特征激发跃迁,而激发峰380和392.6 nm分别对应于<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>7</sub>和<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub><sup>[18]</sup>,其中最强激发峰位置在392.6 nm。

图7(b)为纤维膜的发射光谱图,在560~660 nm监控波段内存在三个发射峰,分别为588.2、616和650 nm,这三个发射峰主要是由Eu<sup>3+</sup>的激发态<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=1、2、3)基态跃迁引起的。其中588.2 nm处Eu<sup>3+</sup>处于严格反演对称中心格位,Eu<sup>3+</sup>的发射主要以磁偶极矩跃迁为主。当发射峰为616 nm时,Eu<sup>3+</sup>处于偏离反演对称中心格位,存在<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的电偶极跃迁,属于超灵敏跃迁,只有在对称性较低的配

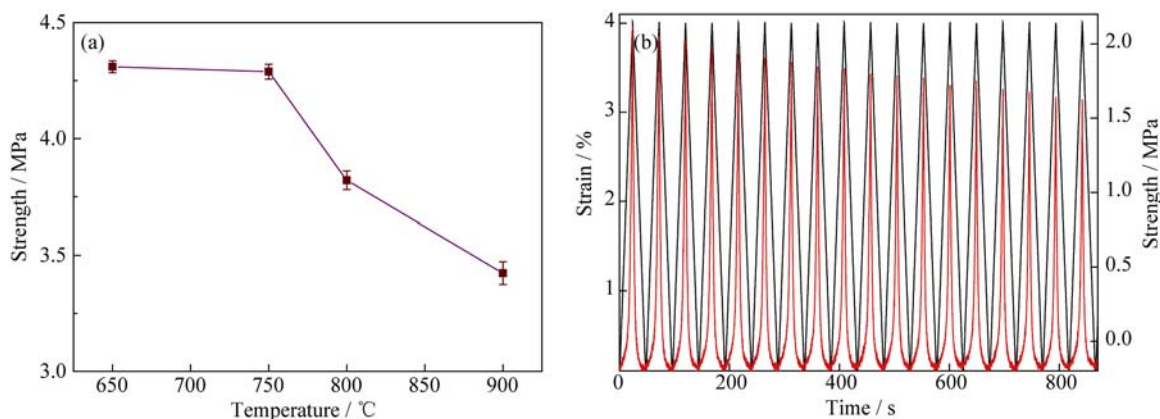


图6 不同温度热处理后纤维薄膜拉伸强度变化曲线(a)和纤维薄膜4%拉伸循环往复曲线(b)

Fig. 6 Strength of fibrous membranes change with heat-treatment temperature (a) and 4% tensile recycle curve of fibrous membranes (b)

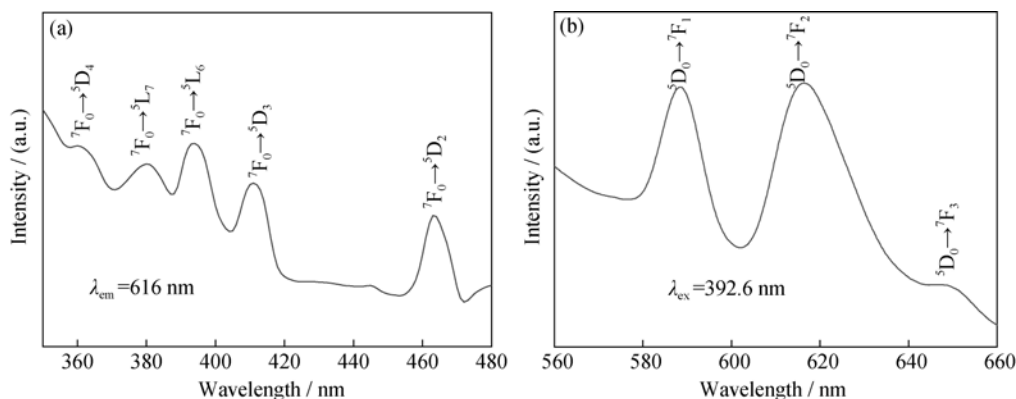


图7 荧光纤维膜的特征光谱(a)激发光谱和(b)发射光谱

Fig. 7 Excitation and emission spectra of fibrous membranes

(a)  $\lambda_{em}=616$  nm; (b)  $\lambda_{ex}=392.6$  nm



位环境中才能产生, 受环境对称性影响很大, 因此可推测  $\text{Eu}^{3+}$  处于对称性较低的配位环境中<sup>[19]</sup>。

## 2.7 热处理温度对纤维薄膜发光性能的影响

图 8(a)为不同温度热处理后荧光纤维薄膜的发射光谱( $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量为 1.5mol%), 由图可以看出, 随着热处理温度的升高, 薄膜发光强度先增强后减弱, 750℃热处理后发射峰强度最高, 800℃热处理后样品发光强度显著下降。图 8(b)为不同热处理温度下  $\text{Eu}^{3+}$  的电偶极跃迁强度  $I_e$ (对应  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁强度)与磁偶极跃迁强度  $I_m$ (对应  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁强度)的比值变化, 由图可以看出, 随着热处理温度的升高,  $\text{Eu}^{3+}$  周围环境的对称性先升高后降低, 最强发射峰  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的跃迁强度随热处理温度的升高先增强后减弱。

## 2.8 掺杂浓度对纤维薄膜发光性能的影响

图 9 为 750℃热处理后纤维薄膜的发射光谱(激发波长为 392.6 nm), 由图可知, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加, 发射峰强度先增加后减弱, 出现了浓度猝灭现象。对于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  激发态跃迁, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{SiO}_2$  基质中发光中心增多,  $\text{Eu}^{3+}$  从外界

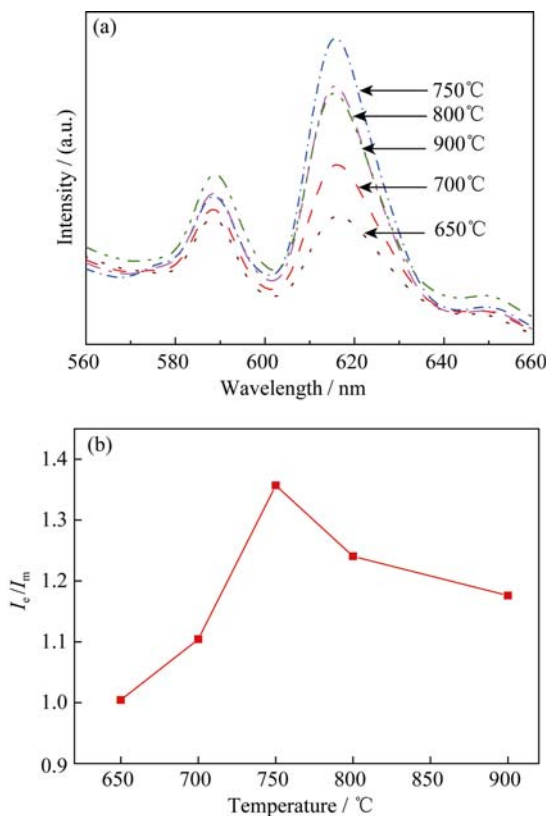


图 8 不同热处理温度后荧光纤维膜的发射光谱(a)和  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  /  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁的强度比(b)

Fig. 8 Emission spectra (a) and intensity ratio of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  transition (b) of fibrous membranes heat-treated at different temperatures

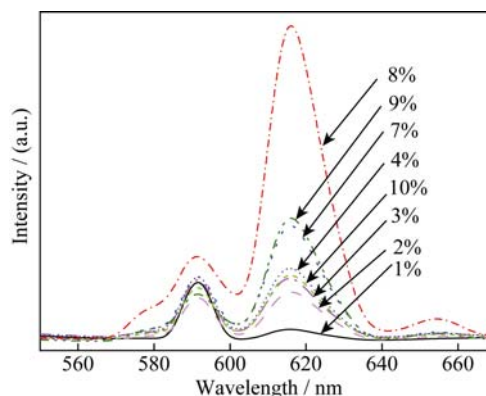


图 9 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的纤维薄膜的荧光光谱

Fig. 9 Emission spectra of fibrous membranes for different concentrations of  $\text{Eu}^{3+}$

吸收能量变多, 因而  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁发光强度增大。但随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的不断增大, 相邻  $\text{Eu}^{3+}$  离子距离不断靠近, 导致离子相互间发生团聚, 使得离子键能量传递加剧, 部分能量通过基质网格迁移而消耗掉, 因而发光强度在 8mol% 掺杂后出现下降趋势。

## 3 结论

采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  荧光纤维薄膜。样品经 750℃热处理后仍保持非晶态  $\text{SiO}_2$  结构, 具有较好的力学强度, 其最大拉伸强度可达 4.31 MPa, 经多次弯曲不发生断裂。在 392.6 nm 附近光源的激发下,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  纤维膜在 570~670 nm 波长范围内存在发射峰, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁。750℃热处理后  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  荧光纤维薄膜发光最强,  $\text{Eu}^{3+}$  最大掺杂浓度为 8mol%。所获得的具有一定柔性的纳米纤维膜有望应用于 LED 新型封装领域。

## 参考文献:

- [1] GU Y, ZHANG Q, WANG H, *et al.*  $\text{CaSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ :  $\text{Eu}$  nanofiber mat based on electrospinning: facile synthesis, uniform arrangement, and application in white LEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(44): 17790–17797.
- [2] YU H, SONG H, PAN G, *et al.* Preparation and luminescent properties of europium-doped yttria fibers by electrospinning. *Journal of luminescence*, 2007, **124**(1): 39–44.
- [3] ZHANG P, JIAO X, CHEN D. Fabrication of electrospun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers with  $\text{CaO-SiO}_2$  additive. *Materials Letters*, 2013, **91**: 23–26.
- [4] QIANG W, JIAN D, JIANG L, *et al.* Flexible inorganic nanofibrous membranes with hierarchical porosity for efficient water purification. *Chemical Science*, 2013, **4**(12): 4378–4382.

- [5] CHEN Y, MAO X, SHAN H, *et al.* Free-standing zirconia nanofibrous membranes with robust flexibility for corrosive liquid filtration. *RSC Advances*, 2014, **4(6)**: 2703–2710.
- [6] YANG L, RAZA A, SI Y, *et al.* Synthesis of superhydrophobic silica nanofibrous membranes with robust thermal stability and flexibility *via in situ* polymerization. *Nanoscale*, 2012, **4(20)**: 6581–6587.
- [7] FRANZO G, VINCIGUERRA V, PRIOLO F. The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals. *Applied Physics A*, 1999, **69(1)**: 3–12.
- [8] YU M, LIN J, FANG J. Silica spheres coated with  $\text{YVO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  layers *via* Sol-Gel process: a simple method to obtain spherical core-shell phosphors. *Chemistry of Materials*, 2005, **17(7)**: 1783–1791.
- [9] PETIT L, GRIFFIN J, CARLIE N, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Dy}^{3+}$ , Au co-doped  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. *Materials Letters*, 2007, **61(14)**: 2879–2882.
- [10] JIN T, TSUTSUMI S, DEGUCHI Y, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of the europium and terbium complexes incorporated into a silica matrix using a Sol-Gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **252(1)**: 59–66.
- [11] BAUMGARTEN P K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, **36(1)**: 71–79.
- [12] MUNIR M M, SURYAMAS A B, ISKANDAR F, *et al.* Scaling law on particle-to-fiber formation during electrospinning. *Polymer*, 2009, **50(20)**: 4935–4943.
- [13] SHENOY S L, BATES W D, FRISCH H L, *et al.* Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, 2005, **46(10)**: 3372–3384.
- [14] THERON S A, ZUSSMAN E, YARIN A L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 2004, **45(6)**: 2017–2030.
- [15] INNOCENZI P. Infrared spectroscopy of Sol-Gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **316(2)**: 309–319.
- [16] SHAO C, KIM H Y, GONG J, *et al.* Fiber mats of poly (vinyl alcohol)/silica composite *via* electrospinning. *Materials Letters*, 2003, **57(9)**: 1579–1584.
- [17] CHOI S S, LEE S G, IM S S, *et al.* Silica nanofibers from electrospinning/Sol-Gel process. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22(12)**: 891–893.
- [18] NOGAMI M, ABE Y. Properties of Sol-Gel-derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses using  $\text{Eu}^{3+}$  ion fluorescence spectra. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1996, **197(1)**: 73–78.
- [19] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 88–94.