

低温活化合成含硅氮氧化物材料研究进展

刘 茜¹, 周真真^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 含硅氮氧化物是一类重要的结构/功能一体化材料, 在耐磨耐蚀、高速切削、压力密封、发光基质和碱性催化等领域有重要应用。含硅氮氧化物制备技术经历了高温固相反应法、自蔓延高温合成法、碳热还原氮化法、湿化学合成结合碳热还原氮化法等演变, 呈现持续发展的态势。本文综述了作者研究团队十余年在低温活化合成含硅氮氧化物粉体及纤维的研究进展, 重点介绍基于介孔模板组装的微纳尺度碳热还原氮化法以及 SiC 还原辅助溶胶-凝胶氮化法制备含硅氮氧化物, 并展望了低温活化合成含硅氮氧化物材料的发展方向和前景。

关 键 词: 含硅氮氧化物; 介孔模板组装; 碳热还原氮化; SiC 还原剂; 溶胶-凝胶; 综述

中图分类号: O61 文献标识码: A

Progress in Activated-synthesis of Si-based Oxynitrides Materials at Low Temperatures

LIU Qian¹, ZHOU Zhen-Zhen^{1,2}

(1. The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Si-based oxynitride is an important type of structure/function integrated materials and has got wide applications in the fields of wear resistance, corrosion resistance, high speed cutting, pressure sealing, phosphors host, alkaline catalysis, and so on. The preparation of Si-based oxynitrides powders has undergone different development stages: high temperature solid state reaction (SSR), self-propagating high temperature synthesis (SHS), carbothermal reduction and nitridation (CRN), wet-chemical route combined with CRN, and others, presenting a sustained development trend. In this paper, the research progress in the activated-synthesis of Si-based oxynitrides powders and fibers at low calcination temperatures is reviewed over the past ten years, mainly focusing on the carbothermal reduction nitridation at micro-nano scale based on mesoporous template assembly as well as SiC reduction assisted Sol-Gel nitridation method. The development trend and applications of the low temperature activated-synthesis of Si-based oxynitrides materials are also prospected.

Key words: Si-based oxynitrides; mesoporous template assembling; carbothermal reduction nitridation; SiC reductant; Sol-Gel; review

含硅氮氧化物的突出特点是以高密度分布的 SiX_4 ($\text{X}=\text{O}, \text{N}$) 配位四面体为基本结构单元, 具有很强的共价键性, 显示出优异的力学性能、化学稳定性和热稳定性等。

在各种含硅氮氧化物中, Sialon 是一类具有代表性的化合物。Sialon 是 Si_3N_4 的固溶体, 是 Si_3N_4

结构中的 Si-N 键被 Al-O 和 Al-N 键部分取代而形成的一类新化合物。根据原子堆垛方式的差异, Sialon 主要以两种晶型存在: α -Sialon 是 α - Si_3N_4 的固溶体, 其化学通式为 $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (v 表示 M 离子的价态, M 代表由金属氧化物添加剂提供的金属阳离子); β -Sialon 是 β - Si_3N_4 的固溶体, 是

由 Z 个 Si-N 键被 Z 个 Al-O 键取代而形成, 其化学通式为 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 < z < 4.2$)^[1-3]。此外, Si-O-N 系、RE-Si-O-N 系等化合物也是含硅氮氧化物家族中的重要成员。

Sialon 陶瓷具有较高的断裂强度、硬度和热稳定性, 以及良好的抗热震和抗氧化性等, 已作为重要的结构材料获得广泛应用^[4]。 β -Sialon 晶粒易生长成长柱状, 在陶瓷基体中产生增韧效果; 而金属阳离子可嵌入 α -Sialon 结构中的原子堆垛孔洞, 赋予 α -Sialon 独特的光、电、磁等性能^[5]。1996 年和 1997 年, Karunaratne^[6]和沈志坚^[7]等率先报道了稀土离子掺杂 Sialon 的光学性能, 引发了人们将 Sialon 作为功能材料的研究兴趣。2002 年, 解荣军^[8]和 Krevel^[9]等分别以 Sialon 作为高稳定性光转换材料的基质, 开启了氮氧化物荧光材料在白光 LED 领域的应用之路。

Sialon 陶瓷通常是以 Si_3N_4 、AlN、 Al_2O_3 、 M_xO_y (M 是稀土元素或 Li、Mg、Ca 等元素) 等混合物为原料, 以金属氧化物作为烧结助剂, 在高温下通过液相烧结机制获得致密化^[10]。然而 Sialon 陶瓷制备过程中通常采用机械方法混合原料, 无法达到分子及原子尺度的均匀混合; 并且使用烧结助剂不可避免地会引入杂质离子, 导致低熔点玻璃相和晶界相形成, 最终引起材料力学性能下降, 在一定程度上劣化了 Sialon 陶瓷的使用性能, 也限制了其实际应用范围。因此, 合成高质量 Sialon 粉体具有十分重要的意义^[11-12]。

Sialon 等氮氧化物的传统合成方法包括: 高温固相反应法、自蔓延高温合成法、碳热还原氮化法等。高温固相反应法较苛刻, 既要求原料纯度高, 又要求高温反应; 而自蔓延高温合成法的反应速度快, 产物纯度高, 但对设备有特殊要求; 碳热还原氮化法工艺较简单, 成本低, 可实现工业化生产, 但原料不易混合均匀, 影响合成效果, 产物中残碳还会影响材料性能。因此, 发展含硅氮氧化物的新型合成方法始终是该领域的研发热点之一。随着纳米材料合成技术的发展, 溶胶-凝胶方法(Sol-Gel)、水热合成方法(Hydrothermal)、纳米浇注法(Nano-casting)等技术逐渐被应用于氮氧化物粉体的合成, 显著改善了反应物的混合均匀性及微纳尺度的反应充分性, 但氮化程度的提高仍是一个棘手的难题^[13-16]。

本研究团队近 10 余年发展了多种低温活化合成氮氧化物方法, 重点包括基于介孔模板组装的微纳尺度碳热还原氮化合成系列 Sialon 粉体以及 SiC 还原辅助溶胶-凝胶氮化法制备 RE-Si-O-N 系列荧光材料, 主要研究进展综述如下。

1 形貌可控氮氧化物粉体的制备

基于介孔硬模板组装的微纳尺度反应所发展的合成技术, 用于制备形貌可控氮氧化物粉体。以二氧化硅为代表的介孔硬模板, 其热稳定及化学稳定性良好, 并具有独特的纳米尺寸孔道(孔径 4~6 nm)和比表面积大等优点, 能够在介孔孔道中均匀地负载活性物种(或离子), 已广泛应用于化学组装制备先进材料和分子器件等领域^[17-20]。本项研究工作提出了介孔模板纳米浇注结合碳热还原氮化制备含硅氮氧化物粉体的新思路, 采用高活性介孔二氧化硅为原料, 通过硬模板组装方式, 在介孔二氧化硅的孔道中填充碳和铝源, 获得纳米尺度混合均匀的介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物; 再以此复合物为原料进行碳热还原氮化反应。该方法利用介孔孔道内外负载的高活性位点以及介孔孔道利于氮(氨)气输运的特点, 使 SiO_2 、 Al_2O_3 、C 和 N_2 间的反应接触面积增加, 从而缩短碳热还原氮化反应所需时间, 降低反应温度, 并通过硬模板形貌“遗传”特性, 高效制备形貌可控的氮氧化物材料。

1.1 Sialon 粉体的合成

众所周知, β -Sialon 晶粒易生长成长柱状, 在陶瓷基体中可产生增韧效果, 使体材料具有更强的断裂韧性, 在结构材料领域发挥重要作用; 而 α -Sialon 晶粒具有等轴生长的特点, 且金属阳离子可嵌入原子堆垛孔洞, 赋予其光、电、磁等功能特性。基于介孔硬模板组装的微纳尺度反应可以制备形貌可控的 Sialon 粉体^[19-20]。

以 β -Sialon 粉体为例, 其制备过程是以介孔氧化硅 SBA-15 为硬模板, 蔗糖为碳源, 无机铝盐为铝源, 以此获得介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物。将得到的复合前驱物作为原料进行碳热还原氮化, 在优化的氮(氨)气体流量、反应温度(1370~1420℃)、保温时间(4~6 h)条件下得到氮化产物。最后在空气中 600℃煅烧 6 h 除去过量的残碳。粉体制备过程的示意图如图 1 所示^[19]。

在合成全过程中, 纳米浇注是核心步骤, 关系到能否获得纳米尺度混合均匀的介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物。表 1 给出了不同制备阶段产物的比表面积、孔容以及平均孔径数据。碳和铝源注入后, 介孔碳/氧化硅/氧化铝复合物的比表面积、孔容和平均孔径较之 SBA-15 模板的比表面积、孔容和平均孔径大幅减小, 在一定程度上说明碳和铝源进入了 SBA-15 的介孔孔道。另外, 与机械混合法产物相比, 利用纳米浇注获得的介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物具有更大的比表面积(机械法混合原料的比表面积通常小于 100 m²/g)。较大的比表面积使

得在碳热还原氮化过程中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 C 和 N_2 间的反应面积增加, 从而缩短了碳热还原氮化反应所需时间, 并降低了反应温度。

此外, 通过控制纳米浇注过程还可有效调节介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物中的 $\text{Si} : \text{Al} : \text{C}$ 的摩尔比, 从而制备成分可控的 β -Sialon 粉体, 包括 $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$ ($Z=1$)、 $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ ($Z=2$)、 $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ($Z=3$) 等。并且, 合成粉体遗传了介孔模板的初始形貌(见图 2), 通过改变介孔模板的形貌, 可实现产物形貌的有效调控。

在成功制备具有不同 Z 值 β -Sialon 粉体的基础上, 本课题组研究了 α -Sialon 粉体的制备工艺。选择 Ca^{2+} 为烧结助剂及电价平衡离子(以无机盐为钙源, 通过纳米浇注掺杂), 合成温度为 1500°C , 保温时间 6 h , 氮气流量 1 L/min , 最终成功合成了 $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{0.8}\text{N}_{15.2}$ 粉体, 其形貌遗传了棒状 SBA-15 硬模板的特征。

由此可见, 介孔模板纳米浇注结合碳热还原氮化是低温活化合成 Sialon 粉体的有效途径。

1.2 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉体的合成

氮化硅($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)是 Si-O-N 体系中唯一的三元

化合物, 其优异的介电性质和增韧作用受到广泛关注。对于需要介电损耗低、介电常数小的应用领域而言, 球形形貌的粉体较之棒状及其它形貌的粉体具有更优良的介电性能; 而对于陶瓷增韧应用领域而言, 制备具有棒状形貌的粉体可以作为第二相或增韧相, 从而有利于后续制备具有棒晶显微结构的复合陶瓷材料, 以期增加复合块体陶瓷断裂过程中的裂纹扩展路径, 提高材料的断裂功。针对不同应用领域的要求, 需要制备不同形貌的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷粉体。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的合成温度范围较窄, 仅依靠介孔二氧化硅的高活性不足以支撑其合成反应的进行, 通过引入微量氧化物助剂来改变介孔二氧化硅表面的键合方式, 从而提高介孔二氧化硅的反应活性。在本项研究中, 分别采用 SBA-15 棒及介孔二氧化硅球作为硬模板, 制备不同形貌的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉体。选择 Y_2O_3 作为助剂, 通过介孔模板组装的微纳尺度高温氮化合成路线, 使得合成反应在 1250°C 下发生, 比传统碳热还原氮化法降低了 100°C ^[21-25]。引入微量 Y_2O_3 助剂诱导了 Y_2SiO_5 中间相的生成, 改变了氧化硅模板表面部分 Si 原子与 O 原子的结合方式, 使纯粹的 $[\text{SiO}_4]$ 硅氧四面体转变成 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{YO}_8]$ 的结合方式。

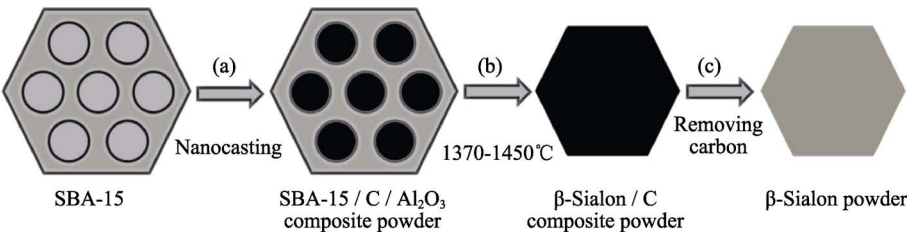


图 1 介孔硬模板法结合纳米浇注及碳热还原氮化合成 β -Sialon 粉体过程示意图^[19]
Fig.1 Schematic processing of β -Sialon powder synthesis via a combination route of mesoporous hard template, nano-casting, and carbothermal reduction nitridation^[19]

表 1 样品的比表面积, 孔容和平均孔径^[19]
Table 1 Surface area, pore volume, and average pore size of samples^[19]

Sample	Surface area, $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume, $V_{\text{BJH}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size, $D_{\text{pore}}/\text{nm}$
SBA-15 hard template	577.0	0.88	6.1
SBA-15/C/ Al_2O_3 composited precursor	359.0	0.23	2.6
$\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ product $1420^\circ\text{C}/6\text{ h}$ ($Z=3$)	15.8	0.03	7.7

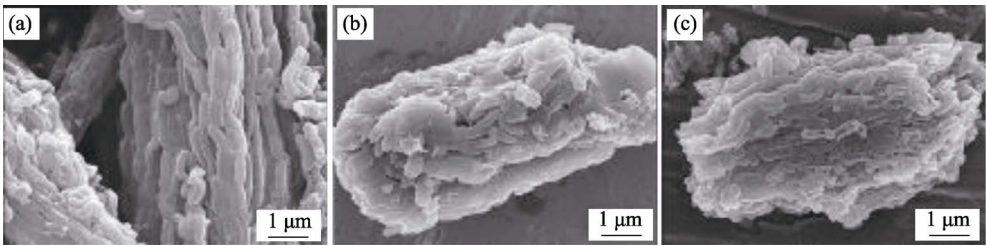


图 2 (a) SBA-15、(b)介孔碳/氧化硅/氧化铝复合前驱物和(c) $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ 粉体的 SEM 照片^[19]
Fig. 2 SEM microscopic images of (a) SBA-15, (b) SBA-15/C/ Al_2O_3 composite precursors and (c) resultant $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ product powders^[19]

这种混合键合方式有助于提高氧化硅模板的反应活性^[26-28],从而促使其能够在较低的温度下发生碳热还原氮化反应,相关反应机理如图 3 所示^[24]。

利用介孔硬模板/碳源前驱体作为反应物,可使反应原料在微观尺度达到均匀分布,从而可以在介孔孔道内壁及外表面同步发生反应,使制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉体保持介孔二氧化硅模板的初始形貌。如图 4 所示,在 1280°C 下反应 7 h 之后,得到棒状及球状形貌的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷粉体。图 4(a)中所示为 SBA-15 单个颗粒,图 4(b)所示为利用 SBA-15/C 作为反应物制备得到的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 单个颗粒, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 颗粒继承了 SBA-15 的棒状形貌。如图 4(c)和(d)所示,以介孔球 MMS/C 作为反应物制备得到的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 同样保持了 MMS 的球状形貌^[24]。由此可见,通过改变介孔二氧化硅模板的形貌,可以有效控制最终合成粉体的形貌。

2 氮氧化物荧光粉体的低温活化合成

新型的氮氧化物荧光材料在晶体结构设计上表现出更多的灵活性和多变性,形成了庞大的氮氧化物发光基质材料库,可以说含硅氮氧化物是由含硅氧化物发展而来的,用 N 部分取代或全取代晶格格位中的 O,形成以高密度分布的 SiX_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) 配位四面体为基本组成单元的结构。由于 N^{3-} 比 O^{2-} 具有更强的共价性,在含硅氮氧化物荧光材料结构中,电子云重排效应和晶体场劈裂效应更强,使得其中常用的发光离子 Ce^{3+} 或 Eu^{2+} 的最低 5d 导带能级下移幅度更大,因此氮氧化物荧光粉的激发和发射光谱会发生相对红移,从而改善荧光粉的显色指数。此外,由于 SiN_4 配位四面体在基质晶格中的排布比 SiO_4 更

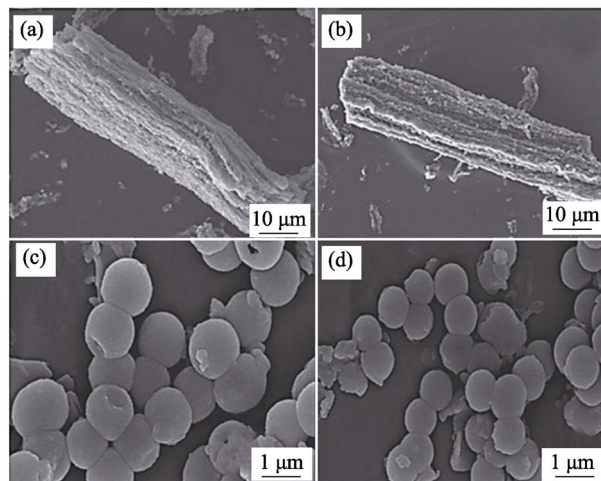


图 4 (a)SBA-15 颗粒, (b)利用 SBA-15/C 添加 0.5mol% Y_2O_3 在 1280°C 反应 7 h 后的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 单个颗粒, (c)介孔二氧化硅球 (MMS), (d)利用 MMS/C 添加 0.5mol% Y_2O_3 在 1280°C 反应 7 h 后的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 颗粒的 SEM 照片^[24]

Fig. 4 SEM images of (a) SBA-15 particle, (b) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ particle prepared using a SBA-15/C composite with 0.5mol% Y_2O_3 calcined at $1280^\circ\text{C}/7\text{ h}$, (c) mesoporous silica spheres (MMS), and (d) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ particle prepared using a MMS/C composite with 0.5mol% Y_2O_3 calcined at $1280^\circ\text{C}/7\text{ h}$ ^[24]

为紧密,因此斯托克斯位移变小,由此,可以提高荧光粉的发光效率和荧光热猝灭性能^[29]。但是,目前氮氧化物荧光粉主要采用高温固相反应方法制备,所需的合成温度高,能耗大,且产物后期机械破碎细磨易引入杂质并改变颗粒表面状态,劣化了荧光粉的性能,因此,亟需发展低温合成方法来制备氮氧化物荧光材料。

2.1 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉制备及其光谱特性

$\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 是一种新型的 LED 荧光粉,其发光光谱范围涵盖了紫外、近紫外和蓝光波段,可与紫外 LED 及蓝光 LED 芯片很好匹配,且具有热稳定性好、发光效率高、色纯度高优点,在大功率、高显色指数 ($R_a > 95$) 的白光 LED 等领域有着广泛的应用前景^[9,30-35]。然而, $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 的合成温度高,对掺杂容忍度及均匀性要求高,采用传统固相反应法难以获得高质量的荧光粉,需要发展新型合成方法^[36-37]。

基于前述所发展的以 SBA-15 为硬模板、结合纳米浇注和碳热还原氮化的合成方法,我们成功制备了高质量的 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉^[38]。其中, SBA-15 硬模板的介孔结构和高表面活性等特性有效地降低了 $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的合成温度。在合成过程中,采用纳米浇注的方法使得 Al 源、C 源和稀土 Eu 源均可均匀地填充分布到 SBA-15 的纳米孔道内(部分包覆在表面),使得在后续的碳热还原氮化过程中,

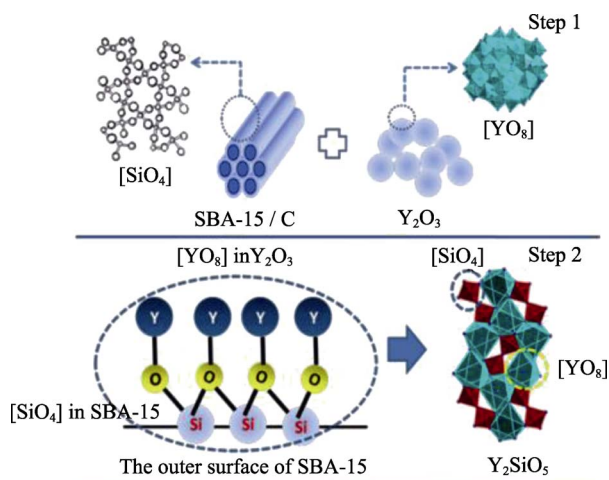


图 3 SBA-15 与 Y_2O_3 反应生成 Y_2SiO_5 的机理示意图^[24]

Fig. 3 Illustration of the reaction scheme of Y_2SiO_5 formation between Y_2O_3 and SBA-15^[24]

N_2 气能够有效地传输到这些纳米尺度的“微反应器”中,与Al源、C源和Eu源在较低的热处理温度下反应生成 β -Sialon:Eu²⁺荧光粉。而且,SBA-15硬模板起到了载体对发光离子Eu²⁺的保护作用,负载的固定作用降低了由于颗粒之间多重散射带来的光输出损失^[39-41]。

合成产物 β -Sialon: x Eu²⁺($z=1.00$)的发射光谱呈现独特的连续调变特性,即随着Eu²⁺离子掺杂浓度的变化($x=0.010\sim 0.200$),荧光粉的发光呈现以蓝光为主 \rightarrow 蓝光、绿光并存 \rightarrow 绿光为主的变化趋势。当Eu²⁺离子掺杂浓度较低时($x\leq 0.025$),出现以蓝光为主的发光峰(~ 410 nm),且蓝光的发光强度随着Eu²⁺离子掺杂浓度的增加而增强;当Eu²⁺离子掺杂浓度进一步增大到 $x=0.200$ 时,发光以绿光为主(图5)^[38]。

图6显示 β -Sialon:0.05Eu²⁺($z=1.00$)荧光粉的高温荧光光谱及其归一化的积分强度随温度的变化曲线。当激发波长分别为265和275 nm时, β -Sialon:Eu²⁺荧光粉的发光强度随温度的变化呈现先增强后减弱的趋势,且在温度为100℃时达到最强。当温度继续升高到250℃时,荧光粉的发光强度仍能保持室温下(25℃)发光强度的85%以上。 β -Sialon晶格是由(Si,Al)(O,N)₄四面体相连接组成的刚性网络结构,同时,介孔硬模板法制备 β -Sialon:Eu²⁺荧光粉也使Eu²⁺发光离子均匀分布在荧光粉颗粒之中。上述两种因素的共同作用使得 β -Sialon:Eu²⁺荧光粉具备优异的热稳定性,使其在大功率LED照明领域具有潜在优势。

2.2 Sialon:Eu²⁺纤维合成及其光谱特性

静电纺丝技术是一种制备纳米级纤维的有效方

法,可获得直径约数纳米到数微米之间的连续纤维,且合成产物具有大比表面积、高孔隙率、高轴向弹性和灵活性,而且质量轻,拥有良好的机械性能^[42-43]。通过调节静电纺丝的电压强度、针头形状、接收距离、纺丝液粘度、溶剂种类等关键技术参数,还可对产物形貌、结构和成分实现控制。近几年该技术已被移植到陶瓷纤维制备领域^[44-45],本课题组完善了静电纺丝方法,将其成功用于制备 β -Sialon:Eu²⁺荧光纤维^[46]。以正硅酸乙酯为Si⁴⁺源、以无机铝盐为Al³⁺源、硝酸铕为Eu²⁺源、蔗糖为碳源,加入适量无水乙醇、水、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为高分子聚合物,搅拌至均匀透明粘稠溶液,得到纺丝原液。调节好纺丝电压,注射器推进速度参数,针头与滚筒距离等,进行静电纺丝,获得纤维前驱体。将纤维前驱体置于管式炉中,在N₂或Ar保护气氛下900℃碳化4 h;然后对前驱体纤维被覆活性炭粉(足以覆盖纤维表面),使之与碳化后的蔗糖共同作为碳热还原剂发挥协同作用,并在碳管炉中1460℃高温煅烧,气氛为氮气,最后对得到的产物进行保温除碳。纤维产物结晶良好(图7),形貌均匀,表面光滑(图8)。

合成的纤维产物在紫外光照射下发射蓝光(峰值470 nm),源于Eu²⁺离子中5d \rightarrow 4f的电子跃迁。随着Eu与Si的摩尔比值逐渐增大, β -Sialon:Eu²⁺纤维的发光强度逐渐增大,直至掺杂浓度淬灭。

2.3 Y₅Si₃O₁₂N:Eu²⁺荧光粉制备及其光谱特性

本课题组发展了一种新型的以SiC取代碳的还原辅助溶胶-凝胶方法,成功制备了异价取代的氮氧化物Y₅Si₃O₁₂N:Eu²⁺荧光粉,克服了使用活性炭作为碳热还原剂造成的残留碳导致光吸收的难题。以TEOS、Y(NO₃)₃、Eu(NO₃)₃和SiC为起始原料,通过溶胶-

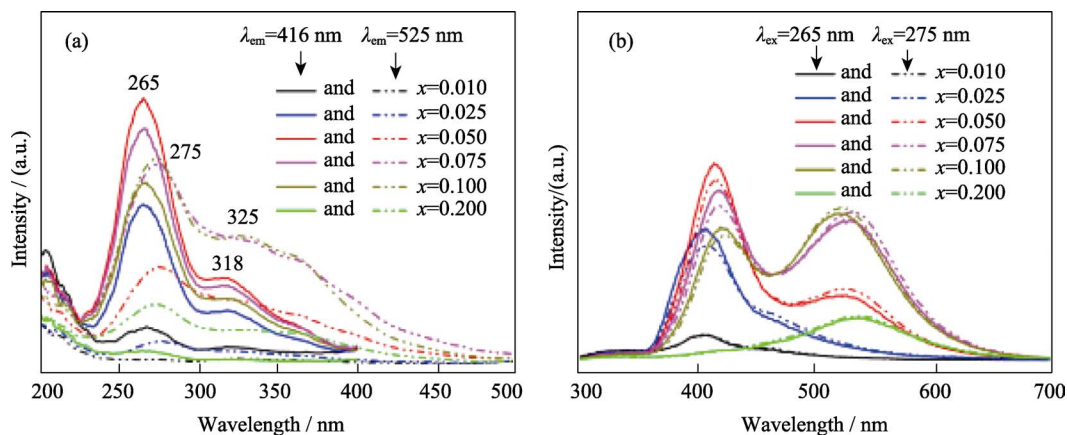


图5 β -Sialon: x Eu²⁺($z=1.00$, 掺杂浓度 $x=0.010\sim 0.200$)荧光粉的(a)激发光谱($\lambda_{em}=416$ 及525 nm)和(b)发射光谱($\lambda_{ex}=265$ 及275 nm),粉体合成温度1400℃^[38]

Fig. 5 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of β -Sialon: x Eu²⁺ ($x=0.010\sim 0.200$, $z=1.00$) phosphor samples with various x values, synthesized at 1400℃ ($\lambda_{ex}=265, 275$ nm, $\lambda_{em}=416, 525$ nm)^[38]

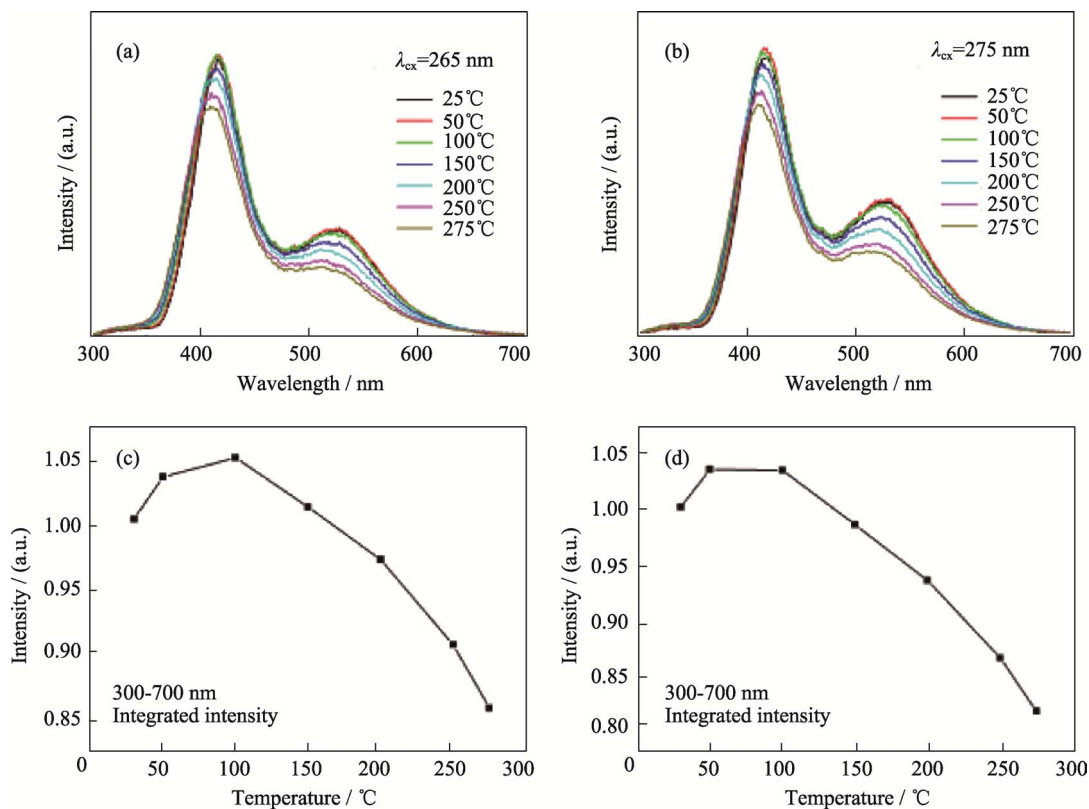


图 6 β -Sialon : 0.05Eu²⁺ ($z=1.00$) 荧光粉的高温荧光光谱图 ($T=25\sim 275\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[38]

Fig. 6 PL emission spectra of as-synthesized β -Sialon : 0.05Eu²⁺ ($z=1.00$) phosphor sample synthesized at 1400 $^{\circ}\text{C}$, measured in an increasing temperature range from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 275 $^{\circ}\text{C}$ ^[38]

(a) $\lambda_{\text{ex}}=265\text{ nm}$ and (b) $\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$. Normalized temperature dependence of integrated emission intensity of the same phosphor sample as above: (c) $\lambda_{\text{ex}}=265\text{ nm}$ and (d) $\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$

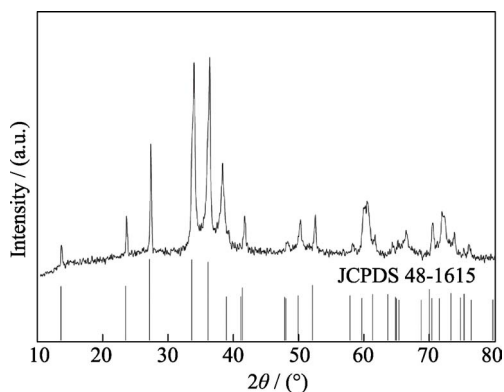


图 7 1460 $^{\circ}\text{C}$ 合成, 以蔗糖为还原剂再被覆活性碳得到的 β -Sialon : Eu²⁺ 纤维的 XRD 图谱^[46]

Fig. 7 XRD patterns of β -Sialon : Eu²⁺ fibers calcined at 1460 $^{\circ}\text{C}$, using sucrose and carbon powders as duplicate reducing agents^[46]
Inserted lines at bottom are the standard XRD patterns of β -Sialon host indexed to JCPDS card (48-1615, Si₃AlON₇)

凝胶过程制备 Y₂O₃-Eu₂O₃-SiO₂-SiC 复合前驱体, 在 N₂ 气氛中, 前驱体于 1400~1600 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围常压煅烧 5 h, 即可得到 Y_{5(1-x)}Si₃O₁₂N : 5xEu²⁺ 目标产物。如图 9 所示, 产物结晶性良好, 相纯度高^[47]。

采取基于正硅酸乙酯 TEOS 的溶胶-凝胶方法制备 Y₂O₃-Eu₂O₃-SiO₂-SiC 复合前驱体的优势在于:

有助于原料的均匀分散及混合, 加大反应接触面, 进而增强反应活性; 利用 TEOS 的水解反应形成凝胶, 凝胶的三维网状结构可固定所加入的微米级 SiC (还原剂作用), 防止 SiC 沉降, 进而使 SiC 和脱硝基后得到的金属氧化物和热解得到的 SiO₂ 均匀混合, 使高温煅烧时发生的化学反应可以有效进行。其中, SiC 在高温氮化过程中对前驱物形成目标

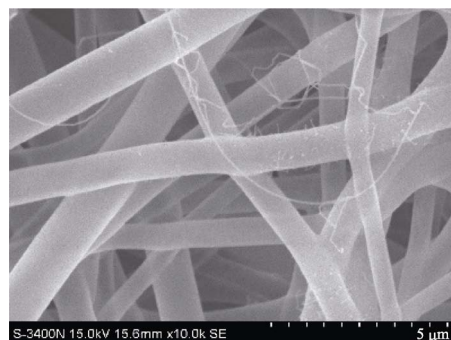


图 8 1460 $^{\circ}\text{C}$ 碳热还原处理, 蔗糖及活性炭粉作为复合还原剂得到的 β -Sialon : Eu²⁺ 纤维形貌的 SEM 照片^[46]

Fig. 8 Morphology image of β -Sialon : Eu²⁺ fibers calcined at 1460 $^{\circ}\text{C}$, using sucrose and carbon powders as duplicate reducing agents^[46]

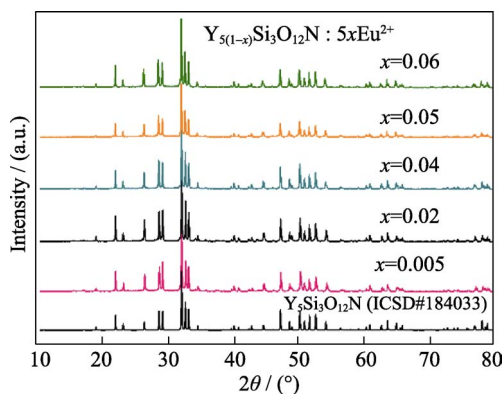
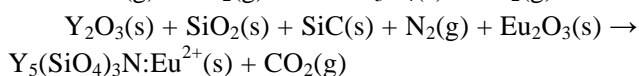
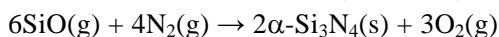
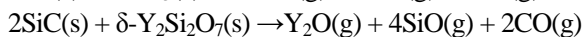
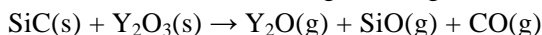
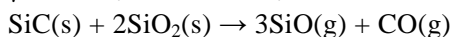
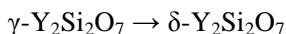
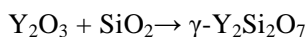


图9 1560℃煅烧5 h得到的 $Y_{5(1-x)}Si_3O_{12}N: 5xEu^{2+}$ ($x = 0.005 \sim 0.06$) 荧光粉的XRD图谱^[47]

Fig. 9 XRD patterns of $Y_{5(1-x)}Si_3O_{12}N: 5xEu^{2+}$ ($x = 0.005 \sim 0.06$) calcined at 1560 °C for 5 h^[47]

产物 $Y_5Si_3O_{12}N$ 及原料中高化合价 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 中起了决定性的作用。 SiC 在高温氮化过程中发挥的热还原作用可归纳为如下系列反应^[48-51]:



$Y_{5(1-x)}Si_3O_{12}N: 5xEu^{2+}$ 荧光粉(稀土离子掺杂浓度 $x=0.003 \sim 0.06$) 在 365 nm 波长光激发下的发射光谱归一化结果如图 10(a) 所示, 相应的色坐标和荧光粉在 365 nm 紫外灯辐照下的发光图片如图 10(b) 所示。图 10(a) 显示, 随着 Eu^{2+} 掺杂浓度逐渐增大, $Y_5Si_3O_{12}N: Eu^{2+}$ 荧光粉的发射谱峰在 507~596 nm 大范围呈现出连续可调控特性, 图 10(b) 表明

$Y_5Si_3O_{12}N: Eu^{2+}$ 的发光可实现蓝绿光→橙红光发射的广色域调控。将同基质的 $Y_5Si_3O_{12}N: Eu^{2+}$ 和 $Y_5Si_3O_{12}N: Ce^{3+}$ 两种荧光粉进行复合, 这两种荧光粉均能被 365 nm 的紫外芯片有效激发, 用环氧树脂封装后, 制备出一系列白光 LED 简易光源器件, 获得的白光 LED 的光谱组成接近太阳光光谱, 其显色指数 R_a 范围为 91.78~96.2, 明显高于商业荧光粉 $YAG: Ce^{3+}$ 与蓝光芯片组合的数值 ($R_a < 75$), 该类荧光粉在照明、显示、植物生长补光等领域展现出良好的应用前景。

3 结束语

综上所述, 采用本团队所开发的低温活化技术路线制备含硅氮氧化物具有明显优势。通过介孔氧化硅硬模板纳米浇注结合碳热还原氮化成功制备了形貌可控 $Si-Al-O-N$ 系陶瓷粉体, 合成温度降低、保温时间缩短、介孔硬模板对产物粉体的形貌遗传效应显著; 用 SiC 取代活性炭作为强还原剂, 可有效改变碳热还原的反应路径, 诱发中间产物 SiO 和 CO 还原气体生成, 强化了碳热还原氮化机制, 并抑制了残碳的生成, 对合成含硅氮氧化物荧光粉基质有重要意义, 可降低残碳对光的吸收效应。

鉴于低温活化技术路线的优势, 融合介孔硬模板材料新系列的拓展成果(如介孔氧化铝、介孔氧化钛、介孔氧化锆等), 可发展出具有通用性和普适性的介孔硬模板纳米浇注结合碳热还原氮化合成方法, 制备多品种、多系列的氮氧化物高性能粉体等形态的材料, 探索形貌可控介孔硬模板对最终粉体材料形貌特征形成的诱导作用, 并开展不同形貌粉体的烧结活性研究及陶瓷组织结构分析, 揭示粉体形貌

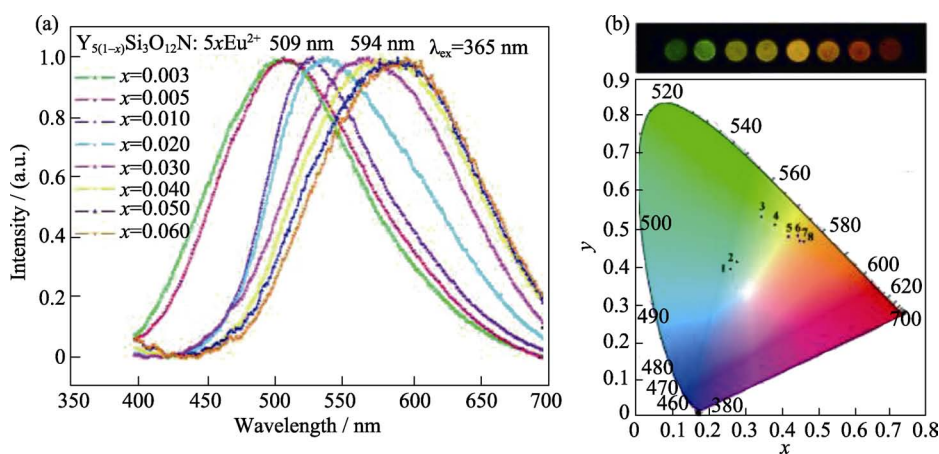


图 10 $Y_{5(1-x)}Si_3O_{12}N: 5xEu^{2+}$ (掺杂浓度 $x=0.003 \sim 0.06$) 荧光粉在 365 nm 波长激发下的归一化发射光谱(a)和发射谱对应的色坐标以及荧光粉在 365 nm 紫外灯辐照下的发光图片(b)^[47]

Fig. 10 (a) Normalized emission spectra ($\lambda_{ex}=365$ nm), (b) corresponding CIE coordinates and photographs under a UV (365 nm) light radiation of $Y_{5(1-x)}Si_3O_{12}N: 5xEu^{2+}$ ($x=0.003 \sim 0.06$) phosphors^[47]

对陶瓷材料微观结构、组织结构及性能的影响,实现陶瓷材料的组织结构可控设计,满足应用领域对材料性能的特殊需求。

致谢: 本文综述的研究工作是作者研究团队的集体贡献,衷心感谢曾参与相关研发工作的研究生们,他们是: 万洁琼(2017 年毕业, 博士), 周遥(2014 年毕业, 博士), 杨华(2014 年毕业, 硕士), 周虎(2013 年毕业, 博士), 卢琦(2013 年毕业, 硕士), 颜强(2010 年毕业, 硕士), 王明辉(2008 年毕业, 硕士), 王家成(2007 年毕业, 博士)、万克树(2003 年毕业, 硕士), 张存满(2003 年毕业, 博士)。

参考文献:

- [1] YOICHI O, OSAMI K. Solid solubility of some oxides in Si_3N_4 . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, **10**(11): 1637.
- [2] JACK K H, WILSON W I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems. *Nat. Phys. Sci.*, 1972, **238**: 28–29.
- [3] HAMPSHIRE S, PARK H K, THOMPSON D P, *et al.* α -Sialon ceramics. *Nature*, 1978, **274**(5674): 880–882.
- [4] EKSTR M T, NYGREN M. Sialon ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(2): 259–276.
- [5] XUE JUNMIN, LIU QIAN, GUI LINHUA. Lower-temperature hot-pressed Dy- α -sialon ceramics with an LiF additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1623–1625.
- [6] KARUNARATNE B S B, LUMBY R J, LEWIS M H. Rare-earth-doped α -Sialon ceramics with novel optical properties. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**(11): 2790–2794.
- [7] SHEN Z J, NYGREN M, HAMPSHIRE U. Absorption spectra of rare-earth-doped α -Sialon ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**(4): 263–266.
- [8] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, *et al.* Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth ($r = \text{Eu}$, Tb , and Pr)-codoped α -sialon ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(5): 1229–1234.
- [9] VAN KREVEL J W H, VAN RUTTEN J W T, MANDAL H, *et al.* Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -sialon materials. *J. Solid State Chem.*, 2002, **165**(1): 19–24.
- [10] LI F J, WAKIHARA T, TATAMI J, *et al.* Synthesis of β -Sialon powder by carbothermal reduction-nitridation of zeolites with different compositions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(6): 2535–2540.
- [11] ZHOU Y, YOSHIKAWA Y I, HIRAO K, *et al.* Preparation of Eu-doped β -Sialon phosphors by combustion synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(9): 3082–3085.
- [12] KIMOTO K, XIE R J, MATSUI Y, *et al.* Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β -Sialon:Eu²⁺. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(4): 041908.
- [13] HAYASHI F, ISHIZU K I, IWAMOTO M. Effect of pore structure on the nitridation of mesoporous silica with ammonia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **(15)**: 2235–2243.
- [14] WANG JIACHENG, LIU QIAN. Synthesis and characterization of ordered mesoporous SiO_xN_y thin films with different nitrogen contents. *Nanotechnology*, 2006, **17**(11): 2828.
- [15] ZHANG CUNMAN, LIU QIAN, XU ZHENG, *et al.* Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment. *Microp. Mesop. Mater.*, 2003, **62**(3): 157–163.
- [16] WAN KESHU, LIU QIAN, ZHANG CUNMAN. Synthesis of highly ordered mesoporous silicon oxynitride with high nitrogen content. *Chem. Lett.*, 2003, **32**(4): 362–363.
- [17] LUAN Z, HARTMANN M, ZHAO D, *et al.* Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(6): 1621–1627.
- [18] VALLET-REGI M, RUIZ- GONZALEZ L, IZQUIERDO-BARBA I, *et al.* Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(1): 26–31.
- [19] YAN QIANG, LIU QIAN, LIU QINGFENG. Synthesis of rod-like high-purity β -Sialon powder by a novel carbothermal reduction-nitridation method with a nanocasting procedure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(9): 2470–2472.
- [20] WANG MINGHUI, LIU QIAN, WANG JIACHENG, *et al.* Highly ordered N-containing mesoporous silica from carbothermal reduction-nitridation with the nanocasting procedure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(7): 2405–2408.
- [21] TENG Z, HAN Y, LI J, *et al.* Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a Sol-Gel/emulsion approach. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **127**(1): 67–72.
- [22] RYOO R, JOO S H, JUN S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(37): 7743–7746.
- [23] JUN S, JOO S H, RYOO R, *et al.* Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(43): 10712–10713.
- [24] ZHOU YAO, LIU QIAN, ZHOU HU, *et al.* Yttrium oxide-assisted CRN synthesis of silicon oxynitride powders with controlled morphology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(11): 3650–3655.
- [25] ZHOU YAO, LIU QIAN, ZHOU HU. Synthesis of pure rod-like α - Si_3N_4 powder with *in situ* C/SBA-15 composite. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(7): 6059–6062.
- [26] WUSIRIKA R. Reaction of ammonia with fumed silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(10): 2926–2929.
- [27] LU Q, LI J. Low-temperature synthesis of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ powders using mesoporous silica and their luminescence properties. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(3): 381–384.
- [28] MOHANTY P, RAM S. Thermodynamic lattice instability driving bulk amorphization in Eu^{3+} -doped Al_2O_3 mesoporous composites. *Mater. Lett.*, 2002, **53**(4): 287–295.
- [29] ZEUNER M, PAGANO S, SCHNICK W. Nitridosilicates and oxonitridosilicates: from ceramic materials to structural and functional diversity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(34): 7754–7775.
- [30] XIE R J, HIROSAKI N, SAKUMA K, *et al.* Eu²⁺-doped Ca- α -Sialon: a yellow phosphor for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(26): 5404–5406.
- [31] HIROSAKI N, XIE R J, KIMOTO K, *et al.* Characterization and properties of green-emitting β -Sialon:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(21): 211905.
- [32] XIE R J, HIROSAKI N, LI H L, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of β -Sialon:Eu²⁺ ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\cdot\text{Eu}^{2+}$): a promising green oxynitride phosphor for white light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(10): J314–J319.
- [33] ZHU X W, MASUBUCHI Y, MOTOHASHI T, *et al.* The Z value dependence of photoluminescence in Eu²⁺-doped β -Sialon ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) with $1 \leq z \leq 4$. *J. Alloys Compd.*, 2010, **489**(1): 157–161.
- [34] KIMURA N, SAKUMA K, HIRAFUNE S, *et al.* Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(5): 051109.

- [35] SAKUMA K, HIROSAKI N, KIMURA N, *et al.* White light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphor materials. *IEICE T. Electron.*, 2005, **E88-C(11)**: 2057–2064.
- [36] JUN K, LEE K, KIM G, *et al.* A new route for the synthesis of β -Sialon: Eu^{2+} phosphors using pyrophyllite powders. *Ceram. Int.*, 2013, **39**: S349–S353.
- [37] LI L, CHENG Z, TAO F, *et al.* Synthesis and characterization of Eu^{2+} -doped β -Sialon ultrafine powders. *Chinese J. Rare Earth.*, 2011, **29(3)**: 383–386.
- [38] YANG HUA, LIU QIAN, WEI QINHUA, *et al.* Eu-doped β -Sialon phosphors: template-assisted low temperature synthesis, dual band emission, and high-thermal stability. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(10)**: 3164–3169.
- [39] DU C, YI G, SU Y, *et al.* Synthesis, characterization, and enhanced luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SBA-15}$ composites. *J. Mater. Sci.*, 2012, **47(17)**: 6305–6314.
- [40] YANG P, HUANG S, KONG D, *et al.* Luminescence functionalization of SBA-15 by $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ as a novel drug delivery system. *Inorg. Chem.*, 2007, **46(8)**: 3203–3211.
- [41] YU H, JIANG D M, ZHAI Q Z, *et al.* Preparation and luminescence of $(\text{SBA-15})-\text{Eu}_2\text{O}_3$ composite materials. *J. Lumin.*, 2012, **132(2)**: 474–477.
- [42] BAUMGART P K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1971, **36(1)**: 71–79.
- [43] RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO W E, *et al.* Electrospun nanofibers: solving global issues. *Mater. Today*, 2006, **9(3)**: 40–50.
- [44] LU QI, LIU QIAN, ZHUANG JIANDONG, *et al.* Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ luminescent fibers derived from electrospinning: facile preparation and flexible fiber molding. *J. Mater. Sci.*, 2013, **48(23)**: 8471–8482.
- [45] LU QI, LIU QIAN, WEI QINHUA, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ luminescent ceramic fibers via electrospinning. *Ceram. Int.*, 2013, **39(7)**: 8159–8164.
- [46] LIU QIAN, LU QI, LIU GUANGHUI, *et al.* Preparation and property of β -Sialon: Eu^{2+} luminescent fibers by electrospinning method combined with carbothermal reduction nitridation. *J. Lumin.*, 2016, **169**: 749–754.
- [47] 万洁琼. 新型 RE-Si-C-N-O 系荧光材料的制备与光谱调控. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2017.
- [48] WAN JIEQIONG, LIU QIAN, LIU GUANGHUI, *et al.* A novel synthesis of green apatite-type $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor via SiC-assisted Sol-Gel route. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99(3)**: 748–751.
- [49] WINN E J, CLEGG W J. Role of the powder bed in the densification of silicon carbide sintered with yttria and alumina additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(12)**: 3466–3470.
- [50] LIANG H, YAO X, LIU X, *et al.* The effect of powder bed on the liquid phase sintering of α -SiC. *Mater. Design*, 2014, **56**: 1009–1013.
- [51] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(2)**: 245–265.

我与严东生先生



论文答辩后合影(左 1: 温树林研究员, 副导师; 左 2: 李方华院士, 答辩委员会主席, 中国科学院物理研究所; 右 1: 严东生先生, 导师; 右 2: 刘茜)

1994~1997 年, 我师从严先生攻读博士学位, 研究氮氧化物(SiAlON)陶瓷显微结构对性能的影响。氮氧化物研究是先生于上世纪 80 年代亲自部署和领导的开创性工作, 利用实验方法建立氮氧化物相平衡关系, 并据此设计材料组分及确定关键制备技术, 揭示材料成分及显微结构对性能的制约关系, 实现陶瓷晶粒的可控定向生长和原位自增韧补强机制。我从那时便与氮氧化物研究结下了不解之缘。在博士论文答辩前, 先生安排我出席美国陶瓷学会年会(陶瓷界的国际盛会), 先生亲自联系美方接待人及签证办理等事情, 给我创造了与国际同行近距离学习和交流的机会, 那一次旅程成为我事业征途中的一次高能充电。博士论文答辩那天, 先生很高兴, 亲自帮我带上“博士帽”(用硬纸板和黑塑料纸制成的帽子, 是我师弟们的杰作), 那情景让我永生难忘。

刘茜