

$\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 中空荧光纤维的制备及其发光性能研究

崔 博, 王宏志, 李耀刚, 张青红

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

摘 要: 采用静电纺丝与气相还原氮化相结合的方式制备了用于白光 LED 的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维。通过调节纺丝溶液溶剂的配比, 得到了空心结构的 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维和 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纳米纤维。样品在微观上保持中空纤维结构, 宏观上也保持薄膜的状态。利用 X 射线衍射对样品物相结构进行分析, Ca-Si-O-Eu 中空纤维在 1300°C 保温 5 h 后得到层状结构的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, Eu^{2+} 离子的掺入没有改变 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的主晶相。在 400 nm 激发光照射下 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维在 550 nm 附近具有一个宽发射峰, 对应着 Eu^{2+} 离子 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁。与 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉或普通荧光纤维膜比较, 制备的中空荧光纤维膜有更高的发射光强度。

关 键 词: 中空纤维; 静电纺丝; 荧光纤维; 氮氧化物

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Synthesis and Properties of Hollow $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ Luminescence Fibers

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: Hollow Eu^{2+} doped $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ and Ca-Si-O-Eu nanofibers were prepared through electrospinning combined with gas-reduction-nitridation method. The Ca-Si-O-Eu precursor was smooth and uniform, has a length arrange from ten to hundred micrometers. The as-obtained sample not only keeps the hollow structure but also assembles to a film. XRD patterns reveal that the sample nitrided under 1300°C for 5 h are crystallized well and maintained $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ phase after Eu^{2+} doping. The emission spectra of Eu^{2+} doped $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ under the 400 nm ultraviolet light irradiation has a board peak centered at 550 nm, which results from Eu^{2+} $5d-4f$ transition. In comparison with $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ phosphor powders and fiber film, the hollow $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ phosphor fiber film has stronger emission intensity under PL measurement.

Key words: hollow fiber; electrospinning; luminescence fiber; oxynitride

氮化物和氧氮化物荧光粉体系具有优异的热稳定性、化学稳定性和发光性能。由于 N^{3-} 的电负性要弱于 O^{2-} , 因而相对于氧化物来说, 稀土掺杂的氮化物和氧氮化物具有更为明显的电子云重排和能级劈裂效应, 使其发射光有红移的倾向^[1]。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:$

Eu^{2+} 荧光粉是一种具有特殊层状结构的发光材料, 热稳定性和化学稳定性良好, 在 400 nm 左右的蓝紫光区域有较宽的激发带^[2-3], 与 LED 芯片具有良好的匹配性。然而, 高温热处理后的荧光粉会产生严重团聚, 使用气相还原氮化法制备氮化物能够保持

收稿日期: 2013-12-05; 收到修改稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51072034); 高等学校博士点基金(20110075130001); 上海市科委纳米科技专项(12nm0503900) Natural Science Foundation of China (51072034); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(20110075130001); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (12nm0503900)

作者简介: 崔 博(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: cui2005bo@126.com

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

反应物的原始形貌,并在一定程度上降低热处理温度^[4],但仍然不能满足封装所要求的良好分散性能,这会影响到光源发光的均一性。如何对荧光粉的分散进行控制一直是LED照明所关心的问题。

有报道指出荧光薄膜可以缓解此问题,而薄膜中荧光物质的大小和分散性等因素会影响其发光性能。尺寸均匀、分散性良好的荧光纤维膜发光要强于单纯的荧光粉颗粒薄膜^[5-6]。但所获得的荧光纤维膜力学性能都较低,热处理温度高,其结晶性与光学性能还有待进一步提高。

在气相还原氮化的过程中,气固反应界面的大小很大程度上影响着反应速率^[7]。中空纤维由于其独特的空心结构,使得材料比表面积增加,表面吸附敏感^[8-10],更加有利于氮化,加速结晶,提高荧光材料的发光性能。中空纤维由于自身的特点,制备方法十分有限,传统的水热法,化学气相沉积法,模板法等^[11-13]都无法连续大量地制备中空纤维。近年来,同轴静电纺技术常被用来合成核壳结构材料和空心纳米材料,但内外层溶剂的选择较为困难,纺丝参数的设置也更加复杂,在合成范围上受到了很大的限制^[14-15]。

本工作通过调节纺丝液的溶剂组成,使用单轴静电纺技术获得了中空纤维结构,同时利用气相还原氮化技术制备了 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 中空荧光纤维膜,并对其发光性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 实验原料

硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),正硅酸四乙酯(TEOS),二甲基甲酰胺(DMF),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, k-30)和无水乙醇由国药试剂有限公司提供,聚乙烯吡咯烷酮(PVP, k85-95)由Aldrich Chemical Co. Ltd 提供,去离子水自制。

1.2 实验过程

1.2.1 静电纺丝制备初生纤维

纺丝液中无机盐的比例直接决定了氮化后产物的成分。为了制备 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 结构荧光纤维,Ca、Eu、Si按照化学计量比为 $(1-x):x:2$ 进行配料。将 $1.7(1-x)$ mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.7x$ mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到20 mL去离子水、无水乙醇和DMF比例为1:18:1的混合溶液中,再逐滴加入0.72 g TEOS,持续搅拌30 min后,在高速搅拌下缓慢加入1 g PVP(k-30)和0.5 g PVP(k85-95)以调节溶液的粘性。然后继续搅拌6 h得到均匀透明的纺丝液。纺丝初始电压为8 kV,

接收距离为16 cm。推速为0.8 mL/h。经过一定时间的静电纺丝后,在接收铝箔上收集到一层均匀的白色纤维薄膜。

1.2.2 前驱体的烧结

将上述方法制备的前驱体复合纤维置于刚玉坩埚中,放于马弗炉中进行烧结。烧结的升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度为 500°C ,保温时间为1 h,去除有机物,之后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 900°C ,使 CaCO_3 分解,自然冷却,得到Ca-Si-O-Eu纳米中空纤维。

1.2.3 Ca-Si-O-Eu 中空纳米纤维的氮化

将制备的Ca-Si-O-Eu中空纳米纤维置于刚玉瓷舟中,置于管式气氛炉中,在300 mL/min的氨气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至不同的氮化温度,保温一定时间在氨气气氛中自然冷却至室温。

1.2.4 对比样品 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光粉的制备

将原料 CaCO_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 ,按化学计量比称量,之后以乙醇为介质在球磨机中混合2~4 h,转速150 r/min。待均匀混合后,将浆料至于烘箱中干燥。干燥后的粉末至于氧化铝坩埚中,然后放在管式炉中,通以氨气,合成温度 1300°C 保温时间10 h,之后样品随炉冷却至室温。

1.3 测试表征

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, $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154$ nm,管电压40 kV,电流200 mA,扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$)。采用JASCO FP-6600荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱,激发狭缝为3 nm,发射狭缝为2 nm,扫描速度为500 nm/min。采用日本SU8010型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对制备的初生纤维、煅烧后的中空纤维以及氮化后的中空荧光纤维进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

图1为静电纺丝制备的初生纤维、经过 500°C 和 900°C 煅烧后Ca-Si-O-Eu纳米纤维和 1300°C 氮化后得到的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 纳米纤维的XRD图谱。如图1(a)所示,初生纤维主要为无定形态,在 $2\theta=22^\circ\sim 30^\circ$ 附近的宽峰是PVP与无定型 SiO_2 的衍射峰。经过 500°C 煅烧后PVP被去除,硝酸钙分解后的产物CaO与PVP残留的C形成 CaCO_3 (图1(b))。经过 900°C 煅烧后, CaCO_3 分解并与无定型 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 。 $2\theta=25^\circ$ 处出现的宽峰,说明还存在未反应的无定型 SiO_2 (图1(c))。

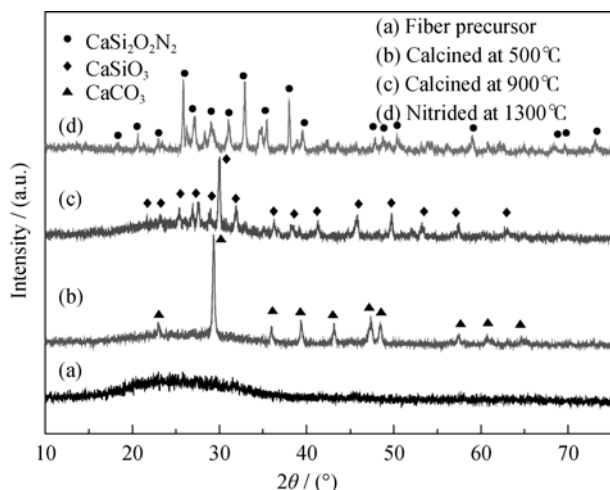


图 1 初生纤维及其经过不同温度处理后得到样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the samples treated at different temperatures and different atmospheres

经过 1300℃ 氮化后生成层状结构的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (图 1(d))。

图 2 是 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维在不同氮化条件下得到的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 纳米纤维的 XRD 图谱, 可以看出当煅烧后的 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维在氨气气氛下升温至 1300℃, 开始迅速转变为单斜晶型的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (图 2(c)), 而样品在 $2\theta=23^\circ$ 和 $2\theta=46^\circ$ 附近的衍射峰表明仍然存在少量的 CaSiO_3 , 氮化反应并不完全。进一步延长保温时间至 5 h, 产物基本转变为 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (图 2(d))。

2.2 样品的形貌分析

图 3 为静电纺丝初生纳米纤维 (图 3(a)) 和煅烧后的空心 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维 (图 3(b)) 的 SEM 照片。煅烧前复合纤维为实心结构, 在煅烧过程中形成了中空结构。有研究表明, 在静电纺丝过程中, 中空纤维的形成取决于溶剂的挥发速率与相分离过程^[16-17], 溶剂挥发速率越快, 越有利于形成中空结构。

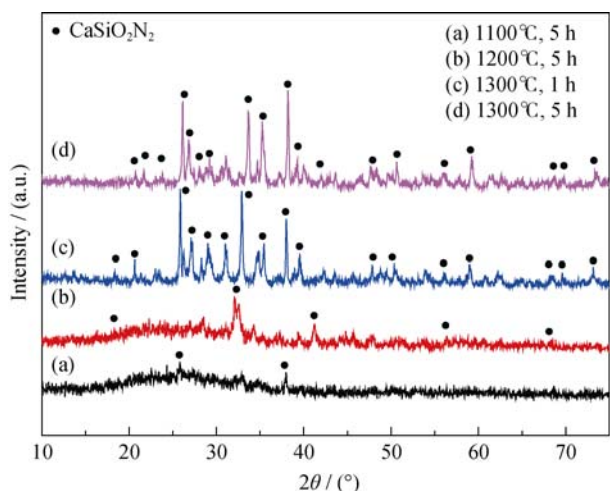


图 2 不同氮化温度下荧光纤维的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of luminescence fibers nitride at different temperatures

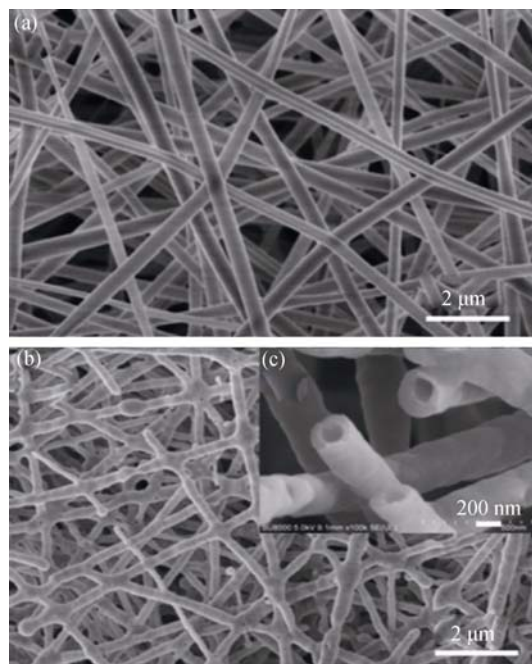


图 3 纳米纤维的 FE-SEM 照片

Fig. 3 FE-SEM images for nanofiber

Precursor (a), hollow nanofiber at low magnification (b) and high magnification (c)

Ca-Si-O-Eu 空心纳米纤维的形成与溶剂的组成选择有很大关系。

在前驱体溶液的配制中溶剂主要选择以乙醇、水和 DMF 比例为 18:1:1 的混合溶剂。三种溶剂有着不同的作用^[18]: 水的作用主要是促进 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的溶解以及 TEOS 的水解; DMF 作为溶剂主要用于促进相分离; 乙醇的沸点较低, 是主要的挥发溶剂。中空纤维前驱体的形成过程如图 4 所示, 纺丝过程中乙醇的快速挥发会使得 PVP 裹着 Ca^{2+} 离子和 SiO_2 微球向纤维表面移动。而大量聚合物 PVP 分布在中心位置。在煅烧过程中, 纤维外壳快速硬化, 形成刚性外壳, 处于中心位置的 PVP 被分解产生中空结构。由于无机粒子均分布于表层, 使得煅烧后纤维直径与初生纤维没有显著变化 (如图 3)。

图 5 为煅烧后的氧化物纤维在氨气气氛下高温氮化后的 FE-SEM 照片, 由图中可以看出, 氮化后

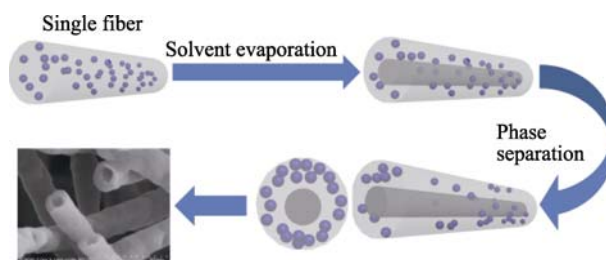


图 4 中空纳米纤维形成机理

Fig. 4 Illustrative scheme for the formation mechanism of hollow nanofiber

样品不仅保持了一维的纳米纤维结构, 表面由小的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 颗粒堆积而成, 纤维局部表面有破损, 但仍然保持中空结构。

2.3 样品的发光性能分析

图 6 为 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光纤维在室温下的激发和发射光谱, 如图所示, $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光纤维的激发光谱存在一个从 350~450 nm 的激发带, 能够有效激发荧光纤维膜。在 400 nm 激发下得到的发射光谱为宽单峰, 主要包含绿光和黄光区。由于没有发

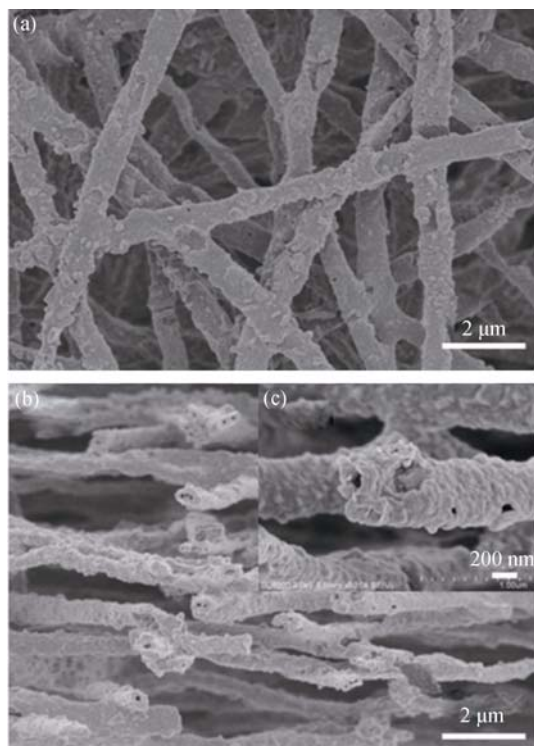


图 5 1300°C 氮化后样品(a), 截面低倍(b)和高倍(c)FESEM 照片
Fig. 5 FE-SEM image of samples nitrided at 1300°C (a), cross section image at low magnification (b) and high magnification (c)

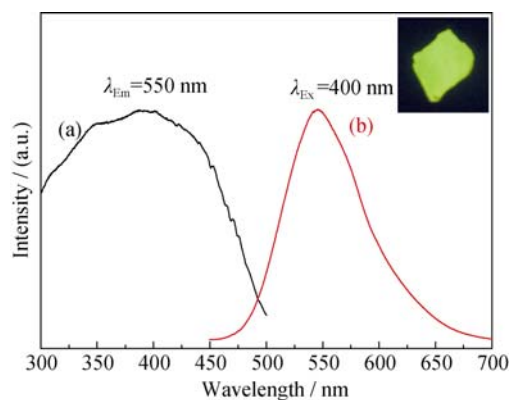


图 6 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 空心纳米纤维的(a)激发光谱和(b)发射光谱
Fig. 6 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of hollow $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ nanofibers
Inset is the photo of the nanofibers under the 365 nm ultraviolet light

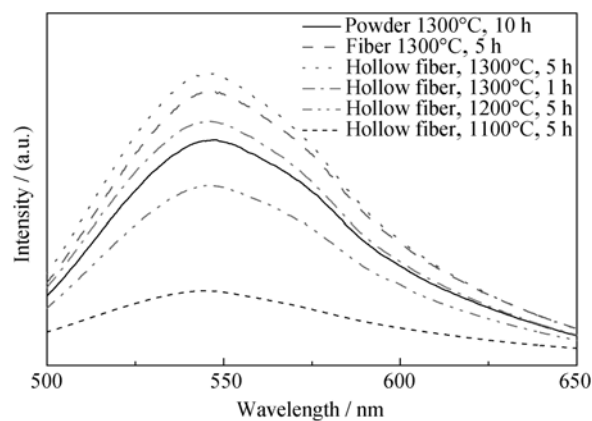


图 7 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 不同氮化条件下得到产物的荧光光谱
Fig. 7 Photoluminescence spectra of the $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ powders and fibers

现 Eu^{3+} 离子位于红光区的线状发射, 所以可以判定样品中的 Eu 离子已经被还原为二价。从发射光谱的宽带特征以及峰值位置来看, $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的受激发射主要对应着 Eu^{2+} 离子 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 跃迁。

图 7 为不同条件下制备的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光纤维的荧光光谱。在氮化温度较低($<1300^\circ\text{C}$)和保温时间较短(<0.5 h)时, 实验样品的物相不纯, 得到的发射光谱的强度较低。随着氮化温度的升高以及氮化时间的延长, 荧光纤维的发光强度有了明显提高, 特别是在 1300°C 下保温 1 h 后发光强度已经超过了固相法制备的荧光粉。由于中空结构的 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维有更大的比表面, 在气相还原氮化的反应过程中比普通纤维能更加充分的与氨气相接触, 具有更好的结晶性能。在 1300°C 下保温 5 h 后中空结构的荧光纤维有更强的荧光发射。

3 结论

采用静电纺丝技术与气相还原氮化相结合的方法制备了中空 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光纤维。中空的 Ca-Si-O-Eu 纳米纤维的结构增大了气固反应界面, 有效地降低了氮化反应的温度与时间, 在氨气气氛中 1300°C 下保温 5 h 后能够得到比较纯的单斜相的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。 Eu^{2+} 的掺入没有改变 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的晶相, 表明其取代了 Ca^{2+} 的位置。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 荧光纳米纤维在 400 nm 附近有较宽的激发带, 能够在 550 nm 附近呈现出一个宽发射峰, 表明它可以应用于紫外-蓝光激发的白光 LED 中。

参考文献:

- [1] XIE RONG-JUN, HIROSAKI NAOTO. Silicon-based oxynitride

- and nitride phosphors for white LEDs-A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(8): 588–600.
- [2] BACHMANN VOLKER, RONDA CEES, OECKLER OLIVER, *et al.* Color point tuning for $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ for white light LEDs. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(2): 316–325.
- [3] LI YUAN-QIANG, DELSING ANNEKE-C-A, DE WITH GIJSBERTUS, *et al.* Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-3}\text{N}_{2+2/36}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a promising class of novel LED conversion phosphors. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(12): 3242–3248.
- [4] LI HUI-LI, XIE RONG-JUN, HIROSAKI NAOTO, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ red phosphor by a gas-reduction and nitridation method. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(12): J378–J381.
- [5] HU LIN-FING, MA REN-ZHI, OZAWA TADASHI-C, *et al.* Oriented monolayer film of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:0.05Eu}$ crystallites: quasi-topotactic transformation of the hydroxide film and drastic enhancement of photoluminescence properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(21): 3846–3849.
- [6] GU YUN-XING, ZHANG QING-HONG, WANG HONG-ZHI, *et al.* $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ nanofiber mat based on electrospinning: facile synthesis, uniform arrangement, and application in white LEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(44): 17790–17797.
- [7] GU YUN-XING, ZHANG QING-HONG, WANG HONG-ZHI, *et al.* Synthesis of $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ LED-phosphors from reactive spherical templates with hollow structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(3): B388–B391.
- [8] ZHANG TIAN-ZHU, GE LI-QIAN, WANG XING, *et al.* Hollow TiO_2 containing multilayer nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *Polymer*, 2008, **49**(12): 2898–2902.
- [9] CHOI KWON-IL, KIM HAE-RYONG, LEE JONG-HWUN. Enhanced CO sensing characteristics of hierarchical and hollow In_2O_3 microspheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **138**(2): 497–503.
- [10] ZHANG HAI-JIAO, YE FENG, LIU LI-MENG, *et al.* Synthesis of indium tin oxide nanotubes using 2-methoxyethanol as solvent via simple template method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **504**(1): 171–176.
- [11] ZHANG BAO-PING, BINH NAGUYEN-THANH, WAKATSUKI KAZUKI, *et al.* Formation of highly aligned ZnO tubes on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(20): 4098–4110.
- [12] SONG PENG, WANG QI, ZHANG ZHE, *et al.* Synthesis and gas sensing properties of biomorphic LaFeO_3 hollow fibers templated from cotton. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, **147**(1): 248–254.
- [13] SUN ZAI-CHENG, ZUSSMAN EYAL, YARIN ALEXANDER-L. Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning. *Advanced Materials*, 2003, **15**(22): 1929–1932.
- [14] ZHAN SI-HUI, CHEN DAI-RONG, JIAO XIU-LING, *et al.* Facile fabrication of long $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow fibers using Sol-Gel combined co-electrospinning technology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **308**(1): 265–270.
- [15] LI XING-HUA, SHAO CHANG-LU, LIU YI-CHUN. A simple method for controllable preparation of polymer nanotubes via a single capillary electrospinning. *Langmuir*, 2007, **23**(22): 10920–10923.
- [16] GUENTHNER ANDREW-J, KHOMBHONGHE SUREEPORN, LIU WEN-XIA, *et al.* Dynamics of hollow nanofiber formation during solidification subjected to solvent evaporation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2006, **15**(1): 87–93.
- [17] PRATYUSH DAYAL, THEIN KYU. Porous fiber formation in polymer-solvent system undergoing solvent evaporation. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(4): 043512-1-6.
- [18] WEI SHAO-HONG, ZHOU MEI-HUA, DU WEI-PING. Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2011, **160**(1): 753–759.