

(Ca,Fe)共掺铈酸镧陶瓷的近红外吸收性能

贺智勇¹, 王 峰¹, 张启富¹, 李士明¹, 布丛郝², 叶建克², 李江涛²

(1. 中国钢研科技集团有限公司新冶集团, 北京 100081; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 以氧化镧、氧化铈、氧化钙、氧化铁为原料, 采用高温固相烧结工艺制备(Ca,Fe)共掺的铈酸镧红外吸收陶瓷(La_{2-x}Ca_xCe_{2-y}Fe_yO₇)。结果表明, 系列样品的晶相均为萤石结构; (Ca,Fe)共掺后引入了杂质能级, 强化了自由载流子吸收, 进而实现了样品近红外波段(750~2 500 nm)性能由高红外反射向高红外吸收(辐射)的转变。当 Ca 引入量 x 为 0.1、Fe 引入量 y 为 0.15 时, 样品近红外吸收性能较优, 在 750~2 500 nm 波段的平均吸收率为 88.7%, 较未掺杂样品同波段的平均吸收率(4.9%)提高了 17 倍。

关键词: 铈酸镧陶瓷; 共掺; 带隙能量; 近红外吸收

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0387-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Near Infrared Absorption Property of (Ca,Fe) Co-doped Lanthanum-cerium Oxide Ceramics

HE Zhiyong¹, WANG Feng¹, ZHANG Qifu¹, LI Shiming¹, BU Conghao², YE Jianke², LI Jiangtao²

(1. New Metallurgy Group, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: A series of (Ca,Fe) co-doped La₂Ce₂O₇ infrared absorption ceramics (La_{2-x}Ca_xCe_{2-y}Fe_yO₇) were prepared successfully via solid state reaction by using La₂O₃, CeO₂, CaO and Fe₂O₃ as starting materials. The results indicated that the phases of all samples were indexed to fluorite structure, indicating Ca and Fe ions were doped into lanthanum-cerium oxide ceramic. An impurity energy level was introduced into lanthanum-cerium oxide by co-doping of Ca and Fe irons, and the free-carrier absorption of the sample was enhanced as well. This transformed lanthanum-cerium oxide in the near infrared region from high reflection ceramic to high absorption (radiation) one. The optimized near infrared absorption property of the sample was obtained when the doped value (x) of Ca was 0.1 and that (y) of Fe was 0.15. (Ca,Fe) co-doped sample exhibited an absorptivity of 88.7% in waveband of 750–2 500 nm, increasing by 17 times compared with that of pure La₂Ce₂O₇ ceramic sample (4.9%).

Keywords: lanthanum-cerium oxide ceramic; co-doping; bandgap energy; near infrared absorption

随着世界能源的日益短缺, 高效节能材料的研究引起了人们广泛关注。红外辐射陶瓷材料由于具有强化辐射换热的特点, 可用于工业热工装备以实现能源的最大化利用^[1-3], 其应用关键就在于辐射陶瓷材料体系的选择^[4]。红外辐射陶瓷材料还可用作超音速飞行器表面的热保护涂层材料, 以减少气动

摩擦热向金属基体传导^[5]。当前对于红外辐射陶瓷材料的研究主要集中在以过渡金属为代表的尖晶石型氧化物体系^[6-8]及以碳化硅、六硼化硅等为代表的非氧化物体系^[9-11], 但过渡金属尖晶石体系熔点相对较低, 限制了更高温度的应用; 而对于非氧化物体系, 在空气环境中服役则面临氧化失效问

收稿日期: 2015-09-01。 修订日期: 2015-09-24。

基金项目: 国家国际科技合作专项(2014DFR51010); 国家自然科学基金面上项目(51372255); 中国科学院国际合作局对外合作重点项目(GJHZ201310); 北京市自然科学基金(2131006)资助。

第一作者: 贺智勇(1970—), 男, 教授级高工。

通信作者: 李江涛(1967—), 男, 研究员。

Received date: 2015-09-01. Revised date: 2015-09-24.

First author: HE Zhiyong (1970—), male, Professor.

E-mail: hezhuyong@cisri.com.cn

Correspondent author: LI Jiangtao (1967—), male, Professor.

E-mail: lijiantao@mail.ipc.ac.cn

题。因此，开发具有高熔点、高温稳定性的红外辐射陶瓷材料，对于工业节能及航天航空事业的发展具有重要意义。

对于节能及散热用红外辐射陶瓷材料，高红外发射率是其关键指标。依据 Planck 辐射定律及 Wien 位移定律，黑体在 1000 °C 时，95% 的能量是以辐射热方式传输的，其中绝大部分的辐射波段位于 3 μm 以下，因此，红外辐射陶瓷材料在高温环境下应用时，高的近红外波段发射率是根本。依据 Kirchhoff 定律，在热平衡条件下，发射率等于吸收率。要想实现高近红外发射率陶瓷材料的制备，其本质在于高近红外吸收率陶瓷材料的制备。

铈酸镧陶瓷因具有高熔点(>2000 °C)、低热导率(0.60 W·m⁻¹·K⁻¹, 1000 °C)、低热比(0.43 J·g⁻¹·K⁻¹)以及在 1400 °C 下长期退火保持相稳定等优异特性^[12]，现已发展成为一种新型高温结构陶瓷材料，引起了越来越多学者的关注，但对于铈酸镧陶瓷红外辐射性能的研究，目前鲜见相关报道。在前期研究中发现^[13]，(Ca,Fe)共掺能够显著强化铈酸镧陶瓷短波段特别是近红外波段的吸收(辐射)性能，但是尚未明确不同(Ca,Fe)共掺量对铈酸镧陶瓷的结构及红外吸收性能的影响。

采用掺杂手段制备得到(Ca,Fe)共掺系列铈酸镧陶瓷(分子式为 La_{2-x}Ca_xCe_{2-y}Fe_yO₇)，研究了不同(Ca,Fe)共掺量对系列铈酸镧陶瓷样品的物相结构和近红外波段吸收性能的影响，优化了(Ca,Fe)引入量。

1 实验

1.1 样品制备

以质量分数大于 99.99% 氧化镧和氧化铈，分析纯氧化钙与氧化铁为原料，按照分子式 La_{2-x}Ca_xCe_{2-y}Fe_yO₇(x、y 值见表 1)中不同元素含量准确称取原料，放入尼龙罐中球磨 4 h，球磨介质为酒

精与氧化锆球。物料混合均匀、充分干燥后，加入 PVA-1750 黏结剂造粒、过筛，所得粉体在压片机上压制成 φ20×(2.5~3.0) mm 的圆片状坯体，成型压力为 200 MPa。

成型坯体干燥后，置于高温烧结炉中于 1500 °C 保温 4 h，然后以 5 °C/min 速率降至 500 °C，再随炉冷却至室温。

1.2 样品表征

用 D8 Focus 型 X 射线衍射仪对样品物相组成进行分析，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，铜靶(λ=0.154 05 nm)。用 Cary 5 000 型紫外-可见-近红外分光光度计对样品的紫外-可见-近红外全反射谱及紫外-可见吸收谱进行测定。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 1500 °C 烧结制备得到(Ca,Fe)共掺系列铈酸镧陶瓷样品的 X 射线衍射(XRD)谱。La₂Ce₂O₇ 是 La₂O₃ 在 CeO₂ 中的固溶体，具有萤石结构^[14]。(Ca,Fe)共掺后系列样品的衍射谱与 La₂Ce₂O₇ 基本相同，同时也未检测到其它物相存在，只是衍射峰位均向高角度发生了偏移，说明引入不同量的 Ca 与 Fe 元素，均已固溶进晶体中相应的 La 与 Ce 占据的晶格位，形成了固溶体。对于 A₂B₂O₇ 型化合物，存在萤石与烧绿石 2 种晶型结构：当化合物中离子半径比 R_A/R_B 低于 1.46 或高于 1.78 时，为萤石结构，反之则为烧绿石结构^[15]；从衍射谱上区别，在 2θ=30°~45° 范围内，萤石结构化合物仅有 1 个衍射峰，而烧绿石结构则存在 2 个衍射峰^[12]。对于(Ca,Fe)共掺系列样品，离子半径比 R_A/R_B 均小于 1.46(离子半径 La³⁺=0.118 nm, Ca²⁺=0.112 nm,

表 1 试验配方

Table 1 Experimental formula

Sample No.	x	y
0	0.00	0.00
1	0.05	0.05
2	0.05	0.10
3	0.05	0.15
4	0.05	0.20
5	0.10	0.05
6	0.10	0.10
7	0.10	0.15
8	0.10	0.20

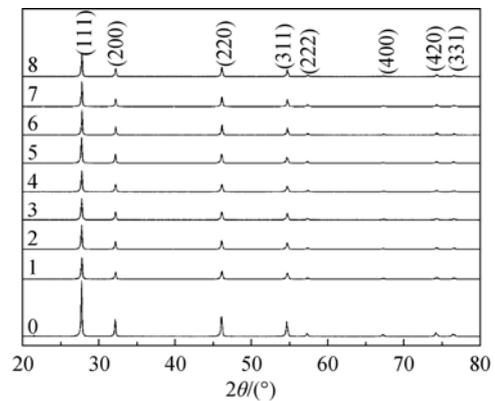


图 1 不同(Ca,Fe)共掺量样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different contents of (Ca,Fe) co-doping

$Fe^{3+}=0.63\text{ nm}$, $Ce^{4+}=0.102\text{ nm}$)^[16], 同时结合图 1 可知, (Ca,Fe)共掺制备得到的系列样品晶型结构也均为萤石结构。

2.2 紫外-可见-近红外全反射谱分析

图 2 为 1 500 °C 烧结制备得到(Ca,Fe)共掺系列铈酸镧陶瓷样品的紫外-可见-近红外全反射谱。由图 2 可以看出, $La_2Ce_2O_7$ 陶瓷在近红外波段(750~2 500 nm)具有优异的反射性能, 不同量(Ca,Fe)共掺后均能够降低样品在该波段的反射率。采用 origin 软件对系列样品在近红外波段的全反射谱进行积分, 可得到对应于样品 0~样品 8 的平均反射率分别为 95.1%、30.2%、18.9%、16.5%、15.0%、13.6%、12.0%、11.3%、11.2%。根据反射率+吸收率+透过率=1(本条件下透过率=0)可知, 对应样品的平均吸收率数值分别为 4.9%、69.8%、81.1%、83.5%、85.0%、86.4%、88.0%、88.7%、88.8%。通过(Ca,Fe)共掺, 铈酸镧陶瓷实现了在近红外区由高红外反射陶瓷向高红外吸收陶瓷的转变。依据 Kirchoff 定律可知, (Ca,Fe)共掺系列样品均具有优异的近红外辐射性能。当 Ca

引入量相同时, 样品的近红外平均吸收率随 Fe 引入量增加而增大。

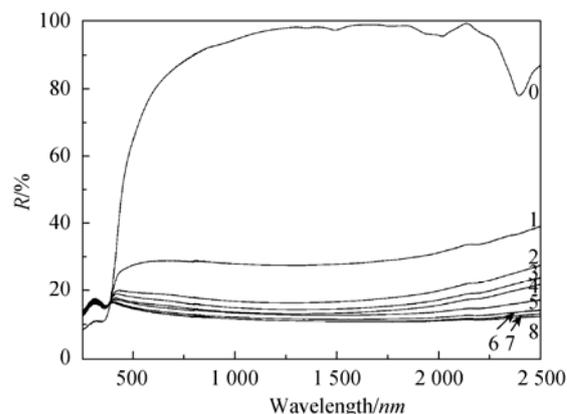


图 2 不同(Ca,Fe)共掺量样品的紫外-可见-近红外全反射谱
Fig. 2 UV-Vis-NIR total reflection spectra of the samples with different contents of (Ca,Fe) co-doping

2.3 紫外-可见吸收谱分析

图 3 为 1 500 °C 下制备得到(Ca,Fe)共掺系列铈酸镧陶瓷样品的紫外-可见吸收谱。由图 3 可以看出, (Ca,Fe)共掺能够显著强化样品的吸光度。

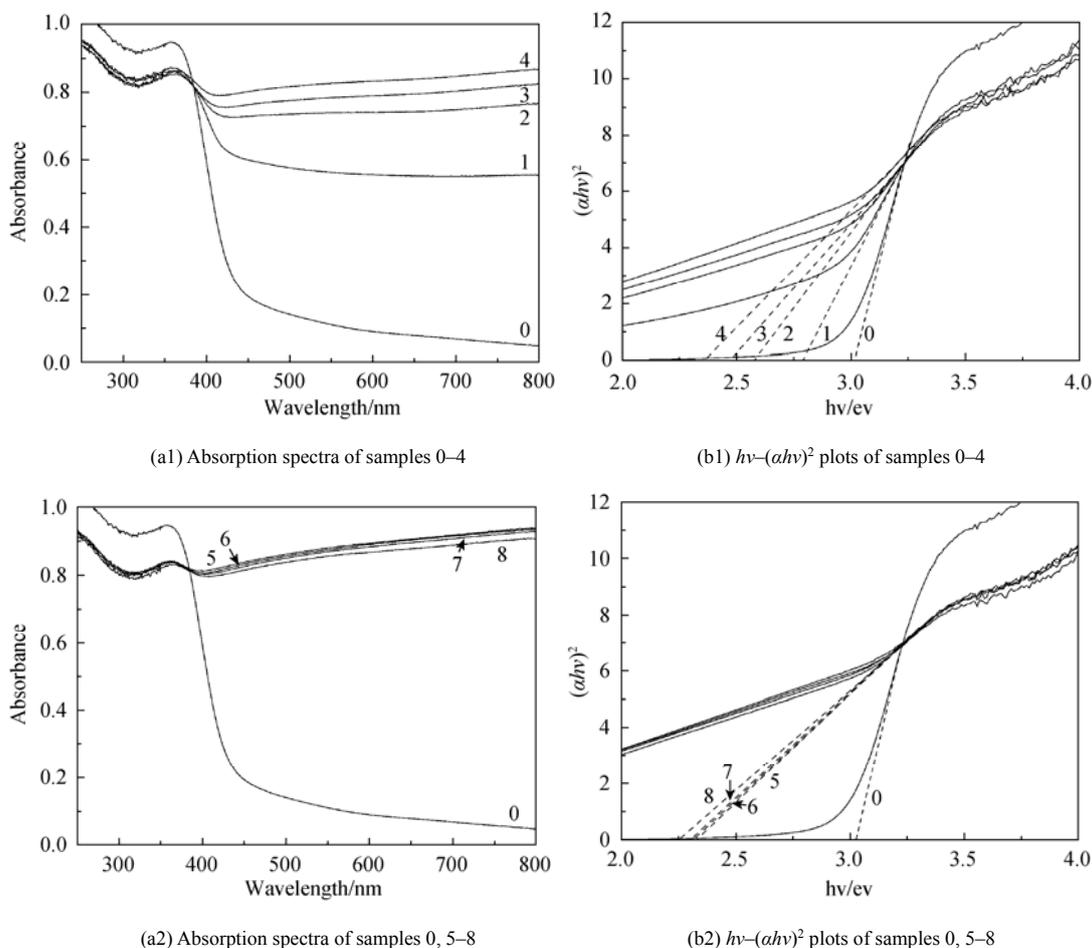


图 3 不同(Ca,Fe)共掺量样品的 UV-Vis 吸收谱及 $hv-(ahv)^2$ 关系曲线

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra and plots of $hv-(ahv)^2$ of samples with different contents of (Ca,Fe) co-doping

依据紫外-可见吸收谱,由公式 $(\alpha hv)^2=A(hv-E_g)^{[17]}$ 可以计算得到样品的带隙能量 E_g 。式中: A 为与材料相关的常数; h 为 Plank's 常数; ν 为光子频率。依据 $h\nu$ 与 $(\alpha hv)^2$ 的关系曲线,可推导出样品 0~样品 8 的带隙能量分别为 3.06、2.79、2.58、2.47、2.36、2.33、2.31、2.30 和 2.24 eV。可以看出, (Ca,Fe)共掺后样品的带隙能量均有所降低,说明共掺后禁带中均引入了杂质能级。当 Ca 引入量相同时,带隙能量随 Fe 引入量增加而减小。

(Ca,Fe)共掺后, Ca 占据 La 的位置, Fe 占据 Ce 的位置,由于 A 位掺杂 Ca 的化合价低于 La 的化合价,要想体系实现电荷平衡,其补偿机制主要是以 B 位离子化合价的变化及产生氧空位来实现^[18],因此样品内杂质能级产生应该这是由于 Fe 元素化合价的变化及氧空位生成所导致的。

由图 2 和图 3 可以看出,样品的近红外吸收性能随着带隙能量的减小而增强,主要是由于杂质能级引入后不仅增加了样品中自由载流子的浓度,同时也促进了电子的跃迁,进而强化了样品的自由载流子吸收所致^[19-20]。

2.4 正交实验分析

(Ca,Fe)共掺实现了样品近红外吸收性能的强化。采用综合平衡法^[21]对系列样品的近红外平均吸收率及带隙能量进行分析,对(Ca,Fe)共掺引入量进行了优化,结果见表 2。

表 2 中: Ψ_{ij} 为第 j 列第 i 水平的效应。如果以 K_{ij} 表示第 j 列因素(Ca,Fe),第 i 水平(Ca 与 Fe 元素含量)实验结果之和,则 $\Psi_{ij}=K_{ij}/n$ (n 为同一水平下指标值的个数),由 Ψ_{ij} 的大小,可以判断 j 因素的最优水平和各因素最优水平组合。

表 2 正交试验分析
Table 2 Orthogonal experiment analysis

Sample No.	Influence factors		Average absorptivity /%	Bandgap energy/eV
	x	y		
1	0.05	0.05	69.8	2.79
2	0.05	0.10	81.1	2.58
3	0.05	0.15	83.5	2.47
4	0.05	0.20	85.0	2.36
5	0.10	0.05	86.4	2.33
6	0.10	0.10	88.0	2.31
7	0.10	0.15	88.7	2.30
8	0.10	0.20	88.8	2.24
Average absorptivity /%	Ψ_{1j}	79.8	78.1	$x=0.10, y=0.20$
	Ψ_{2j}	88.0	84.5	
	Ψ_{3j}		86.1	
	Ψ_{4j}		86.9	
Bandgap energy /eV	R_j	8.2	8.8	
	Ψ_{1j}	2.55	2.56	
	Ψ_{2j}	2.30	2.45	
	Ψ_{3j}		2.39	
	Ψ_{4j}		2.30	
	R_j	0.25	0.26	

R_j 为极差,表示第 j 列因素个水平下指标值的最大值与最小值之差。 $R_j=\max(\Psi_{ij})-\min(\Psi_{ij})$ 。 R_j 越大,表示该因子对试验指标作用越大。

由表 2 可知,正交实验得出的最优方案为

$x=0.10, y=0.20$ 。与此同时,对比样品 5~样品 8 的近红外平均吸收率,可以发现,当 Fe 引入量 $y \geq 0.15$,样品平均吸收率逐渐趋于恒定值,结合引入(Ca,Fe)最少量角度考虑,最终确定 $x=0.10$ 和 $y=0.15$ 最为

适宜。

通过实验发现, 掺杂后样品的带隙能量越小, 近红外吸收率越高, 表明通过掺杂降低铈酸镧样品的带隙能量是提高其近红外吸收性能的重要手段。

3 结论

1) (Ca,Fe)共掺前后样品的晶体结构均为萤石结构, 掺杂后样品中也未检测到其它物相存在, 说明(Ca,Fe)元素均已进入到铈酸镧晶体结构中。

2) (Ca,Fe)共掺后实现了样品近红外性能由高反射向高吸收的转变。共掺后减小了原有样品的带隙能量, 说明在样品内部引入了杂质能级, 强化了自由载流子吸收, 进而提升了样品的近红外吸收性能。

3) 采用正交实验对样品中(Ca,Fe)共掺引入量进行了优化分析, 同时结合掺杂引入最少量考虑, 得出最适宜的(Ca,Fe)引入量为 $x=0.10$, $y=0.15$ 。此时样品在 750~2 500 nm 波段的红外平均吸收率为 88.7%, 较未掺杂样品在相同波段的平均吸收率(5%)提高了 17 倍。

参考文献:

- HEYNDERICKX G J, NOZAWA M. High-emissivity coatings on reactor tubes and furnacewalls in steam cracking furnaces[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(22-23): 5657-5662.
- SHELL P C, KLEEB T R. High emissivity coatings for improved performance of electric arc furnaces[J]. Iron Steel Technol, 2006, 3(2): 49-53.
- Benkő I. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces[J]. Int J Global Energy Issues, 2002, 17(1): 60-67.
- HAN Z, LIU J, LI X W, et al. Ca²⁺ doped LaCrO₃: A novel energy-saving material with high infrared emissivity[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(9): 2705-2708.
- LIU H Z, OUYANG J H, LIU Z G, et al. Thermo-optical properties of LaMAl₁₁O₁₉ (M=Mg, Mn, Fe) hexaaluminates for high-temperature thermal protection applications[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(10): 3195-3197.
- 税安泽, 蔡洪兵, 张全胜, 等. 高发射率红外辐射陶瓷材料的制备与性能研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(4): 1008-1013. SHUI Anze, CAI Hongbin, ZHANG Quansheng, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2010, 39(4): 1008-1013.
- 杨钧, 汤大新, 王卉, 等. 猛、铁、钴、铜氧化物陶瓷及其复合体的红外与热应力性[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(4): 322-328. YANG Jun, TANG Daxing, WANG Hui, et al. J Chin Ceram Soc, 1990, 18(4): 322-328.
- 周静, 张枫, 刘晓芳, 等. Fe-Mn-Cu-Co 尖晶石体系的电子结构与红外辐射特性[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 545-549. ZHOU Jing, ZHANG Feng, LIU Xiaofang, et al. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(5): 545-549.
- 欧阳德刚, 周明石, 张奇光, 等. 红外辐射涂料的组成与性能[J]. 钢铁研究, 1999, 27(1): 30-33. OUYANG Degang, ZHOU Mingshi, ZHANG Qiguang, et al. Res Iron Steel (in Chinese), 1999, 27(1): 30-33.
- EVANS T G, OLVER J W, DILLARD J G, et al. Thermal protective coating for ceramic surfaces[P]. US Patent, 6921431 B2. 2005-07-26.
- SIMMONS J A, EVANS T G, CHURCHWARD R A, et al. Thermal protective coating[P]. US Patent, 7105047 B2. 2006-09-12.
- CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coatings materials for high-temperature applications[J]. Adv Mater, 2003, 15(17): 1438-1442.
- 王峰, 布丛郝, 叶建克, 等. (Ca,Fe)共掺铈酸镧陶瓷的制备及红外辐射性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(2): 185-189. WANG Feng, BU Conghao, YE Jianke, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2016, 31(2): 185-189.
- MA W, GONG S K, XU H B, et al. On improving the phase stability and thermal expansion coefficients of lanthanum cerium oxide solid solutions[J]. Scripta Mater, 2006, 54(8): 1505-1508.
- MANDAL B P, GARG N, SHARMA S M, et al. Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds RE₂Hf₂O₇ (RE=Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y): Pryochlores or defect-fluorite? [J]. J Solid State Chem, 2006, 179(7): 1990-1994.
- WANG J D, XIE Y H, ZHANG Z F, et al. Protonic conduction in Ca²⁺-doped La₂M₂O₇ (M=Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically[J]. Mater Res Bull, 2005, 40(8): 1294-1302.
- BUTLER M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃[J]. J Appl Phys, 1977, 48(5): 1914-1920.
- ZINK P A, YOON K J, PAL U B, et al. Analysis of the electronic and ionic conductivity of calcium-doped lanthanum ferrite[J]. Electrochem Solid ST, 2009, 12(10): B141-B143.
- 孙汉东, 常大定, 樊震. 高发射率红外涂层的研究[J]. 红外研究, 1990, 9(5): 401-404. SUN Handong, CHANG Dading, FAN Zhen. Chin J Infrared Res (in Chinese), 1990, 9(5): 401-404.
- 欧阳德刚, 周明石, 张奇光, 等. 提高红外辐射涂料辐射特性途径的分析[J]. 钢铁研究, 2000, 28(3): 34-37. OUYANG Degang, ZHOU Mingshi, ZHANG Qiguang, et al. Res Iron Steel (in Chinese), 2000, 28(3): 34-37.
- 刘振学, 黄仁和, 田爱民. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 65-69.