

Ca²⁺和 Co²⁺摩尔比对共掺杂 LaAlO₃ 陶瓷红外辐射性能的影响

王雪晴¹, 王庆虎¹, 梁 雄¹, 徐义彪¹, 朱天彬¹, 桑绍柏¹, 李亚伟¹, 陈义祥², 李 永², 李江涛²

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081;
2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用高温固相反应工艺制备 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ (n 为摩尔) 共掺杂 LaAlO₃ 陶瓷, 研究了 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例对 LaAlO₃ 陶瓷 $[\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3, 0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 2.00]$ 红外辐射性能的影响, 探讨了 LaAlO₃ 陶瓷发射率提高的机理。结果表明, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO₃ 陶瓷具有钙钛矿结构。在 0.76~2.50 μm 波段, 掺杂比例 $[0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00]$ 的增加有助于提升陶瓷的发射率, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1.00$ 的陶瓷样品 ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) 有最高的平均发射率 (0.87); 在 2.50~14.0 μm 波段, 所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO₃ 陶瓷的平均发射率普遍高于 0.94。发射率提高的原因为: $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂强化了自由载流子吸收、杂质能级吸收和晶格振动吸收。这种高发射红外陶瓷材料有望在热工装备的节能应用领域发挥作用。

关键词: 铝酸镧陶瓷; 钙钴共掺杂; 红外辐射性能; 发射率

中图分类号: TQ75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2380-08

网络出版时间: 2022-08-12



Effect of Molar Ratio of Ca²⁺ and Co²⁺ on Infrared Radiation Properties of Co-doped LaAlO₃ Ceramics

WANG Xueqing¹, WANG Qinghu¹, LIANG Xiong¹, XU Yibiao¹, ZHU Tianbin¹, SANG Shaobai¹,
LI Yawei¹, CHEN Yixiang², LI Yong², LI Jiangtao²

(1. Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan 430081, China;

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

Abstract: $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ (n is mole) co-doped LaAlO₃ ceramics were synthesized by a solid-phase reaction technique. The effect of $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ doping ratio on the infrared radiation performance of LaAlO₃ ceramics ($[\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3, 0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 2.00]$) was investigated, and the mechanism for improving infrared radiation property was analyzed. The result reveals that $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ co-doped LaAlO₃ ceramics have a perovskite crystal structure. Increasing the doping ratio ($0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00$) improves the emissivity in the wavelength range of 0.76–2.50 μm . The ceramic specimen with $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ of 1.00 ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) has the maximum average emissivity (0.87). In the 2.50–14.0 μm band, the average emissivity of all $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ co-doped LaAlO₃ ceramics is generally greater than 0.94. The improvement of emissivity can be attributed to the enhancement of free carrier absorption, impurity absorption and lattice vibration absorption. This novel infrared ceramic with a high emissivity has promising prospects for energy-saving applications of thermal equipment.

Keywords: lanthanum aluminate ceramics; calcium and cobalt co-doping; infrared radiation property; emissivity

红外辐射陶瓷材料作为一种新型节能材料, 受到以热工炉窑为代表的高温工业的广泛关注。在热

工炉窑炉衬涂覆红外辐射陶瓷涂层, 可以强化炉窑内壁向工件的辐射传热, 进而实现炉窑节能^[1-3]。根

收稿日期: 2022-01-16。 修订日期: 2022-01-28。

基金项目: 国家自然科学基金(U1904217、52102028); 国家重点研发计划(2019YFC1904903-02)。

第一作者: 王雪晴(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王庆虎(1985—), 男, 副教授。

Received date: 2022-01-16. Revised date: 2022-01-28.

First author: WANG Xueqing (1997—), female, Master candidate.

E-mail: wustwxq@163.com

Correspondent author: WANG Qinghu (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangqinghu@wust.edu.cn

据 Wien 位移定律, 在高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 服役工况中, 辐射传热是热工炉窑的主要传热方式, 且辐射热量主要集中在 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 红外波段^[4-6]。因此, 实现炉窑节能的有效策略是强化辐射传热, 具体措施是在炉衬表面涂覆红外辐射陶瓷涂层。当前, 以 SiC ^[7-8] 和 SiB_6 ^[9] 为代表的红外辐射陶瓷已被用于热工炉窑。但上述非氧化物在高温易氧化, 导致辐射性能快速衰减。针对该问题, 以堇青石^[10-11]为代表的氧化物成为研究热点。然而, 堇青石在高温($1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$)发生分解, 难以满足高温工况服役需求^[12]。积极研发能用于高温(大于 $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$)氧化气氛的红外辐射陶瓷材料, 对于炉窑节能意义重大。

LaAlO_3 陶瓷作为典型钙钛矿型(ABO_3)氧化物, 具有熔点高($2\text{ }180\text{ }^\circ\text{C}$)、高温稳定等优点, 是红外辐射材料的潜在候选材质^[13-14]。考虑到 LaAlO_3 陶瓷本征发射率低(小于 0.2)^[15], 提升其发射率的有效措施是在 A 位、 B 位掺杂不同价态离子, 其原理是在 LaAlO_3 的带隙中引入杂质能级、降低其禁带宽度、增强自由载流子吸收和晶格振动吸收^[16-17]。目前, 对 LaAlO_3 陶瓷的 A 位、 B 位分别进行 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 掺杂, 已被证实是改善其红外辐射性能的最有效途径之一。布丛郝等^[18]和 Ye 等^[19]都采用火焰喷淬的方法, 制备的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})$ (n 为摩尔)共掺杂 LaAlO_3 陶瓷在 $0.76\sim 2.50\text{ }\mu\text{m}$ 波段发射率高于 0.9 。此后, Han 等^[15]采用固相反应合成了 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷, 在近红外波段的发射率为 0.92 , 较纯 LaAlO_3 提高了 300% 。其中, 低价态 Ca^{2+} 的掺杂导致体系电荷不平衡, 使得部分 Cr^{3+} 向高价态(Cr^{4+} 、 Cr^{6+})转变, 增强了红外波段的吸收作用。 Cr 作为重要掺杂元素, 可能发生 Cr^{3+} 向 Cr^{6+} 转变, 存在环境污染风险。与之相比, Co 元素既无害, 又存在多种价态(Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{4+}), 是提升 LaAlO_3 发射率的潜在掺杂元素。同时, 与 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})$ 共掺杂 LaAlO_3 类似, 通过在 A 位掺杂低价态离子(如 Ca^{2+}), 能借助电荷补偿机制促进 B 位 Co 元素向高价态转变, 有望进一步提升材料发射率, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例的提升也有望强化 LaAlO_3 陶瓷的红外辐射性能。

本工作以 LaAlO_3 为基体、 Ca^{2+} 和 Co^{2+} 为掺杂离子, 采用高温固相反应工艺制备 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 为陶瓷, 旨在系统研究 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例对 LaAlO_3 陶瓷红外辐射性能影响规律, 并揭示发射率提升机理。

1 实验

1.1 原料及制备过程

以 La_2O_3 (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%, $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$) 为主要原料, 以 CaO (99.9%)、 CoO (AR) 为掺杂剂, 采用高温固相反应工艺制备纯 LaAlO_3 和含不同比例 $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 掺杂离子的 LaAlO_3 陶瓷。首先, 按照 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [$n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=0.25$ 、 0.50 、 1.00 、 1.50 和 2.00] 的化学计量比, 分别称取上述原料和掺杂剂粉体, 依次经球磨(300 r/min , 3 h)、干燥和过筛($75\text{ }\mu\text{m}$), 获得混合粉体。然后, 先将混合粉体压制(20 kN)成 $\phi 50\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的圆片生坯, 后在空气气氛 $1\text{ }500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热处理 3 h , 得到陶瓷样品。此外, 根据 LaAlO_3 和 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 比例差异 [$n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=0.25$ 、 0.50 、 1.00 、 1.50 和 2.00], 陶瓷样品依次命名为: 样品 LA、样品 CC0.25、样品 CC0.5、样品 CC1.0、样品 CC1.5、样品 CC2.0。由上述实验方案可知, 设计的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例是指原料配比中的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 比例。因此, 本工作的结果与讨论中, 关于 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例的论述均指原料配比中的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 比例。

1.2 样品表征

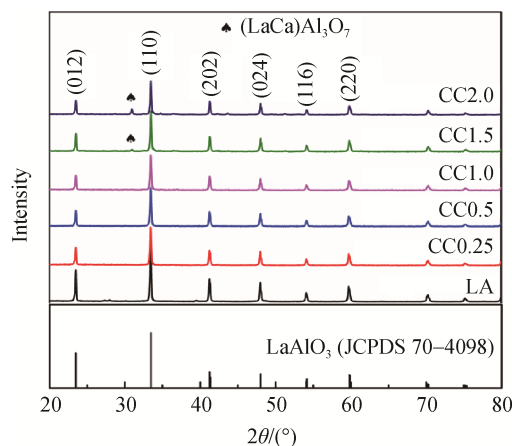
采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析陶瓷试样的物相组成, 测试条件: Cu 靶, K_α 射线, 工作电压 40 kV , 扫描速率 $6(^\circ)/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=7^\circ\sim 90^\circ$, 采用 Rietveld 方法精修 XRD 数据, 获得各试样的晶面间距。采用 Nova Nano SEM 400 型场发射扫描电子显微镜对试样的显微结构进行表征, 并结合 INCA IE 350 型能谱仪分析微区元素组成。采用 Thermo Scientific Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱(FT-IR)表征材料的特征吸收峰。同时, 采用 AXIS AUPRA+型 X 射线光电子能谱(XPS)对 Co 元素的价态和 O 元素存在方式进行分析, 测试条件: $\text{Al}(K_\alpha)$ ($1\text{ }486.69\text{ eV}$)靶, 工作电压 15 kV , 工作电流 8 mA , 在真空度高于 $2\times 10^{-9}\text{ torr}$ 条件下进行测试。采用 Lambda 750 S 型紫外可见近红外分光光度计(UV-VIS-NIR)和 Invenio S 型发射率测试仪分别测试试样在 $0.76\sim 2.50\text{ }\mu\text{m}$ 波段的吸收率和 $2.50\sim 14.00\text{ }\mu\text{m}$ 波段的发射率。

2 结果与讨论

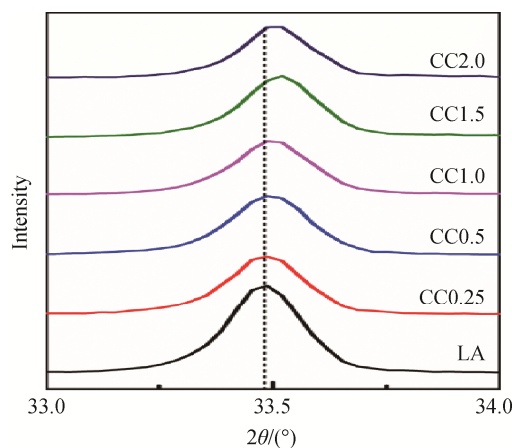
2.1 物相组成与显微结构

图 1 为纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

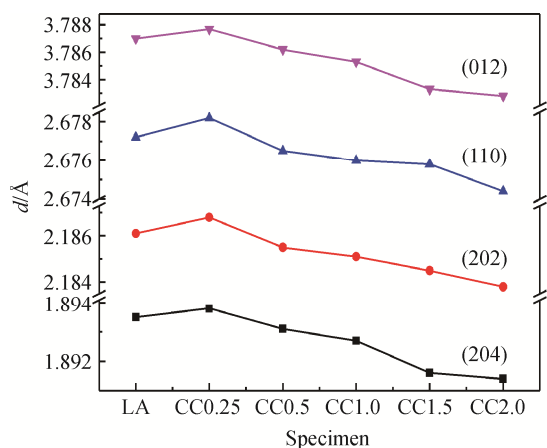
$[(n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}))=0.25, 0.50, 1.00, 1.50 \text{ 和 } 2.00]$ 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可知, 所有陶瓷试样的 X 射线衍射峰与钙钛矿的标准衍射图谱(JCPDS 70—4098)完全一致, 证实所制备的陶瓷均为钙钛矿结构。在 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的 XRD 谱中未出



(a) XRD patterns, $20^\circ\text{--}80^\circ$



(b) XRD patterns, $33.0^\circ\text{--}34.0^\circ$



(c) d of different crystal planes

图 1 纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 谱和不同晶面的晶面间距 d

Fig. 1 XRD patterns and interplanar spacing (d) of different planes of pure LaAlO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

现 CaO 和 CoO 的衍射峰, 表明 Ca 和 Co 已进入 LaAlO_3 陶瓷晶格中。同时, 当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00$ 时, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂后的 LaAlO_3 陶瓷试样只有 LaAlO_3 的衍射峰, 无其它物相的生成。当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) > 1.00$ 时, 除了 LaAlO_3 的衍射峰外, 还有微弱的 $(\text{LaCa})\text{Al}_3\text{O}_7$ 衍射峰出现, 说明 Ca^{2+} 掺杂过量。此外, 随着 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例的增加, LaAlO_3 的最强特征衍射峰($33^\circ\text{--}34^\circ$)向较大角度偏移。根据 Bragg 方程($2d\sin\theta = \lambda$), 材料的衍射峰与晶面间距呈反比例关系。基于 XRD 谱, 对所有陶瓷试样(012)、(110)、(202)和(024)晶面的晶面间距进行计算, 结果如图 1c 所示。由图 1c 可以看出, LaAlO_3 陶瓷的晶面间距随 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 比例的增加而逐渐减小。这是由于 Ca^{2+} 半径小于 La^{3+} , 在所有试样 Co^{2+} 掺杂量为 20%(摩尔分数)的条件下, Ca^{2+} 的引入使得晶面间距降低和晶格畸变, 导致衍射峰位置的演变。与未掺杂样品 LA 相比, 样品 CC0.25 的晶面间距略有增加, 这可能由于较大尺寸 Co^{2+} 的引入使得晶胞发生膨胀, 而材料中较少含量(5%) Ca^{2+} 的引入, 尚不足以抵消前者的影响。

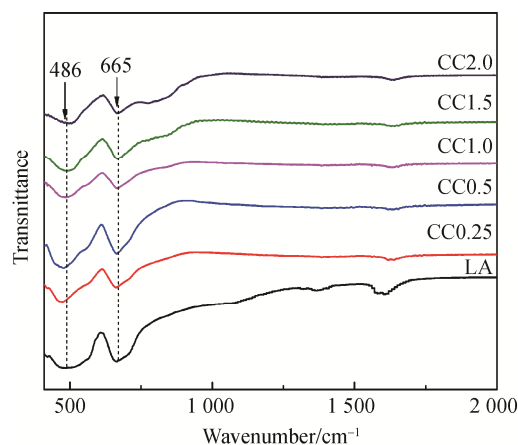


图 2 纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 的 Fourier 变换红外光谱

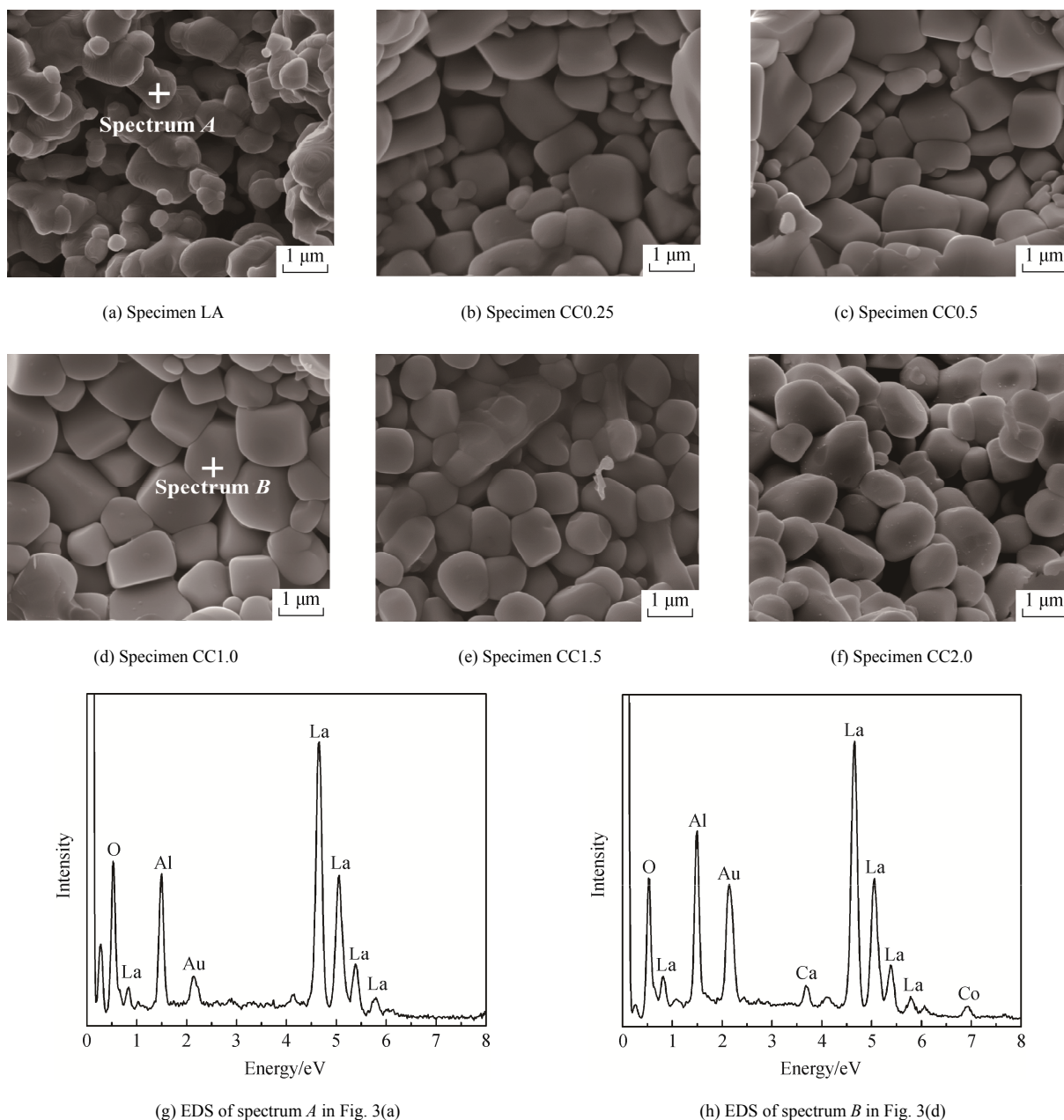
Fig. 2 Fourier transform infrared spectroscopy of pure LaAlO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

事实上, 可通过 Fourier 变换红外光谱特征峰, 来进一步证实陶瓷材料的晶体结构。由所有陶瓷试样在 $400\text{--}2\,000\text{ cm}^{-1}$ 波段的 Fourier 变换红外光谱可知(图 2), 纯 LaAlO_3 在 486 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 位置有 2 个明显的吸收峰, 分别对应 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中 Al—O—Al 键的弯曲振动和 Al—O 键的伸缩振动^[14, 20]。同样, 所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷试样在 486 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 附近也出现了较强的吸收峰。这 2 个吸收峰对应钙钛矿氧化物的特征吸收峰^[21–23], 证实 LaAlO_3 和 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷均

具有稳定的钙钛矿结构。

图 3 为纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 陶瓷试样的显微结构。纯 LaAlO_3 呈现不规则颗粒状, 晶粒平均尺寸为 $0.64\ \mu\text{m}$ (图 3a)。与之相比, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷呈现截然不同的显微特征(图 3b~图 3f), 即: 所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3

陶瓷晶粒为规则颗粒状, 且晶粒平均尺寸增大至 $0.89\sim 1.50\ \mu\text{m}$ 。这表明, Ca 和 Co 的引入促进了 LaAlO_3 陶瓷晶粒的生长。由能谱数据可知, 样品 CC1.0 不仅有 La 、 Al 和 O 元素, 而且有 Ca 和 Co 2 种元素, 直接证实 Ca 和 Co 元素已进入 LaAlO_3 陶瓷中(图 3d)。



(g) EDS of spectrum A in Fig. 3(a)

(h) EDS of spectrum B in Fig. 3(d)

图 3 纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 的 SEM 照片及 EDS 能谱

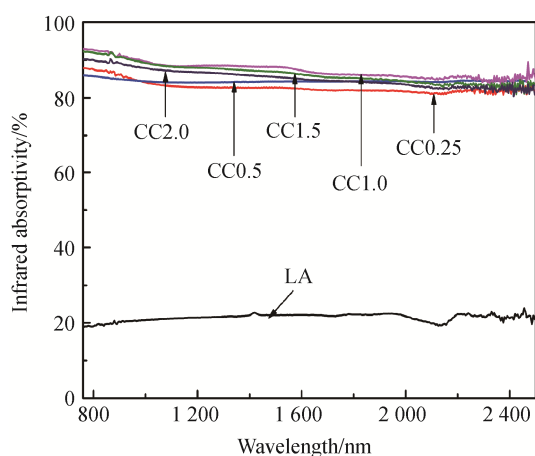
Fig. 3 SEM images and EDS spectra of pure LaAlO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

2.2 红外辐射性能

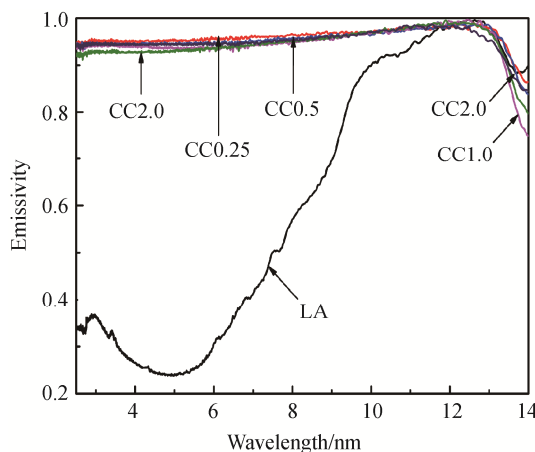
为了探明掺杂前后 LaAlO_3 陶瓷的红外辐射性能, 测试了纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [$n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=0.25, 0.50, 1.00, 1.50$ 和 2.00]陶瓷在 $0.76\sim 2.50\ \mu\text{m}$ 近红外波段的吸收率和 $2.50\sim$

$14.0\ \mu\text{m}$ 中红外波段的发射率, 结果如图 4 所示。根据 Kirchhoff 定律, 不透明材料的发射率等于其吸收率。因此, 本工作的 $0.76\sim 2.50\ \mu\text{m}$ 近红外波段吸收率(图 4a)可等效于该波段的发射率。在 $0.76\sim 2.50\ \mu\text{m}$ 波段, LaAlO_3 的平均发射率约为 0.21; 与之相比,

所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的平均发射率获得大幅提高, 普遍高于 0.83。当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例介于 0.25~1.00 范围时, 陶瓷试样的发射率随掺杂比例的增加而持续增加; $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1.00$ (样品 CC1.0), 材料的平均发射率达到最大值 0.87, 较纯 LaAlO_3 提升了 314%。当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例高于 1.00 时, 材料中生成 $(\text{LaCa})\text{Al}_3\text{O}_7$ 相, 导致发射率略有降低: 样品 CC1.5 和样品 CC2.0 的平均发射率分别降低至 0.86 和 0.85。此外, 在 2.50~14.00 μm 波段(图 4b), $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例对 LaAlO_3 的发射率影响相对较小: 纯 LaAlO_3 陶瓷的平均发射率为 0.67, 而 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂 LaAlO_3 陶瓷的平均发射率普遍高于 0.94。



(a) Infrared absorptivity spectra



(b) Emissivity curves

图 4 纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 陶瓷在 0.76~2.50 μm 波段的吸收谱和 2.50~14.00 μm 波段的发射率图谱

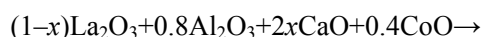
Fig. 4 Absorption spectra in the 0.76–2.50 μm band and emissivity curves in the 2.50–14.00 μm band of pure LaAlO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

2.3 讨论

上述数据表明, Ca、Co 掺杂有助于强化 LaAlO_3

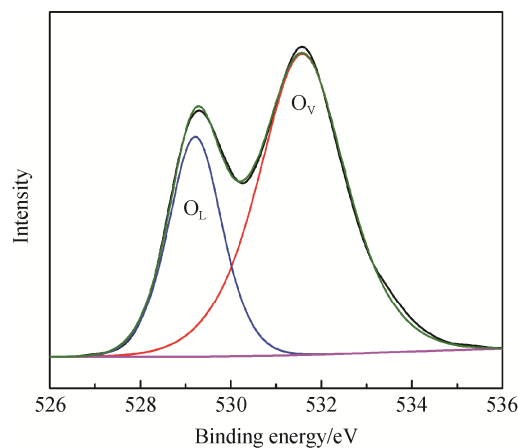
陶瓷的红外辐射性能: 在 0.76~2.50 μm 波段, 材料发射率随 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例 [$0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00$] 增加而增大; 在 2.50~14.00 μm 波段, 所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的发射率普遍高于 0.94。根据红外辐射理论, 影响材料红外辐射性能的主要因素包括: 自由载流子吸收、杂质能级吸收和晶格振动吸收等。

通常, 在氧化物陶瓷晶格中引入不同价态的掺杂离子, 会产生带正/负电的空位。 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 就是 Ca^{2+} 和 Co^{2+} 分别取代 La^{3+} 和 Al^{3+} 并进入 LaAlO_3 晶格的过程, 并遵循反应方程式。

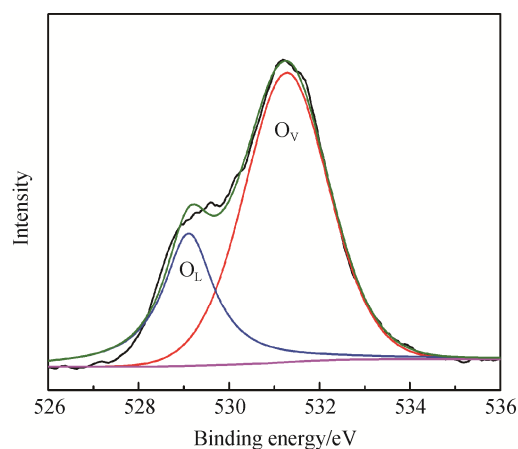


式中: δ 为氧空位。由反应方程式可知, 反应过程中有氧空位的生成。这表明, 与纯 LaAlO_3 体系相比, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂后体系中的自由载流子浓度增多。

图 5 为样品 CC0.25 和样品 CC2.0 的 O 1s 轨道的 XPS 谱。由图 5 可知, 所有样品 O 1s 轨道的峰



(a) Specimen CC0.25



(b) Specimen CC2.0

图 5 O 1s 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS of the O 1s spectra

均由低结合能晶格氧(529.2 eV)和高结合能氧空位(531.6 eV)的 2 个小峰组成^[24]。通过分析氧空位的占比发现,与样品 CC0.25 中氧空位占比的 69.26%相比,样品 CC2.0 中氧空位的占比达到 71.00%。这说明 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 比例的增多能促进氧空位的生成,从而强化对应波段的自由载流子吸收,提升材料的红外发射率。

除了自由载流子吸收,杂质能级吸收同样也是影响红外辐射性能的重要因素。基于 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的典型钙钛矿结构(ABO_3), Ca^{2+} 和 Co^{2+} 分别占据 A 位的 La^{3+} 和 B 位的 Al^{3+} 位置。为了维持体系的电荷平衡, Co^{2+} 必然向高价态(如 Co^{3+} 和 Co^{4+})转变,即通过电子跃迁的形式实现电荷补偿。从样品 CC0.25 和样品 CC2.0 的 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 轨道的 XPS 谱可知(图 6), $\text{Co } 2p_{3/2}$ 处的峰由位于 779.7、780.5 eV 和 781.5 eV 处的 3 个特征峰组成,分别对应 Co^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{4+} ^[25-26]。与样品 CC0.25 相比,样品 CC2.0 中 Co^{4+} 曲线对应积分面积较大,表明

Co^{4+} 浓度较高。这说明, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例的增加能促进 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的电子跃迁(Co^{2+} 向高价态转变)。根据半导体能带理论,电子跃迁对应的杂质能级位于近红外波段,促进了杂质能级吸收,因而材料的辐射性能得到强化。

对于杂质能级吸收来说,最直观的表现就是禁带宽度的降低。图 7a 为纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [$n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=0.25、0.50、1.00、1.50$ 和 2.00] 的紫外-可见光谱吸收。通过式(1)绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的相互关系谱,可计算得到禁带宽度 E_g 。

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: α 为归一化处理后的参数; h 为 Planck 常数; ν 为频率; K 为与材料相关的常数。

另由图 7b 可知,纯 LaAlO_3 的带隙能量为 5.407 eV,而 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 的带隙明显减少。此外,在 $0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00$ 范围内,陶瓷试样的带隙随 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例的提升而持续降低。其中,样品 CC1.0 具有最低的带隙能量(1.723 eV),较纯 LaAlO_3 降低了 68%。事实上, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 过程中, Ca^{2+} 、 Co^{2+} 分别取代等摩尔含量的 La^{3+} 、 Al^{3+} ,导致晶体电荷改变。为保持体系的中性, Co^{2+} 必将向 Co^{3+} 、 Co^{4+} 等高价态转变。掺杂比例 $[0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00]$ 的增加,有助于生成更多高价态的 Co^{3+} 或 Co^{4+} ,形成更多对应于红外波段的杂质能级,进而降低材料禁带宽度。然而,当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 掺杂比例大于 1.00 时,体系中生成 $(\text{LaCa})\text{Al}_3\text{O}_7$ 第二相(图 1),导致体系禁带宽度略有增加。在 LaAlO_3 体系中掺杂 Ca^{2+} 和 Co^{2+} ,将在 LaAlO_3 的带隙中引入 Co 的杂质能级,从而降低禁带宽度,有助于电子的跃迁,从而提升材料的红外辐射性能。

为理解 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂对 LaAlO_3 红外辐射性能影响的物理机制,采用 Device Studio 程序中的 RESCU 模块模拟计算了样品 LA 和样品 CC1.0 的态密度。计算过程中,使用 Vienna ab-initio simulation package (VASP)代码和 GGA-PBE 函数,分别优化晶体结构和计算自旋极化 DFT。同时,计算中涉及的平面波截断能为 400 eV, Monkhorst-Pack 中点 k 网络的网格间距设置为 $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 。

图 8 模拟计算的样品 LA 和样品 CC1.0 的态密度。由图 8a 可知,样品 LA 具有较大的带隙值(约为 2.3 eV),且价带顶端和导带底端分别被 O 2p 轨道和 La 4f 轨道占据。与之相比,样品 CC1.0 的带隙值为

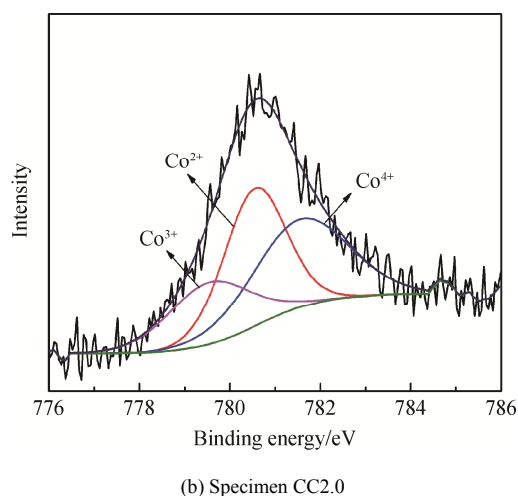
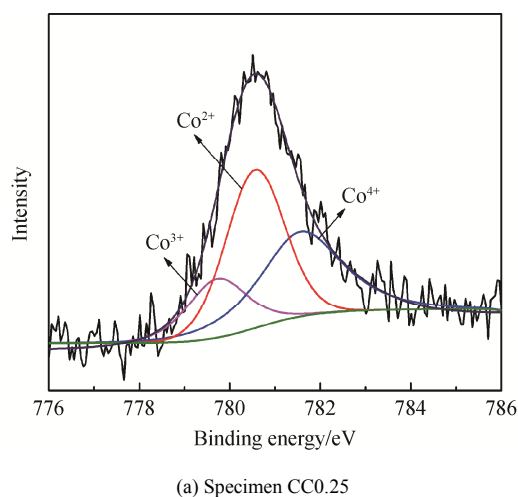
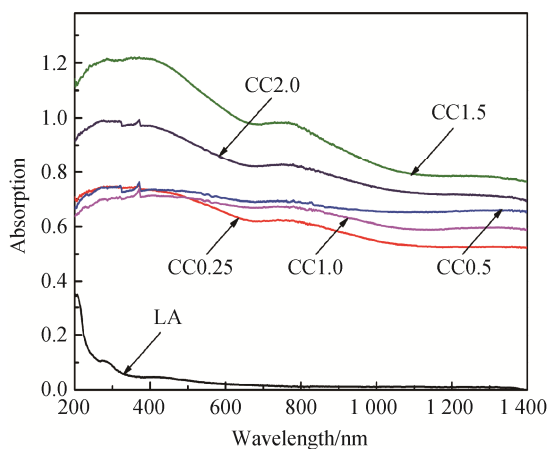


图 6 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的 XPS 谱

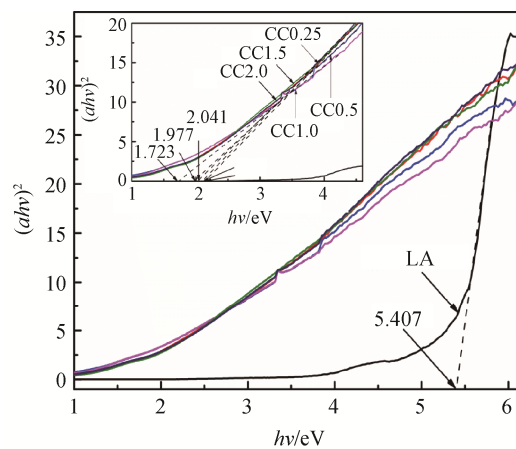
Fig. 6 XPS spectra of the $\text{Co } 2p_{3/2}$

1.0 eV, 较样品 LA 降低了 56.5%。这是因为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 掺杂后, 在 LaAlO_3 带隙中引入了 Co 3d 轨道的杂质能级, 并与 O 2p 轨道相互作用, 共同降低了 LaAlO_3 的

禁带宽度。这使得自由载流子更容易跨越带隙, 增强自由载流子吸收和杂质能级吸收。因此, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂能显著提升 LaAlO_3 的红外辐射性能。



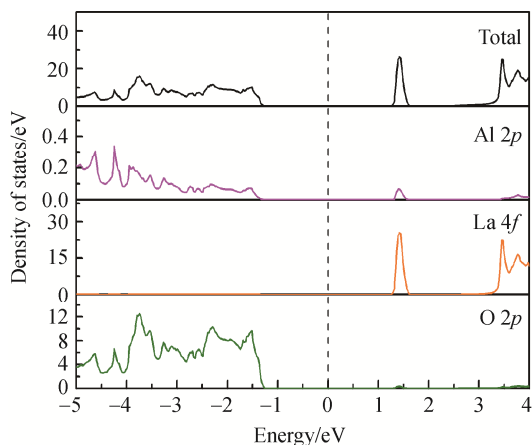
(a) Ultraviolet-visible absorption curves



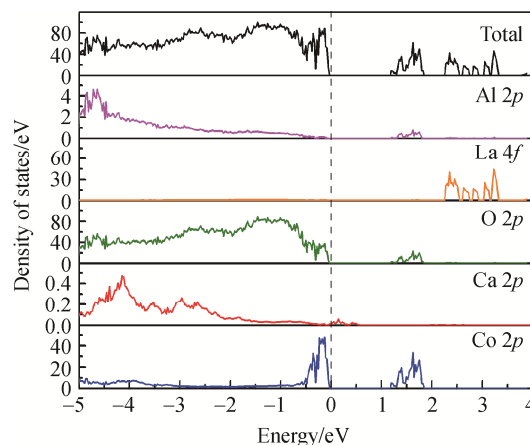
(b) Plot of $(ahv)^2$ versus $h\nu$

图 7 纯 LaAlO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 的紫外可见吸收光谱和 $(ahv)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线

Fig. 7 Ultraviolet-visible absorption curves and the plot of $(ahv)^2$ versus $h\nu$ of pure LaAlO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$



(a) Specimen LA



(b) Specimen CC1.0

图 8 试样的态密度

Fig. 8 Density of states of specimens

影响材料红外辐射性能的另一个不可忽视的因素是晶格振动吸收。由量子力学理论可知, 材料的晶格振动吸收与其偶极矩变化正相关^[27]。同时, 晶格畸变是影响偶极矩变化大小的重要因素, 即: 晶格畸变越大, 则偶极矩变化越大。由此可知, 晶格畸变对于提升材料晶格振动吸收具有促进作用。掺杂的 Ca^{2+} 和 Co^{2+} 半径分别是 0.100 nm 和 0.065 nm^[28], 与基体材料的 La^{3+} (0.103 nm) 和 Al^{3+} (0.053 5 nm) 具有一定差异^[20, 22]。同时, Co 元素的变价进一步强化上述差异。因此, Ca^{2+} 和 Co^{2+} 的引入, 必然降低 LaAlO_3 的晶体结构对称性, 使得晶体结构发生畸变, 增强晶格振动吸收, 强化材料红外辐射性能。

综上所述, $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂降低了 LaAlO_3

的禁带宽度, 增强了自由载流子吸收、杂质能级吸收和晶格振动吸收, 使得 LaAlO_3 在 0.76~14.0 μm 波段具有优异的红外辐射性能。从热量传递角度进行分析, 在高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 的服役工况中, 辐射传热在向工件的 3 种传热方式中(辐射、对流、传导)的理论占比超过 80%, 是决定高温炉窑热效率的主导因素^[29]。因此, 高发射率 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷, 有望显著强化热工炉窑的辐射传热, 节能潜力巨大。

3 结论

1) 采用高温固相反应工艺, 能制备具有钙钛矿结构的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷 [$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, $0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 2.00$]。

2) $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂有助于强化对应红外波段的自由载流子吸收、杂质能级吸收和晶格振动吸收, 提升 LaAlO_3 陶瓷的红外发射率。掺杂比例 $[0.25 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 1.00]$ 的增加有助于提升陶瓷在 $0.76 \sim 2.50 \mu\text{m}$ 波段的发射率, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 陶瓷 $[n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})=1.00]$ 具有最高平均发射率 (0.87); 所有 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷在 $2.50 \sim 14.0 \mu\text{m}$ 波段的平均发射率普遍高于 0.94。

上述高发射率的 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+})$ 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷 $[\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3, 1.00 \leq n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Co}^{2+}) \leq 2.00]$, 对于提高热工炉窑的热利用效率有重要作用。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国工业和信息化部.《国家工业节能技术应用指南与案例(2021)》之一:钢铁行业节能提效技术[EB/OL]. [2021-12-22]. https://www.miit.gov.cn/jgsj/jns/gzdt/art/2021/art_257353403a9b4884a6df290974988d67.html.
- [2] 李江涛. 提升传统产业 助力节能减排—纳米红外辐射涂层材料与技术[J]. 高科技与产业化, 2011, 12: 61-64.
LI Jiangtao. High Technol Commer (in Chinese), 2011, 12: 61-64.
- [3] ZHANG J Y, FAN X A, LU L, et al. Ferrites based infrared radiation coatings with high emissivity and high thermal shock resistance and their application on energy-saving kettle[J]. Appl Surf Sci, 2015, 344: 223-229.
- [4] 韩召, 刘鹏飞, 李小伟, 等. 利用 Ca^{2+} 掺杂增强钙钛矿型 LaFeO_3 的红外发射率[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 154-158.
HAN Zhao, LIU Pengfei, LI Xiaowei, et al. Chin J Process Eng (in Chinese), 2018, 18(1): 154-158.
- [5] HE X D, LI Y B, WANG L D, et al. High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 5120-5129.
- [6] LIU Q S, CHANG Q, LI J L, et al. Infrared radiation performance and calculation of B-site doped lanthanum aluminate from first principles[J]. Ceram Int, 2018, 44(10): 11570-11575.
- [7] WANG F Y, CHENG L F, XIANG L Y, et al. Effect of SiC coating and heat treatment on the thermal radiation properties of C/SiC composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(7): 1667-1672.
- [8] WANG F Y, CHENG L F, XIE Y N, et al. Effects of SiC shape and oxidation on the infrared emissivity properties of ZrB_2 -SiC ceramics[J]. J Alloys Compd, 2015, 625: 1-7.
- [9] 姚睿, 向会敏, 冯志海, 等. SiB_6 陶瓷的制备、性能及应用[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(6): 10-19.
YAO Rui, XIANG Huimin, FENG Zhihai, et al. Aerosp Mater Technol (in Chinese), 2017, 47(6): 10-19.
- [10] 焦永峰, 沃义达, 陆婵娟. 堇青石基红外陶瓷的研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(4): 782-785.
JIAO Yongfeng, FU Yida, LU Chanjuan. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2008, 27(4): 782-785.
- [11] 王峰, 钱学强, 李小伟, 等. 高红外辐射陶瓷材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 143-155.
WANG Feng, QIAN Xueqiang, LI Xiaowei, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(1): 143-155.
- [12] 王曲, 王刚, 韩建荣, 等. Ca^{2+} - Cr^{3+} 共掺杂 LaAlO_3 陶瓷的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 908-912.
WANG Qu, WANG Gang, HAN Jianshen, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 908-912.
- [13] SU Y Y, LI X L, JI H M, et al. Effect of Ca^{2+} and Mn^{2+} ions on the radiation properties of LaAlO_3 [J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 20427-20431.
- [14] DENG Y, ZHANG K W, YANG Y Y, et al. Ce/Mn dual-doped LaAlO_3 ceramics with enhanced far-infrared emission capability synthesized via a facile microwave sintering method[J]. J Alloys Compd, 2018, 774: 20427-20431.
- [15] HAN Z, LI X W, YE J K, et al. Significantly enhanced infrared emissivity of LaAlO_3 by co-doping with Ca^{2+} and Cr^{3+} for energy-saving applications[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2336-2339.
- [16] 徐冰洁, 陈琦, 刘鹏飞, 等. 高发射率红外辐射材料的研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12062-12070.
XU Bingjie, CHEN Qi, LIU Pengfei, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2018, 49(12): 12062-12070.
- [17] 卢卫华, 刘鹏飞, 韩召, 等. 镍离子掺杂对铝酸镧陶瓷红外辐射性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 371-377.
LU W H, LIU P F, HAN Z, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 371-377.
- [18] 布从郝, 叶建克, 韩召, 等. 火焰喷涂法合成 Ca^{2+} - Cr^{3+} 共掺 LaAlO_3 及其红外辐射性能的研究[J]. 稀土金属材料与工程, 2015, 44(S1): 171-174.
BU Conghao, YE Jianke, HAN Zhao, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2015, 44(S1): 171-174.
- [19] YE J K, BU C H, HAN Z, et al. Flame-spraying synthesis and infrared emission property of $\text{Ca}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ doped LaAlO_3 microspheres[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(11): 3111-3118.
- [20] 游拯. 铝酸镧 B 位掺杂红外辐射性能与第一性原理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
YOU Zheng. Infrared radiation properties and first principles study of B-site doped lanthanum aluminate (Dissertation, in Chinese). Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [21] PRATIBHA S, CHETHAN B, RAVIKIRAN Y T, et al. Enhanced humidity sensing performance of samarium doped lanthanum aluminate at room temperature[J]. Sens Actuators A, 2020, 304: 111903.
- [22] 常晴. 掺杂铁酸镧基材料在近中红外波段的辐射性能与能带结构研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
CHANG Qing. Study on radiation performance and band structure of doped lanthanum ferrite-based materials in near-middle-infrared (in Chinese, dissertation). Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [23] MANOHER T, RAMACHANDRA N, PRASHABTHA S C, et al. Photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} doped LaAlO_3 nanophosphors for WLEDs[J]. Dyes Pigm, 2015, 122: 22-30.
- [24] LIU L, ZHANG S Y, MA Z, et al. Effects of Ca^{2+} - Sr^{2+} doping on the infrared emissivity of LaCrO_3 [J]. Ceram Int, 2020, 46(12): 19738-19742.
- [25] HUANG Y N, ZHAO B C, LIN S, et al. Enhanced thermoelectric performance induced by misplaced substitution in layered Ca_3CoO_9 [J]. J Phys Chem C, 2015, 119(15): 7979-7986.
- [26] LU Y, SUN L Q, WEI L, et al. Influence of annealing atmosphere on the electrical and spectral properties of $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ceramic[J]. J Mater Sci, 2016, 52(7): 3794-3805.
- [27] 任卫. 红外陶瓷[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999: 91-104.
- [28] 刘庆生, 常晴, 李江霖, 等. LaCoO_3 及 Ca-Fe 共掺陶瓷材料的制备及红外发射率研究[J]. 发光学报, 2018, 39(8): 1066-1074.
LIU Qingsheng, CHANG Qing, LI Jianglin, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2018, 39(8): 1066-1074.
- [29] 陈衡. 红外物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985: 60-84.