

Ni²⁺掺杂对 MgCr₂O₄ 材料红外辐射性能的影响

王光阳, 桑绍柏, 王庆虎, 武 奇, 孙义燃

(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)

摘 要:开发高发射率红外辐射材料是高温窑炉节能的重要方向。本工作采用高温固相反应工艺制备 Ni²⁺掺杂 MgCr₂O₄ 材料, 研究了 Ni²⁺掺杂量摩尔分数对 MgCr₂O₄ 材料红外辐射性能的影响, 探讨了影响 MgCr₂O₄ 材料红外发射率的机理。结果表明, Ni²⁺能掺杂进入 MgCr₂O₄ 材料晶格, 所制备的 Mg_{1-x}Ni_xCr₂O₄ (0.1≤x≤0.5) 材料产生了晶格畸变, 少量 Ni²⁺价态发生转变; 同时, 随着 Ni²⁺掺杂量增加, 氧空位浓度的增大, 禁带宽度减小, 所制备材料在近中红外波段的发射率均有提高。x=0.5 的材料(Mg_{0.5}Ni_{0.5}Cr₂O₄)在近红外波段(0.8~2.5 μm)的平均发射率达到 0.88, 较未掺杂样品提升了 167%。Ni²⁺掺杂强化了晶格振动吸收、自由载流子吸收和杂质能级吸收, 提升了 MgCr₂O₄ 材料在近中红外波段的红外发射率。

关键词: 镁铬尖晶石; 红外辐射; 发射率; 镍掺杂

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0562-09

网络出版时间: 2023-02-08



Infrared Emission Properties of Ni²⁺ Ions Doped MgCr₂O₄ Materials

WANG Guangyang, SANG Shaobai, WANG Qinghu, WU Qi, SUN Yiran

(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)

Abstract: It is important to develop high emissivity infrared radiation materials for energy saving in high-temperature furnaces. In this work, Ni²⁺-doped MgCr₂O₄ materials were prepared by a high-temperature solid-phase reaction process. The effect of Ni²⁺ doping content on the infrared radiation properties of MgCr₂O₄ materials was investigated, and the mechanism of emissivity enhancement of MgCr₂O₄ materials was explored. The results show that Ni²⁺ ions can be doped into the lattice of MgCr₂O₄ materials, and the prepared Mg_{1-x}Ni_xCr₂O₄ (0.1≤x≤0.5) materials produce the lattice distortion and a small amount of Ni²⁺ valence state transformation. Also, the concentration of oxygen vacancies increases, the forbidden band width decreases with the increase of Ni²⁺ doping, thus improving the emissivity of the prepared materials in the near-mid-infrared band. The material with x of 0.5 (Mg_{0.5}Ni_{0.5}Cr₂O₄) has an average emissivity of 0.88 in the near infrared ref bands (i.e., 0.8–2.5 μm), which is 167% greater than that of the undoped specimens. Ni²⁺ ions doping enhances the lattice vibration absorption, free carrier absorption and impurity energy level absorption, and improves the infrared emissivity of MgCr₂O₄ materials in the near-mid-infrared band.

Keywords: magnesium–chromium spinel; infrared radiation; emissivity; nickel doped

红外辐射材料具有高的辐射率及光热转换性能, 在军事、节能、环保、医疗等领域得到广泛应

用^[1-2]。在工业炉窑和红外加热等领域, 红外辐射材料主要通过红外辐射的形式强化对热量的吸收和辐

收稿日期: 2022-10-14。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 国家自然科学基金(U1904217)。

第一作者: 王光阳(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 桑绍柏(1979—), 男, 博士, 教授;

王庆虎(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-14. **Revised date:** 2022-11-02.

First author: WANG Guangyang (1996–), male, Doctorial candidate.

E-mail: 1134179751@qq.com

Correspondent author: SANG Shaobai (1979–), male, Ph.D., Professor;

WANG Qinghu (1985–), male, Ph.D., Associate, Professor.

E-mail: sangshaobai@126.com;

wangqinghu@wust.edu.cn

射,能有效减少能量损耗,提高热利用效率,特别是高温工业窑炉的使用温度普遍高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$,辐射传热占总传热的 80%以上,红外辐射材料提升热效率作用明显。因此,红外辐射材料在高温窑炉节能方面具有良好的应用前景。

目前,红外辐射材料的研究主要集中于 $\text{SiC}^{[3]}$ 和 $\text{MoSi}_2^{[4]}$ 为代表的非氧化物体系以及以尖晶石 $^{[5-9]}$ 、钙钛矿 $^{[10-11]}$ 、堇青石 $^{[12-13]}$ 为代表的氧化物体系。目前,以 $\text{SiC}^{[3]}$ 和 $\text{MoSi}_2^{[4]}$ 为主体的非氧化物红外辐射涂层已被应用于高温工业窑炉中,表现出良好的节能效果。但上述材料在长期高温的服役环境中易被氧化,不仅造成红外辐射性能大幅衰减,而且严重影响了涂层的寿命 $^{[14]}$ 。

在氧化物体系中,尖晶石材料(AB_2O_4)属于等轴晶系,氧离子呈立方紧密堆积,A位和B位元素容易被其他元素取代或填充。因此,对尖晶石掺杂改性可以获得高发射率红外材料 $^{[15-17]}$ 。目前,研究较多的主要集中于铁系尖晶石和铬系尖晶石。文献 $^{[18-20]}$ 研究了铁系尖晶石 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 在 $3.0\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 波段的发射率随测试温度的变化规律,其中, Fe_3O_4 在 773 K 测试条件下, $3.0\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 波段的发射率达到 0.973;但在温度超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_3O_4 会缓慢氧化为在较低发射率的 Fe_2O_3 。相比于铁系尖晶石,铬系尖晶石高温性能更稳定,有可能应用于更高温度。文献 $^{[5-9]}$ 使用离子喷涂工艺制备出高发射率的 NiCr_2O_4 尖晶石涂层,其 $2.5\sim 25.0\text{ }\mu\text{m}$ 中红外波段红外发射率范围内平均值为 0.87。Ding 等 $^{[21]}$ 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 合成了掺杂 MnO_2 的 NiCr_2O_4 尖晶石涂层,在测试温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $2.5\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围的发射率达到 0.90。上述工作主要聚焦于中红外波段的发射率,极少关注近红外波段的辐射性能。根据 Stefan-Boltzmann 定律和 Wien 位移定律,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $2600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下辐射主要集中在近红外 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段 $^{[22-23]}$ 。因此,开发近红外波段发射率高的红外辐射材料尤为重要。

MgCr_2O_4 材料因其耐火度高、抗渣侵蚀性强、热稳定性优良,被广泛应用于水泥回转窑和玻璃窑等高温窑炉内 $^{[24-25]}$ 。但是, MgCr_2O_4 材料在 $0.8\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 近红外波段的平均吸收率仅为 0.25 $^{[26]}$ 。考虑到 Ni 元素存在多种价态(Ni^{2+} 、 Ni^{3+}),且 Ni^{2+} 与 Mg^{2+} 半径仅相差 4.2%, Ni^{2+} 能够轻易代替 Mg^{2+} 进入尖晶石四面体空隙,掺杂 Ni^{2+} 有望提升 MgCr_2O_4 材料的红外发射率,进而开发出耐高温且近红外发射率

高的掺杂尖晶石材料。

本工作以 MgCr_2O_4 为基体、 Ni^{2+} 为掺杂离子,采用高温固相反应工艺制备掺杂尖晶石材料,研究 Ni^{2+} 掺杂量对其中红外发射率和近红外吸收率的影响规律,并借助 X-射线衍射、Fourier 红外光谱及 XPS 等手段对材料的晶体结构、主要元素的价态等进行分析,揭示了 Ni^{2+} 掺杂影响 MgCr_2O_4 发射率的机理。

1 实验

1.1 样品制备

以 MgO 粉(98.0%,质量分数)和 Cr_2O_3 粉(99.0%)为主要原料、 NiO 粉(99.0%)为掺杂剂,采用高温固相反应工艺制备 MgCr_2O_4 和不同含量 Ni^{2+} 掺杂的 MgCr_2O_4 材料。首先,根据 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0.0$ 、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5)的化学计量比,使用电子分析天平称量上述材料的原料,将原料与无水乙醇和氧化锆球混合,并以 300 r/min 的转速球磨 10 h,其中,原料、乙醇和氧化锆球的质量比为 1:2:2;其次,所得浆料先经 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,后过筛(筛孔尺寸 $74\text{ }\mu\text{m}$),得到前驱体粉末;然后,将前驱体粉末在 200 kN 压力下压制成 $\phi 50\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的圆柱体;最后,在空气气氛 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h,得到 MgCr_2O_4 和不同 Ni^{2+} 掺杂的 MgCr_2O_4 材料,并记录烧结前后的质量变化。根据 Ni^{2+} 掺杂量 [$x=0.0$ 、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 , x 为摩尔分数,是指 Ni 物质的量与 $(\text{Ni}+\text{Mg})$ 物质的量比值],将样品依次命名为样品 M、样品 M9N1、样品 M8N2、样品 M7N3、样品 M6N4 和样品 M5N5。

1.2 样品表征

用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)和高纯单质硅作为内标物质分析尖晶石样品的物相组成,测试条件为: Cu 靶, K_α 射线,工作电压 30 kV ,工作电流 30 mA ,扫描速率 $4(^\circ)/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=7^\circ\sim 120^\circ$ 。采用 Rietveld 方法精修 XRD 数据,获得各样品的晶胞参数。采用 Nova Nano SEM 400 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的显微结构进行表征,并结合 INCA IE 350 型能谱仪(EDS)分析微区元素组成。采用 Thermo Scientific Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱表征材料的特征吸收峰。采用美国 PIKE 积分球附件测试 $0.8\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段和 $3.0\sim 14.0\text{ }\mu\text{m}$ 波段的吸收率。同时,采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)对 Ni 元素的价态和 O 元素存在方式进行分析,测试条件: $\text{Al}(\text{K}_\alpha)$

(1 486.6 eV)靶, 工作电压 12 kV, 工作电流 6 mA, 在真空度高于 2×10^{-9} Pa 条件下进行测试。采用 UV2 600 紫外可见分光光度计测量样品在 200~800 nm 波段的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相组成与显微结构分析

图 1 为 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的 XRD 谱和晶胞体积 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的 XRD 谱使用高纯度单质硅作为内标物质, 以单质硅 JCPDS 卡片 (ICDD01-077-2 107) 主峰 2θ 为 28.442° 为标准峰进行标定, 如图 1a 所示。由图 1a 可知, 所有样品在 2θ 为 18.4° 、 30.2° 、 35.6° 、 37.3° 、 43.3° 、 53.8° 、 57.3° 、 63.0° 附近出现尖晶石的衍射峰, 这些峰与尖晶石 PDF 卡片 (COD96-900-6 234) 中的 (111)、(022)、(113)、(222)、(004)、(133)、(224)、(115)、(044)、(135)、(335)、(226) 和 (444) 晶面的匹配良好, 所制备材料均为尖晶石结构, 同属 $Fd\bar{3}m$ 立方晶系。所有 Ni^{2+} 掺杂 MgCr_2O_4 的 XRD 谱中未出现 NiO 的衍射峰, 说明 Ni^{2+} 已经进入 MgCr_2O_4 晶格中。由图 1b 可知, Ni^{2+} 掺杂使 MgCr_2O_4 的最强特征峰向高角度偏移, 并且随着掺杂量的提高, 偏移量也增加, 根据 Bragg 方程, 其晶面间距随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加而减小。由图 1c 可知, 尖晶石 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 的晶胞体积随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加而降低, 原因是 Ni^{2+} 半径为 $0.69 \text{ \AA}$ 比 Mg^{2+} 在离子半径 $0.72 \text{ \AA}$ 更小, Ni^{2+} 取代 Mg^{2+} 后会导致 MgCr_2O_4 晶胞体积减小。

晶面间距及晶胞体积的减小, 降低了尖晶石晶格的周期性和对称性。上述结果表明, 在 1600°C 下固相烧结可以制备出单相 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 尖晶石材料; 随着 Ni^{2+} 掺入量的增加, $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料晶格畸变增加。

图 2 为 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的显微结构 SEM 照片和 EDS 能谱。由图 2 可见, 经过 1600°C 热处理后, 所有样品均有不同粒径的尖晶石颗粒生成。样品 M 中规则八面体尖晶石含量较少; 随着 Ni^{2+} 的掺杂量从 0.1 增加到 0.4, $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 颗粒尺寸逐渐增大, 尖晶石颗粒的形貌由不规则形状逐渐向八面体转变。有研究表明, Ni^{2+} 掺杂可以提高 MgAlCrO_4 固相传质的速率^[27]。在本工作中, Ni^{2+} 掺杂提高了 MgCr_2O_4 材料的固相传质速率, 促进了尖晶石晶粒发育。由能谱数据图 2d~图 2e 可知, 样品 M6N4 不仅有 Mg、

Cr 和 O 元素, 而且含有 Ni 元素, 间接证实 Ni 元素已进入 MgCr_2O_4 材料中。

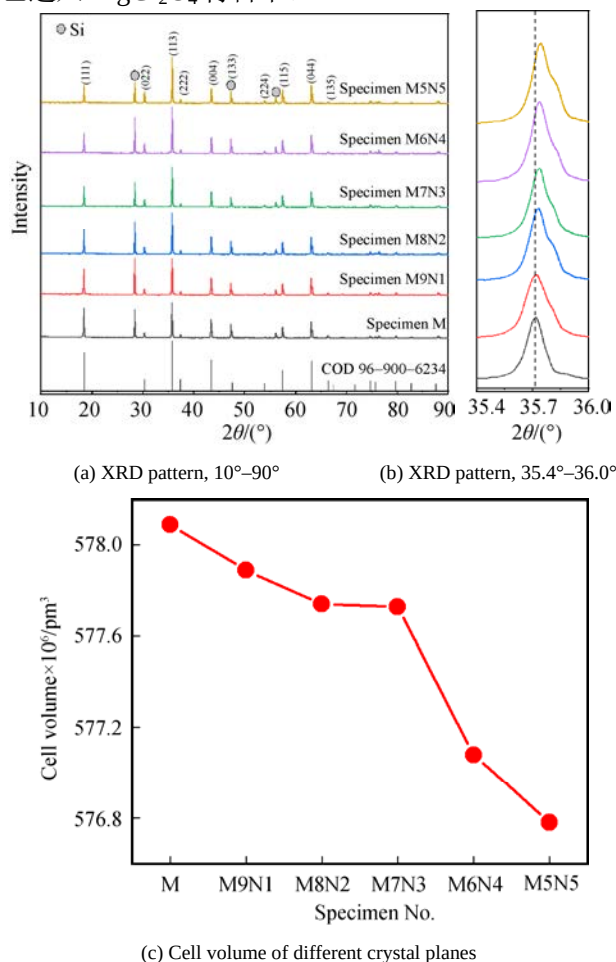


图 1 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的 XRD 谱和晶胞体积

Fig. 1 XRD patterns and cell volume of different planes of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

2.2 Fourier 红外光谱分析

图 3 为 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 材料在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波数下的 Fourier 变换红外光谱。由图 3 可见, 所有样品的红外光谱整体形状相似, 在 430 、 506 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 附近有 3 个较强振动吸收峰, 与尖晶石特征峰一致。其中, 样品 M 在 430 cm^{-1} 特征峰为 Mg—O 在四面体空隙中的伸缩振动峰^[28]。随着 Ni^{2+} 掺杂量增加, 由于 Ni—O 在四面体空隙中的伸缩振动峰位置为 402 cm^{-1} ^[29], 同时 Mg^{2+} 被 Ni^{2+} 取代而导致的质量显著增加, 进而影响四面体伸缩振动, 使振动频率降低, 导致吸收峰自 430 cm^{-1} 向 414 cm^{-1} 偏移。 506 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 为 Cr—O 在八面体空隙中的拉伸振动峰^[27]; 由于 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 的八面体占位能 (OSPE) 分别为 46.7 kcal/mol 和 22.8 kcal/mol ^[30], Cr^{3+}

更倾向于占据八面体空隙, 即使 Ni^{2+} 掺杂量增加, $\text{Cr}-\text{O}$ 在八面体空隙中的拉伸振动峰没有明显变化。 Ni^{2+} 取代 Mg^{2+} 占据尖晶石结构四面体空隙, 影响了四面体伸缩振动, 这与 XRD 中的 Ni^{2+} 掺杂导致 MgCr_2O_4 材料晶格畸变的结果相一致。

2.3 红外辐射性能分析

为了探明掺杂前后 MgCr_2O_4 材料的红外辐射性能, 同时由于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温辐射主要集中在近中红外波段, 尤其是 $0.8\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 近红外波段, 测试了 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1\leq x\leq 0.5$) 材料在

$0.8\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 近红外波段的吸收率, 其吸收率谱见图 4。由图 4 可知, 在 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段, 样品 M 吸收率随波长增加变化不大; 当 $x=0.1$ 时, 由于 $\text{Ni}-\text{O}$ 键在波长为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 处存在吸收峰, 样品吸收率随波长增加先快速升高, 在 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 处达到峰值, 随后在 $1.2\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ 波段经历下降后又随波长增加缓慢提高; 随着掺杂量继续增加, 仍然在 $1.2\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ 处存在小的峰值; 因更多 Ni^{2+} 掺杂带来的自由载流子吸收和杂质能级吸收效应, 使材料在 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 整个波段吸收率得到大幅提高。

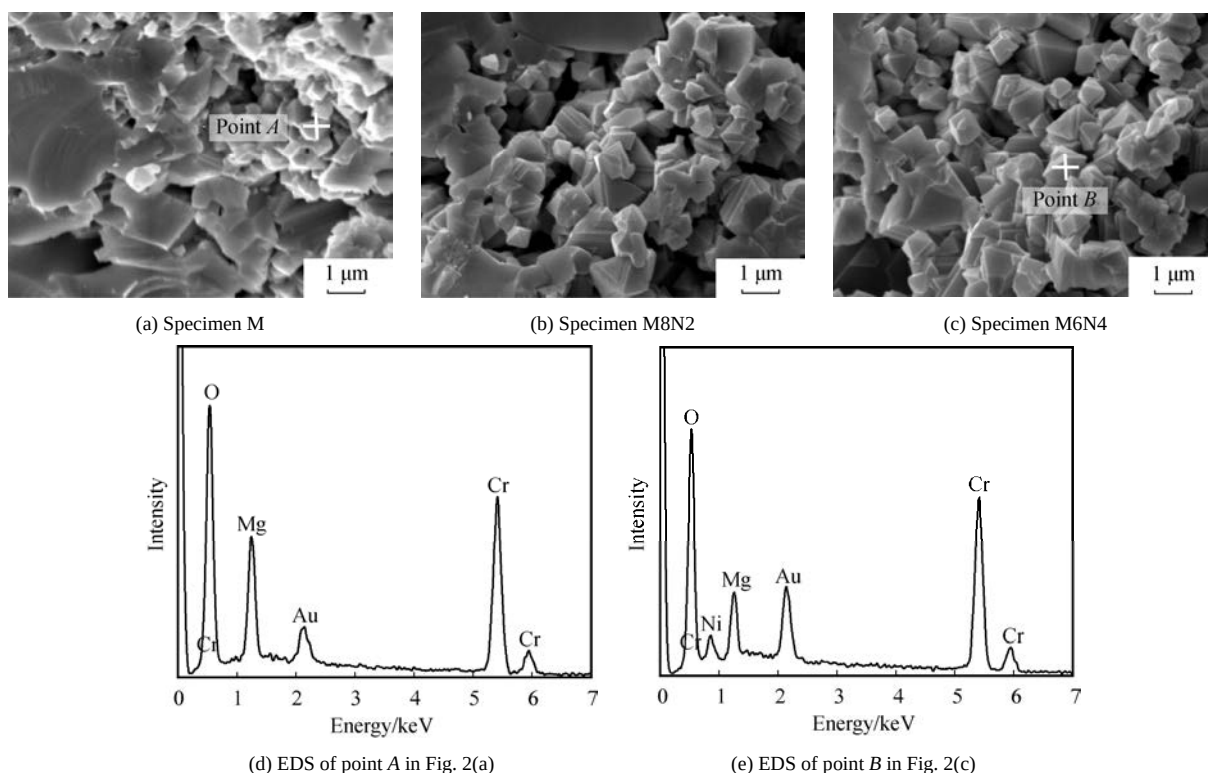


图 2 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 2 SEM images and EDS spectra of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

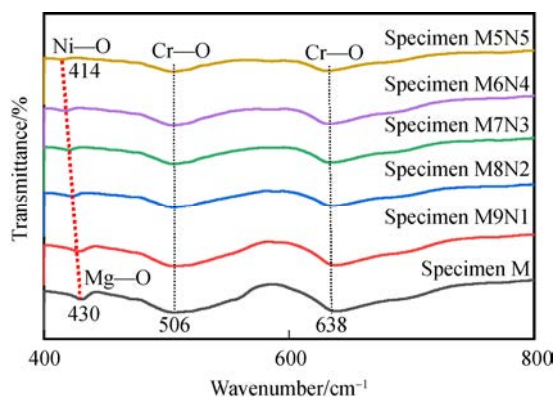


图 3 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1\leq x\leq 0.5$) 材料的 Fourier 变换红外光谱

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1\leq x\leq 0.5$)

MgCr_2O_4 在 $0.8\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段的平均吸收率约为 0.33, 与之相比, 所有 Ni^{2+} 掺杂 MgCr_2O_4 材料在该波段的平均吸收率获得大幅提高。随着掺杂量的增加, 吸收率逐渐增加。在掺杂量较小时, 吸收率增加的幅度更大, 当 $x=0.3$ 时, 材料平均吸收率已经达到 0.87, 当 $x=0.5$ 时, 材料平均吸收率达到最大值 0.88。根据 Kirchhoff 定律, 理想状态下不透明材料的发射率等于其吸收率。由此认为, Ni^{2+} 掺杂显著提升了 MgCr_2O_4 材料在近红外波段的发射率, 样品 M5N5 的提升幅度达到 167%。近红外波段发射率的提升主要依赖自由载流子浓度提高和加入杂质能级, 二者分别强化了自由载流子吸收和杂质能级吸收。

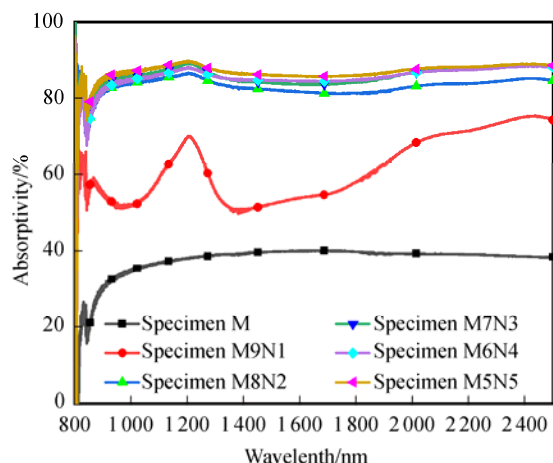


图4 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料在 0.8~2.5 μm 波段的吸收率谱

Fig. 4 Absorption spectra in the 0.8–2.5 μm band of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

图5为 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)材料在3.0~14.0 μm 中红外波段的吸收率图谱。由图5可知,随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加,吸收率也增加。当 $x=0.5$ 时,材料平均吸收率达到0.84。中红外波段发射率的提升主要依赖晶格畸变的产生和自由载流子浓度增加,二者分别增强了晶格振动吸收和自由载流子吸收。

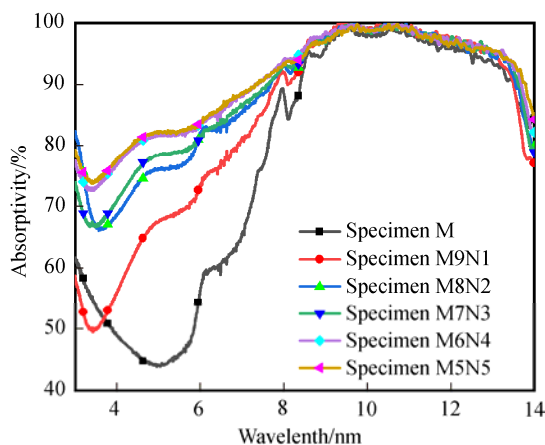


图5 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料在 3.0~14.0 μm 波段的吸收率图谱

Fig. 5 Absorption spectra in the 3.0–14.0 μm band of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

2.4 讨论

由上述数据可知, Ni^{2+} 掺杂有助于提升 MgCr_2O_4 材料的红外辐射性能。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:晶格振动吸收、自由载流子吸收和杂质能级吸收。

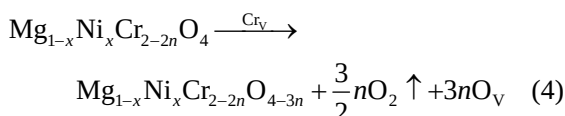
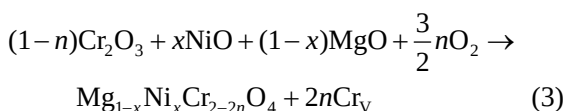
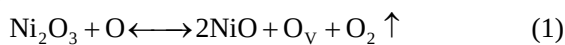
晶格畸变对于提升材料晶格振动吸收具有促进作用^[31]。 Ni^{2+} 的掺杂引起晶格畸变,包括晶胞体积的减小,降低了尖晶石晶格的周期性和对称性,增强晶格振动吸收,一定程度上提高了 MgCr_2O_4 材料中红外波段的红外辐射性能。

自由载流子吸收也是影响材料红外辐射性能的重要因素,元素价态和氧空位浓度是影响自由载流子吸收的关键。为了证实本工作中元素价态和氧空位浓度演变,采用X射线光电子能谱(XPS)测定了尖晶石材料的化学状态(图6~图8),所有XPS峰均进行校正($\text{C}1\text{s}=284.6\text{ eV}$)。从图6的Cr 2p精细谱可以看出,所有样品的Cr 2p_{3/2}轨道被划分为2个峰,分别处于575.7 eV和577.3 eV,其均为 Cr^{3+} 的特征峰;Cr 2p_{1/2}轨道在585.9 eV处有明显的特征峰。Cr 2p_{3/2}轨道和Cr 2p_{1/2}轨道是 Cr^{3+} 化合物发生了复杂的多重分裂造成的^[32–33]。样品M、样品M7N3的Cr 2p_{3/2}轨道和Cr 2p_{1/2}轨道峰位没有明显差异,表明 Ni^{2+} 的加入并未导致样品中 Cr^{3+} 结合能的显著变化,证实Cr离子仍然为3价,这与Fourier红外光谱结果一致。

从O1s的精细谱(图7)可以看出,所有样品O1s轨道的峰均由2个小峰组成。其中,529.6 eV的峰为低结合能晶格氧(O_L)与金属阳离子键合的特征峰,而位于530.7 eV的峰被认为是源自氧空位(O_V)的特征峰^[29, 34]。通过分析氧空位(O_V)的占比发现,与样品M中氧空位占比的55.35%相比,样品M7N3中氧空位的占比达到57.09%, Ni^{2+} 掺杂增加了氧空位浓度。从图8的Ni 2p精细谱可以看出,Ni 2p_{1/2}在873.0 eV处有 Ni^{2+} 特征峰,Ni 2p_{3/2}由853.2 eV处的 Ni^{3+} 特征峰和855.6 eV处 Ni^{2+} 特征峰组成,根据 Ni^{3+} 特征峰与Ni元素峰面积的比值得到 Ni^{3+} 含量为1.7%;在861.5 eV处和879.2 eV处,能发现Ni 2p_{3/2}和Ni 2p_{1/2}的卫星峰(Sat.)^[35]。

NiO原料在升温过程中会部分发生氧化生成 Ni_2O_3 ,尤其是样品表面的NiO易氧化生成 Ni_2O_3 ;但由于 Ni_2O_3 在热力学上不是最稳定的状态^[36],部分 Ni_2O_3 在高温或氧分压变低等情况下易造成晶格中氧的脱离,导致氧缺失形成氧空位,其反应式如式(1)所示。另外, Cr_2O_3 在高温下会与空气中的氧反应生成气态 CrO_3 ^[37],样品M7N3质量损失2.04%以及装样品的刚玉坩埚表面生成了粉红色物质,该物质与铝铬固溶体颜色一致,间接证实有少量 Cr_2O_3 挥发。样品表面的 Cr_2O_3 容易与氧气反应后转变为气态 CrO_3 并从样品表面逸出,其余的 Cr_2O_3 继续参

与尖晶石合成; 由于 Cr 的缺少会在尖晶石晶格中留下阳离子空位, 阳离子空位的存在降低了氧空位形成能, 促进了氧空位的形成^[38]。其反应式如式(2)~式(4)所示。



其中: O_V 为氧空位; Cr_V 为尖晶石中的阳离子空位。 Ni^{2+} 变价以及 Cr_2O_3 氧化逸出增加了氧空位浓度, 强化对应波段的自由载流子吸收, 从而提升了材料的近中红外波段发射率, 尤其是近红外波段的发射率^[39-41]。

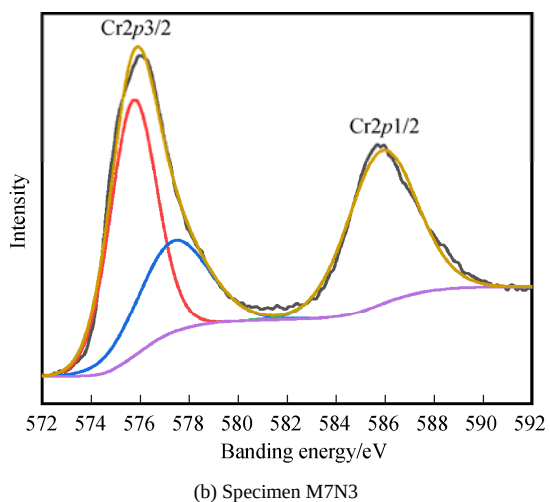
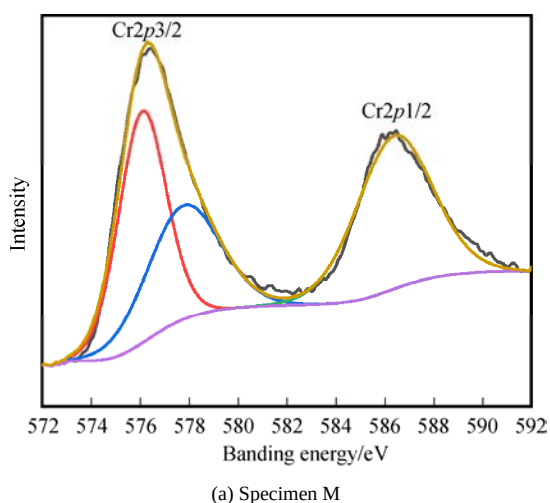


图 6 Cr 2p 的 XPS 精细谱
Fig. 6 XPS spectra of Cr 2p

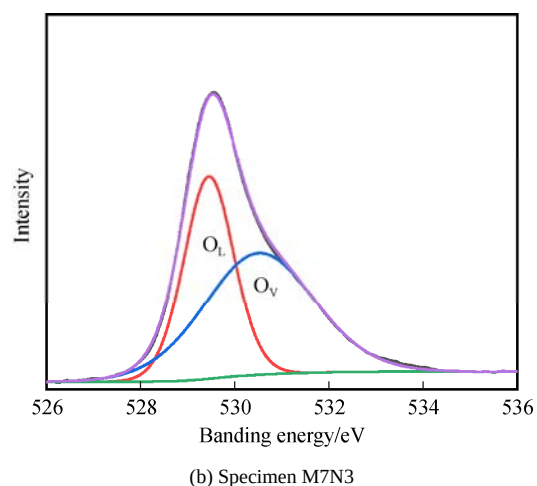
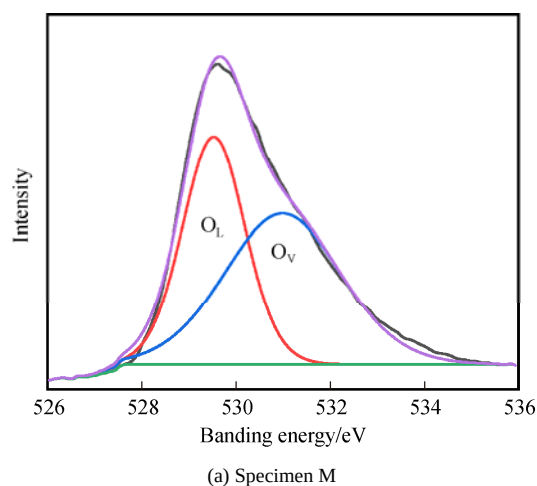


图 7 O 1s 的 XPS 精细谱
Fig. 7 XPS spectra of O 1s

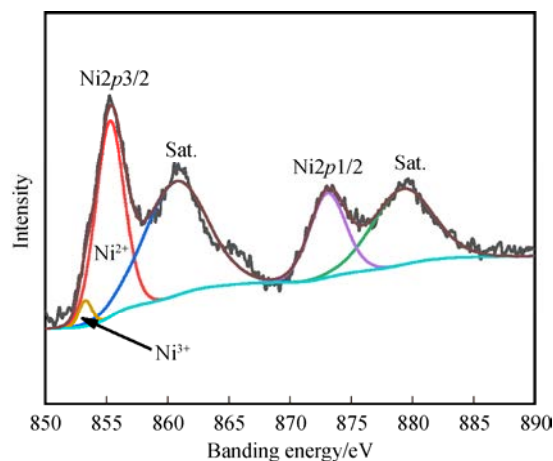


图 8 样品 M7N3 的 Ni 2p 的 XPS 精细谱
Fig. 8 XPS spectra of Co 2p of specimen M7N3

图 9 为 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的 UV-Vis 吸收光谱和 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线。由图 9a 可见, 随着 Ni^{2+} 掺杂含量增加, 材料在 200~800 nm 波段的吸光度整体呈现上升趋势。通过式(5)绘制 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的相互关系图谱。

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (5)$$

其中： α 为吸光度经归一化处理后得到的吸收系数； h 为 Planck 常数； ν 为频率； K 为与材料相关的常数， E_g 为材料禁带宽度。由图 9b 可知，样品 M 的禁带宽度为 3.34 eV，而 Ni^{2+} 掺杂后其禁带宽度明显减少，并且随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加， $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 禁带宽度逐渐减小，样品 M5N5 的禁带宽度仅为 2.20 eV，与样品 M 相比降低了 34%。在 MgCr_2O_4 体系中掺杂 Ni^{2+} ，将在 MgCr_2O_4 的带隙中引入 Ni 的杂质能级，从而降低禁带宽度，促进了自由电子杂质能级跃迁吸收^[42]，提升了材料的红外辐射性能，其中禁带宽度能够直观反映自由电子杂质能级吸收。

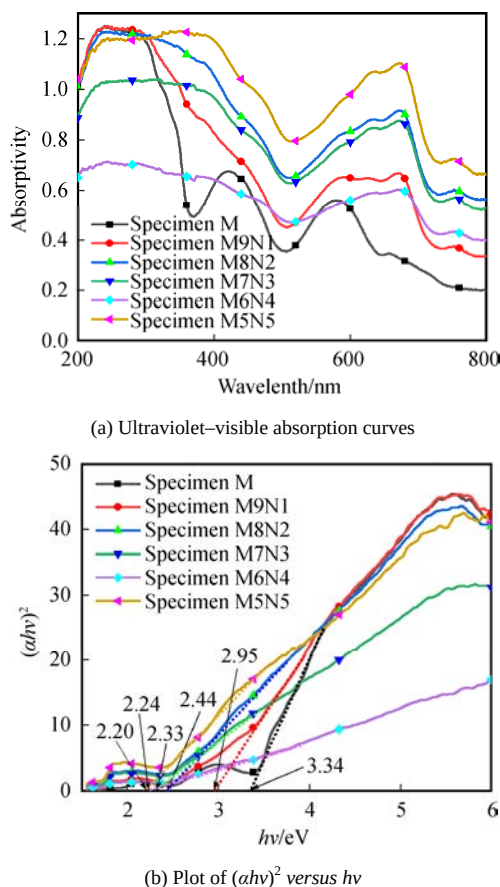


图 9 MgCr_2O_4 和 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料的紫外可见吸收光谱和 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线

Fig. 9 Ultraviolet-visible absorption curves and the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of MgCr_2O_4 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

综上所述， Ni^{2+} 掺杂降低了晶格对称性，促进了晶格振动吸收，增强了自由载流子吸收、杂质能级吸收使得 MgCr_2O_4 在 $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波段和 $3.0 \sim 14.0 \mu\text{m}$ 波段具有优异的红外辐射性能，尤其是近红

外波段吸收率增加幅度较大。高近红外发射率 Ni^{2+} 掺杂 MgCr_2O_4 材料有望显著强化热工炉窑的辐射传热，在热工窑炉节能方面应用潜力巨大。

3 结论

1) Ni^{2+} 掺杂有效提高了 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料近中红外波段的红外辐射性能，相较于 MgCr_2O_4 材料，样品 M5N5 在 $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波段的平均发射率提升幅度达到 167%；在 $3.0 \sim 14.0 \mu\text{m}$ 波段平均发射率提升了 35%。

2) Ni^{2+} 掺杂使 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 产生了晶格畸变，强化了材料的晶格振动吸收；随着 Ni^{2+} 掺杂量的增加，少量 Ni^{2+} 发生了变价，氧空位的浓度增加，禁带宽度减小，促进了材料的自由载流子和杂质能级吸收，从而提升了 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 材料近中红外波段的红外辐射性能。

参考文献:

- [1] 李克敬, 王开放, 刘继武, 等. 陶瓷工业窑炉节能简要分析[J]. 中国建材科技, 2020, 29(4): 29–30.
LI Kejing, WANG Kaifang, LIU Jiwu, et al. China Build Mater Sci Technol (in Chinese). 2020, 29(4): 29–30.
- [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] TAN W, PETORAK C A, TRICE R W, Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(1): 1–11.
- [4] 汤大新, 杨钧, 王淑华. 日本红外辐射陶瓷材料的最新进展[J]. 物理, 1988, 17(11): 666–668.
TANG Daxing, YANG Jun, WANG Shuhua. Physics (in Chinese). 1988, 17(11): 666–668.
- [5] 程旭东, 李丹虹, 王晋春. NiCr尖晶石型高温红外辐射涂层材料的制备和研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(1): 24–26.
CHENG Xudong, LI Danhong, WANG Jinchun. Paint Coat Ind (in Chinese), 2006, 36(1): 24–26.
- [6] 刘芸芸. 大气等离子喷涂法制备高温高红外辐射率陶瓷涂层[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
LIU Yunyun. Atmosphere plasma spray to produce ceramic coating with high infrared emissivity at high temperature. (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [7] 聂臻. 过渡金属氧化物掺杂Ni-Cr基红外陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
NIE Zhen. Study on preparation and properties of transition metal oxide doped Ni-Cr based infrared ceramic coating. (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [8] 张宝库. 稀土氧化物复合混合尖晶石的工艺制备过程及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
ZHANG Baoku. The process preparation and performance study of

- rare earth oxides compound mixed spinel. (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [9] 王晓欢. 硼化物复合镍铬尖晶石红外辐射涂层的制备与研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- WANG Xiaohuan, The preparation and performance study on Ni—Cr Spinel radiation coating doped by boride (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [10] 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.
- [11] 布丛郝, 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.
- [12] 樊希安, 张坚义, 陆磊, 等. 堇青石-铁氧体基复合节能涂层的结构与红外辐射性能[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(7): 891–896.
- FAN Xi'an, ZHANG Jianyi, LU Lei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(7): 891–896.
- [13] 任晓辉. 堇青石质红外辐射材料的制备研究[J]. *中国陶瓷*, 2014, 50(12): 14–18.
- REN Xiaohui. *China Ceram (in Chinese)*. 2014, 50(12): 14–18.
- [14] 任卫. 红外陶瓷[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999: 91–104.
- [15] 陈衡. 红外物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 15–58.
- [16] 徐德龙, 谢峻林. 材料工程基础[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008: 30–41.
- [17] SICKAFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(12): 3279–3292.
- [18] ZHANG J, BAI H, HEI W, et al. The effect of microstructure on the middle and short waveband emissivity of CuO -doped $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel[J]. *J Alloy Compd*, 2019, 787: 638–648.
- [19] YUAN H M, BAI H, ZHANG J, et al. Size controlled lauric acid/silicon dioxide nanocapsules for thermal energy storage[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2019, 191: 243–257.
- [20] ZHANG J, BAI H, HAN Y, et al. The effect of CuFe_2O_4 ferrite phase evolution on 3–5 μm waveband emissivity[J]. *Ceram Int*, 2020, 46, 7694–7702.
- [21] DING S, MAO J, ZENG X, et al. Enhanced infrared emission property of NiCr spinel coating doped with MnO_2 and rare-earth oxides[J]. *Sur Coat Techn*, 2018, 344: 418–422.
- [22] WANG S M, KUANG F H, YAN Q Z, et al. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(6): 2819–2823.
- [23] CAO H, ZHU S Q, YANG C, et al. Metal-organic-framework-derived two-dimensional ultrathin mesoporous hetero- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanosheets with enhanced lithium storage properties for Li-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27: 46.
- [24] 钱凡, 段雪珂, 杨文刚, 等. 镍铬耐火材料及高温装备绿色化应用研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(23): 3882–3891.
- QIAN Fan, DUAN Xueke, YANG Wengang, et al. *Mater Revs (in Chinese)*, 2019, 33(23): 3882–3891.
- [25] 闻轶. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989: 115–116.
- [26] 武奇. 镍铬尖晶石基红外辐射涂层的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
- WU Qi. Preparation and properties of magnesia-chromium spinel-based infrared radiation coatings (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology.
- [27] 李贤扬, 王世峰, 徐东芝, 等. NiO 对红外辐射涂料中 MgAlCrO_4 尖晶石产生的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(2): 401–404.
- LI Xianyang, WANG Shifeng, XU Dongzhi, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2015, 34(2): 401–404.
- [28] Ramachandran T, Hamed F. Synthesis of nanostructured pirochromite magnesium chromate with egg shell membrane template[J]. *Appl Nanosci*, 2016, 6(8): 1233–1246.
- [29] JAVED M, KHAN A, AHMED M S, et al. Temperature dependent impedance spectroscopy and electrical transport mechanism in sol-gel derived MgCr_2O_4 spinel oxide[J]. *Physica B*, 2020, 599: 412377.
- [30] LI Y, OUYANG T, WANG X, et al. Effect of boron on enhancing infrared emissivity of Ni—Cr system coating[J]. *Infrared Phys Technol*, 2018, 89: 20–26.
- [31] HU J, ZHAO W, HU R, et al. Catalytic activity of spinel oxides MgCr_2O_4 and CoCr_2O_4 for methane combustion[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 57: 268–273.
- [32] ZENG X, LIU Z Y, TONG X, et al. Preparation and infrared emissivity of metal borides (metal=V, Mo, Fe) and MnO_2 co-doped NiCr_2O_4 coatings[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(4): 5581–5589.
- [33] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2717–2730.
- [34] 王雪晴, 王庆虎, 梁雄, 等. Ca^{2+} 和 Co^{2+} 摩尔比对共掺 LaAlO_3 陶瓷红外辐射性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2380–2387.
- WANG Xueqing, WANG Qinghu, LIANG Xiong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2380–2387.
- [35] 卢卫华, 刘鹏飞, 韩召, 等. 镍离子掺杂对铝酸钡红外辐射性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(3): 371–377.
- LU Weihua, LIU Pengfei, Han Zhao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(3): 371–377.
- [36] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 449–479.
- [37] 康文江. 选区激光熔化成形IN738LC合金的热腐蚀与高温氧化行为研究[D]. 甘肃: 兰州理工大学, 2021.
- KANG Wenjiang. Research on hot corrosion and high temperature oxidation behavior of selective laser melting forming IN738LC alloy (dissertation, in Chinese). Gansu: Lanzhou University of Technology, 2021.
- [38] 史晓红, 陈京金, 曹昕睿, 等. 富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的氧空位形成[J]. *物理学报*, 2022, 71(17): 376–384.
- SHI Xiaohong, CHEN Jingjin, CAO Xinrui, et al. *Acta Phys Sin (in Chinese)*, 2022, 71(17): 376–384.
- [39] 王峰, 布丛郝, 叶建克, 等. (Ca, Fe)共掺铈酸钡陶瓷的制备及红外辐射性能研究[J]. *无机材料学报*, 2016(2): 185–189.
- WANG Feng, BU Conghao, YE Jianke, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2016(2): 185–189.

- [40] 刘庆生, 常晴, 李江霖, 等. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_3$ 型氧化物的制备及其近红外发射率研究[J]. 功能材料, 2017, 48(6): 6007–6012.
LIU Qingsheng, CHANG Qing, LI Jianglin, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2018, 39(8): 1066–1074.
- [41] 贺智勇, 王峰, 张启富, 等. (Ca,Fe)共掺铈酸镧陶瓷的近红外吸收性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44 (3): 387–391.
HE Zhiyong, WANG Feng, ZHANG Qifu, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44 (3): 387–391.
- [42] 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.

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※



桑绍柏, 2008 年 6 月毕业于华中科技大学, 获工学博士学位。现任武汉科技大学材料与冶金学院教授、博士生导师, 兼任硅酸盐学会测试技术分会理事。在国内外期刊上发表论文 150 余篇, 授权发明专利 60 余项, 获湖北省科技进步一等奖 2 项、建筑材料科学技术奖二等奖(科技进步类)和湖北省优秀专利项目奖各 1 项。主要研究方向为耐火材料 and 高温功能涂层。



王庆虎, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 就职于武汉科技大学高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 主要从事耐火材料、红外辐射陶瓷和液/固二元体系润湿熔渗行为的研究工作, 近年主持和参与国家自然科学基金重点、面上和青年基金项目, 以及国家重点研发计划、湖北省自然科学基金、武汉市科技计划、武汉市关键技术攻关计划和校企合作等项目 20 余项, 发表 SCI 收录论文 40 余篇, 2021 年获湖北省科技进步一等奖 1 项。



王光阳, 武汉科技大学材料科学与工程博士研究生, 研究方向为高温红外辐射涂层性能研究。所在课题组方向包括: 先进耐火材料制备技术; 耐火材料热-机械性能表征; 炉衬结构设计与优化; 耐火材料服役性能数值模拟; 高性能陶瓷烧结技术; 高温功能涂层; 3D 打印陶瓷; 多孔陶瓷燃烧器。