

(Ca,Fe)共掺铈酸镧陶瓷的制备及红外辐射性能研究

王 峰^{1,2}, 布丛郝², 叶建克², 李江涛², 贺智勇¹, 张启富¹

(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 La_2O_3 、 CeO_2 、 CaO 和 Fe_2O_3 为起始原料, 采用高温固相烧结工艺制备得到(Ca,Fe)共掺铈酸镧($\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$)红外辐射陶瓷材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计分别对样品的物相组成、显微结构、化学成份、UV-Vis-NIR 反射率及 UV-Vis 吸收进行了表征, 同时采用 IR-2 双波段红外发射率测量仪测试了样品 3~5 μm 波段的红外发射率。结果表明: 掺杂元素(Ca, Fe)均固溶进入铈酸镧晶格, 共掺后样品的晶体结构也为萤石结构; (Ca,Fe)共掺样品内部形成杂质能级, 强化了自由载流子吸收与杂质能级吸收, 使样品红外短波段(0.75~5 μm)性能由高反射转变为高吸收(辐射), 其中在 0.75~2.5 μm 波段的平均红外吸收率为 0.88, 3~5 μm 波段的红外发射率为 0.752, 与未掺杂样品相比分别提高了 1660%与 60%。

关 键 词: 铈酸镧陶瓷; 掺杂; 近红外吸收; 红外发射率

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Infrared Radiation Property of Lanthanum-cerium Oxide Ceramics by (Ca,Fe) Co-doping

WANG Feng^{1,2}, BU Cong-Hao², YE Jian-Ke², LI Jiang-Tao², HE Zhi-Yong¹, ZHANG Qi-Fu¹

(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: (Ca,Fe) co-doped lanthanum-cerium oxide ($\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$) infrared radiation ceramics were prepared via solid state reaction by using La_2O_3 , CeO_2 , CaO and Fe_2O_3 as starting materials. The phase, micro-structure, chemical composition, UV-Vis-NIR reflectivity spectrum, and UV-Vis absorption spectrum of the samples were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The infrared emissivity of the samples in 3-5 μm waveband was also measured by an infrared emissometer. The phase and EDS analysis showed the co-doped sample also had fluorite structure, indicating that Ca and Fe ions entered the crystal lattice of lanthanum-cerium oxide. An impurity energy level was introduced into lanthanum-cerium oxide by co-doping of Ca and Fe ions, which enhanced the free-carrier absorption and impurity energy level absorption of the sample. This led to a significant increase of absorption and emission in the region of 0.75-5 μm , transforming lanthanum-cerium oxide ceramic from high reflection to high absorption (radiation) ceramic after (Ca,Fe) co-doping. The (Ca,Fe) co-doped sample exhibited an absorptivity of 0.88 in 0.75-2.5 μm waveband and

收稿日期: 2015-07-20; 收到修改稿日期: 2015-09-13

基金项目: 国家国际科技合作专项(2014DFR51010); 国家自然科学基金(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)

International Science and Technology Cooperation Program of China (2014DFR51010); National Natural Science Foundation of China (51372255); External Cooperation Program of Chinese Academy of Sciences (GJHZ201310); Beijing Natural Science Foundation (2131006)

作者简介: 王 峰(1983-), 男, 博士. E-mail: hawk16181618@163.com

通讯作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn

an infrared emissivity of 0.752 in 3-5 μm waveband, increasing by 1660% and 60%, respectively, as compared with that of pure $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic sample.

Key words: lanthanum-cerium oxide ceramic; doping; near-infrared absorption; infrared emissivity

超高音速飞行器飞行时与大气摩擦会产生大量的气动摩擦热,其表面金属温度高达上千度^[1],从而大大降低金属材料的使用寿命。因此,如何及时有效地散发掉飞行器飞行时产生的气动摩擦热,降低金属材料的表面温度成为延长其使用寿命的关键。最常用的保护手段就是在飞行器表面涂覆具有低热导率的陶瓷涂层材料,以减少摩擦热向金属基体的传导。

在高温环境下,热辐射作用占据热传输的主导地位。依据普朗克定律及维恩位移定律可知,1000℃时,黑体 95%的能量是以辐射热传输的,其中大部分的辐射热波长位于红外短波段范围内($<5\ \mu\text{m}$)^[2-3],因此热障涂层材料红外短波段发射率对飞行器表面热量的散失具有重要作用。目前,常用的热障材料体系为 7wt%~8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (YSZ),但该材料体系在红外短波段($<5\ \mu\text{m}$)不具有高的红外发射率(低于 0.6)^[4]。因此,开发在红外短波段具有高发射率(>0.7)的热障涂层材料也就成了研究重点^[2-3,5-6]。

铈酸镧陶瓷是一种新型的高温结构陶瓷材料,具有较高的热膨胀系数($12.6\times 10^{-6}\ \text{m}\cdot\text{K}^{-1}$, 573~1473 K),低的热导率($0.60\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 1273 K),低的热比($0.43\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)以及在 1400℃下长期退火保持相稳定等优异特性而成为最有发展潜力的热障涂层材料^[7-8]。但是关于铈酸镧陶瓷材料红外辐射性能的研究尚未见报道,其红外短波段辐射性能如何,能否通过结构调控使其具有高红外发射率等问题仍需进一步探究。

基于以上考虑,本工作采用掺杂手段(掺杂元素为(Ca,Fe),掺杂位置 Ca 为 A 位,Fe 为 B 位)对铈酸镧陶瓷结构进行调控,并对比研究(Ca,Fe)掺杂前后铈酸镧陶瓷的物相结构及红外短波段的辐射性能,期望制备出具有高红外辐射性能的铈酸镧陶瓷涂层材料。

1 实验方法

1.1 实验原料及过程

以氧化镧($\geq 99.99\%$,五矿(北京)稀土研究院),氧化铈($\geq 99.99\%$,宣城晶瑞新材料有限公司),氧化钙与氧化铁(均为分析纯,国药集团化学试剂有

限公司)为起始原料,按照分子式 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ 中不同元素比例准确称取原料质量后,放入尼龙罐中球磨 4 h,球磨介质为无水乙醇与氧化锆球。物料混合均匀、充分干燥后,放入玛瑙研钵中加入粘结剂 PVA-1750(5wt%溶液)充分研磨,然后在压片机上压制成($\phi 20, \phi 50$) $\text{mm}\times(2.5\sim 3)\ \text{mm}$ 的圆片状坯体,成型压力为 200 MPa。

成型坯体干燥后,置于 1500℃高温快速升温炉中保温 4 h,随后以 5℃/min 速率降至 500℃,最后随炉冷却至室温。

1.2 分析表征

采用 X 射线衍射仪(D8 Focus, Bruker, Germany)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($\lambda=0.15405\ \text{nm}$)。采用扫描电子显微镜(S-4300, Hitachi, Japan)对样品的微观结构进行观察,采用能谱仪(INCA, Oxford Instrument, UK)对化学元素组成进行分析,扫描分析之前对样品表面进行抛光、热腐蚀。

采用紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 5000, Varian, USA)测试样品的紫外-可见-近红外反射率及紫外-可见吸收;采用双波段红外发射率测量仪(IR-2, 中国科学院上海技术物理研究所,中国)对样品的红外发射率进行测定,测定温度为室温,测定波段为 3~5 μm 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 1500℃烧结得到的(Ca,Fe)共掺前后铈酸镧陶瓷样品的 XRD 图谱。 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 是 La_2O_3 在 CeO_2 中的固溶体,具有萤石结构^[9]。(Ca,Fe)共掺样品的衍射图谱与 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 基本相同,未检测到其它物相衍射峰,并且其衍射峰与未掺杂样品相比向高角度发生了偏移,说明 Ca、Fe 元素已进入 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶格,而掺杂离子 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的半径(0.112、0.63 nm)均小于 La^{3+} 、 Ce^{4+} 的半径(0.118、0.102 nm),因此峰位产生偏移。有研究表明:对于 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物,当 A 位与 B 位的离子半径比(R_A/R_B)低于 1.46 或高于 1.78 时,化合物具有萤石结构^[10],并且在 $2\theta=30^\circ\sim 45^\circ$ 之间仅有一个衍射峰^[7],反之化合物则具有

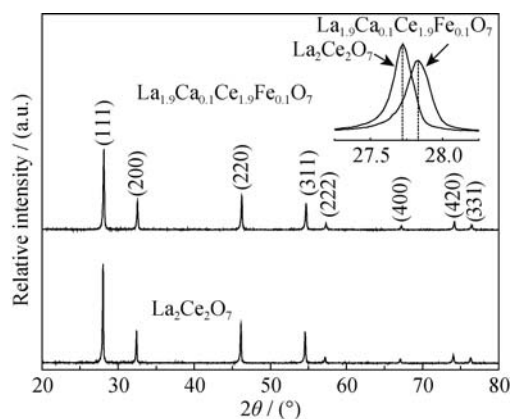


图1 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ 陶瓷样品的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ ceramic samples

烧绿石结构。对于(Ca,Fe)共掺样品而言,A、B位离子半径比为1.17(小于1.46),对照XRD图谱(Ca,Fe)共掺后样品的晶体结构的确为萤石结构。

2.2 SEM分析

图2为1500℃烧结得到的(Ca,Fe)共掺前后铈酸镧陶瓷样品的显微结构照片。从图中可以看出,未掺杂铈酸镧样品晶粒发育完整,尺寸在1~3 μm范围,晶界干净(图2(a));(Ca,Fe)共掺后样品(图2(b))的晶粒较未掺杂样品晶粒明显长大,其尺寸在5~15 μm范围。掺杂后晶粒的长大应该由于Ca的引入促进了

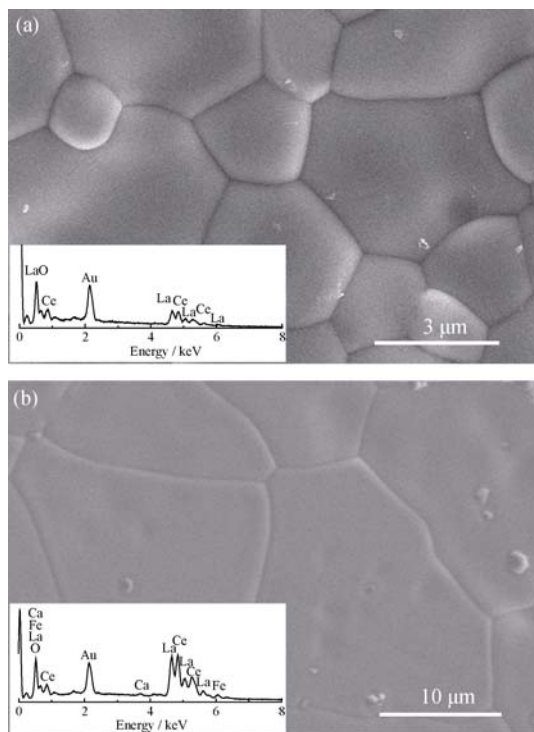


图2 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (a)与 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ (b)陶瓷样品的SEM照片及能谱图

Fig. 2 SEM images and EDS patterns of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ (b) ceramic samples

离子间传质与扩散所导致的,这与文献[11]的研究结果一致。从两种样品晶粒的EDS分析结果可以看出,未掺杂样品晶粒元素组成为La、Ce和O,在(Ca,Fe)共掺样品晶粒中还检测到了Ca、Fe元素,说明Ca、Fe元素已固溶进入铈酸镧晶格,这与XRD分析结果相一致。

2.3 UV-Vis-NIR 反射图谱分析

采用紫外-可见-近红外分光光度计测试了(Ca,Fe)共掺前后铈酸镧陶瓷样品在紫外-可见-近红外波段的反射率图谱,如图3所示。从图3可以看出,未掺杂样品在0.75~2.5 μm红外波段具有优异的红外反射性能;(Ca,Fe)共掺后样品在此红外区间的反射率降低到0.20以下。采用Origin软件对两种样品0.75~2.5 μm波谱进行积分,求得该波段范围内掺杂前后样品的平均反射率分别为0.95与0.12(对应于吸收率分别为0.05和0.88)。因此,(Ca,Fe)共掺极大降低了铈酸镧样品近红外波段的反射率,使其性能由高红外反射转变为高红外吸收。依据基尔霍夫定律可知,吸收率等于发射率,因此(Ca,Fe)掺杂样品具有优异的近红外辐射性能。

2.4 UV-Vis 吸收图谱分析

图4(a)为1500℃烧结得到的(Ca,Fe)共掺前后铈酸镧陶瓷样品的紫外-可见吸收图谱,可以看出,与未掺杂样品相比,(Ca,Fe)共掺增强了样品的吸光度。

依据紫外-可见吸收图谱,由公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^{[12]}$ 可以计算得到样品的带隙能量 E_g ,其中A为与材料相关的常数,h为普朗克常数, ν 为光子频率。 $h\nu$ 与 $(\alpha h\nu)^2$ 的关系如图4(b)所示,从中可以看出,(Ca,Fe)共掺样品的带隙能量为2.33 eV,较未掺杂样品的带隙能量(3.06 eV)减小了0.73 eV,这表明(Ca,Fe)共掺在样品内部引入了杂质能级。

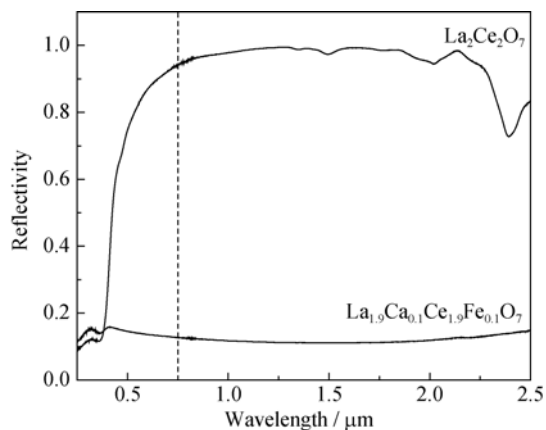


图3 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 与 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ 陶瓷样品的UV-Vis-NIR反射率图谱

Fig. 3 UV-Vis-NIR reflectivity spectra of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ ceramic samples

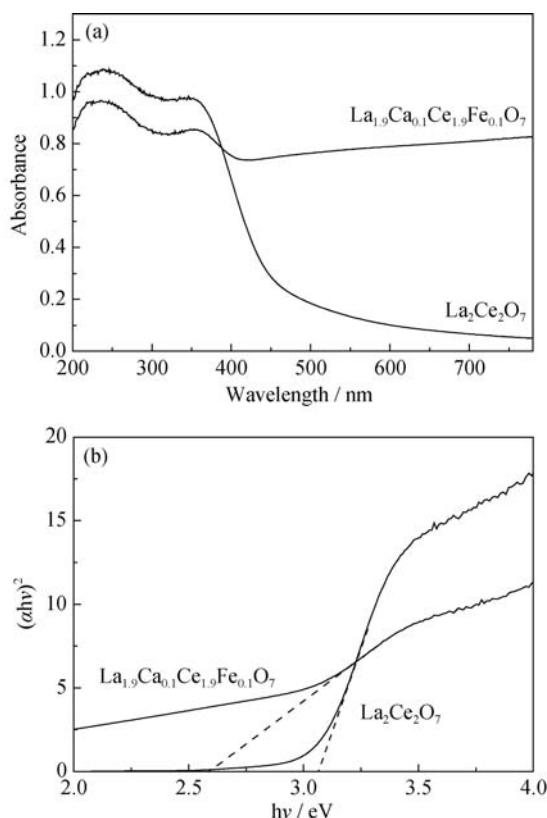


图 4 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ 陶瓷样品的吸收图谱 (a)与 $h\nu \sim (ah\nu)^2$ 关系(b)

Fig. 4 Absorption spectra (a) and plot of $h\nu \sim (ah\nu)^2$ (b) of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_7$ ceramic samples

杂质能级的引入将有助于提高样品红外短波段吸收(辐射)性能^[13-14]。(Ca,Fe)共掺引入杂质能级后可以产生更多的自由载流子^[13],促进电子的跃迁^[14],强化样品的自由载流子吸收,从而提升共掺样品红外短波段吸收(辐射)性能^[15-16]。另外,由于引入的杂质能级位于禁带内,其跃迁产生的光吸收长波限比基本吸收限长,杂质能级吸收可能会使基本吸收长波限扩展至红外短波段的吸收区,这也有助于强化该波段的吸收与辐射性能^[13]。

2.5 红外发射率

采用 IR-2 双波段红外发射率测量仪测试了 (Ca,Fe)共掺前后铈酸镧陶瓷样品在 3~5 μm 波段的红外发射率,其中未掺杂样品的红外发射率为 0.469, (Ca,Fe)共掺样品的红外发射率为 0.752。可以看出, (Ca,Fe)共掺后极大地提高了样品的红外发射率,较未掺杂样品同波段的红外发射率提高了 60%,这主要归因于(Ca,Fe)共掺后引入了杂质能级,强化了样品自由载流子吸收与杂质能级吸收所致。

结合 UV-Vis-NIR 反射光谱分析及基尔霍夫定律可以得出, (Ca,Fe)共掺后样品在 0.75~5 μm 波段具有优异的高红外辐射性能,能够满足热障涂层材

料红外短波段发射率 $\varepsilon > 0.7$ 的要求。

3 结论

1) 掺杂前后铈酸镧陶瓷样品的晶相均具有萤石结构,表明掺杂元素(Ca,Fe)均固溶进入铈酸镧晶格,形成了掺杂型固溶体。

2) (Ca,Fe)共掺样品具有优异的近红外吸收性能,在 0.75~2.5 μm 波段的平均红外吸收率为 0.88,较未掺杂样品在相同波段的平均红外吸收率(0.05)提高了 1660%,即(Ca,Fe)共掺后样品的近红外性能由高红外反射转变为高红外吸收(高红外辐射)。

3) (Ca,Fe)共掺样品在 3~5 μm 波段的红外发射率为 0.752,较未掺杂样品同波段的红外发射率(0.469)提高了 60%。

4) (Ca,Fe)共掺后导致样品带隙能量降低了 0.73 eV,说明(Ca,Fe)共掺在样品中引入了杂质能级。

参考文献:

- [1] BLOSSER M L, POTEET CC, CHEN R R, *et al.* Development of advanced metallic-thermal-protection system prototype hardware. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2004, **41**(2): 183-194.
- [2] LIU H Z, OUYANG J H, LIU Z G, *et al.* Thermo-optical properties of $\text{LaMg}_{1-x}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}$) hexaaluminates for high-temperature thermal protection applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3195-3197.
- [3] LIU H Z, LIU Z G, OUYANG J H, *et al.* Thermo-optical properties of $\text{LaMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) hexaaluminates for metallic thermal protection system. *Materials Letters*, 2011, **65**(17/18): 2614-2617.
- [4] MANARA J, ARDUINI-SCHUSTER M, RÄTZER-SCHIEBE H J, *et al.* Infrared-optical properties and heat transfer coefficients of semitransparent thermal barrier coatings. *Surface&Coating Technology*, 2009, **203**(8): 1059-1068.
- [5] HUANG J P, FAN C L, SONG G P, *et al.* Enhanced infrared emissivity of CeO_2 coating by La doping. *Applied Surface Science*, 2013, **280**(1): 605-609.
- [6] HUANG J P, LI Y B, HE X D, *et al.* Enhanced spectral emissivity of CeO_2 coating with cauliflower-like microstructure. *Applied Surface Science*, 2012, **259**(12): 301-305.
- [7] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, *et al.* Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coatings materials for high-temperature applications. *Advanced Materials*, 2003, **15**(17): 1438-1442.
- [8] MA W. Study on The modification of the High Temperature of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and Its Thermal Barrier Coatings with Double Ceramic layers. Beihang University, 2006.

- [9] 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. *Scripta Materialia*, 2006, **54(8)**: 1505–1508.
- [10] MANDAL B P, GARG N, SHARMA S M, *et al.* Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE=Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y): pyrochlores or defect-fluorite?. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179(7)**: 1990–1994.
- [11] WANG L, SONG J, DAI L, *et al.* Investigation on effect of Ca doping on properties of proton conductors $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29(2)**: 367–373.
- [12] BUTLER M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 . *Journal of Applied Physics*, 1977, **48(5)**: 1914–1920.
- [13] SUN H D, CHANG D D, FAN Z. Study on high emissivity infrared coatings. *Chinese Journal of Infrared Research*, 1990, **9(5)**: 401–404.
- [14] OUYANG D G, ZHOU M S, ZHANG Q G, *et al.* Analysis on route to improvement in radiation quality of infrared radiation paint. *Research on Iron & Steel*, 2000, **28(3)**: 34–37.
- [15] HAN Z, LIU J, LI X W, *et al.* Ca^{2+} -doped LaCrO_3 : a novel energy-saving materials with high infrared emissivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(9)**: 2705–2708.
- [16] WANG S M. Effects of Fe on crystallization and properties of a new high infrared radiance glass-ceramics. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44(12)**: 4816–4820.