文章编号：1000-7032(2018)08-1066-09

$LaCoO_3$ 及 Ca-Fe 共掺陶瓷材料的制备及红外发射率研究

刘庆生*，常　晴，李江霖，陈江安
（江西理工大学 冶金与化学工程学院，江西 赣州　341000）

摘要： 采用高温固相法制备了 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 材料，通过 XRD、SEM、XPS 和 IR 等检测手段对材料进行表征分析，并运用计算机模拟软件 CASTEP 计算了材料的能带结构和光学性质。基于以上结果研究了钴酸镧系列材料的红外辐射性能，并分析了提高红外发射率的物理机制。结果表明：Ca-Fe 共掺杂后试样的晶体结构由纯物质的菱方结构转变为立方结构，试样在 2.5 ~ 5 μm 波段的发射率值从 0.83 提高到 0.9，发射率提高的机理在于：$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{4+}$ 和 $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ 小极化子的形成增强了材料对自由载流子吸收；Co 原子的 3d 轨道与 Fe 原子的 3d 轨道杂化在费米能级处形成杂质能级，促进了受激发电子的跃迁；Ca-Fe 掺杂在一定程度上破坏了晶格的对称性，促进了晶格振动吸收，提高了材料的红外发射率。钴酸镧体系材料在中红外波段的红外发射性能优异，可在高温窑炉工业得以应用。

关　键　词： 钙钛矿；掺杂；红外发射率；光学性质；陶瓷材料
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.3788/fgxb20183908.1066

Preparations and Infrared Emissive Properties of $LaCoO_3$ and Ca-Fe Co-doped Ceramics

LIU Qing-sheng*, CHANG Qing, LI Jiang-lin, CHEN Jiang-an
(*School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou* 341000, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: lqs_01259@126.com*

Abstract: $LaCoO_3$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ materials were prepared by solid-state method, which were characterized by using the detection methods, such as XRD, SEM, XPS and IR. The electronic structures and optical properties of the samples were calculated by using the computer simulation software CASTEP. Based on the above results, the infrared radiation properties of the studied materials were investigated, further the improving mechanism of infrared emissive properties was analyzed. The results show that the crystal structure is changed from the rhombohedral structure for the non-doped sample to the cubic structure for Ca-Fe co-doped sample, and the emissivity in the 2.5 – 5 μm range was increased from 0.83 for the non-doped sample to 0.9 for Ca-Fe co-doped sample. The increasing mechanism of the emissivity is considered as the following aspects: $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{4+}$ and $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ mini-polarons form, which enhance the free carrier absorption. The defect levels appear at the Fermi level by the 3d orbital hybridization of Co atom and Fe atom, which promote the transition of excited electrons. Ca-Fe co-doping undermines the lattice symmetry in a certain degree, promoting the lattice vibration absorption and improving the infrared emissivity of the material. The lanthanum cobalt oxide system material has excellent emission performance in the mid-infrared band and can be applied in the high-temperature furnace industry.

收稿日期： 2017-11-16；**修订日期：** 2018-03-18
基金项目： 国家自然科学基金(51564019,51674125)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(51564019,51674125)

Key words: perovskite; lanthanum doping; infrared emissivity; optical properties; ceramic materials

1 引　　言

信息化已经成为21 世纪社会发展的大方向，它促进了科学技术的飞速发展。与信息化相关的功能材料和生产工艺如雨后春笋般出现在人们的视野中。这些新技术很多都需要在高温条件下进行，高温条件的普遍运用对高温工业领域提出了新的挑战。目前工业高温窑炉的能源消耗约占全国工业能源消耗的60%，但其平均热效率普遍偏低，大约为30%左右[1]。国内热工炉窑的内壁主要以高铝砖和氧化铝纤维砖等材质为主，上述材料的红外发射率较低，热源与受热体之间的辐射热交换损失严重，因此如何提高热工窑炉的能源利用效率成为我国经济可持续发展所急需解决的问题之一。

红外辐射材料就是一种应用于工业炉窑和红外加热等领域的新型节能材料。这类材料可以作为高温炉的内壁材料，通过红外辐射传热的方式强化炉窑对热量的吸收和发射，使燃料的热利用效率得以提高。另一方面，这类材料的耐酸碱能力强，对延长炉窑的使用寿命也有好处。因而，利用高发射率材料强化高温炉内壁成为优效节能的新热点。最初红外辐射材料的研究主要集中在非氧化物体系，如 SiC 和 SiB_6 等[2-3]；非氧化物体系材料的红外发射性能优良，但存在易受氧化而变质的缺点，在高温环境无法高效运用。为了解决红外辐射材料在高温环境使用的问题，研究者致力于氧化物体系并取得了重大突破，形成了以堇青石体系、尖晶石体系和钙钛矿体系为主的新型红外辐射材料。Zou 等[4]采用溶胶-凝胶及固相烧结法制备了$(Li_{1/2}Al_{1/2})^{2+}$取代 Mg^{2+} 的堇青石基玻璃陶瓷$(Mg_{2-x}Al_{4+(1/2)x})Li_{(1/2)x}Si_5O_{18}$，其在 8 ~ 14 μm波段红外发射率为 0.91。Shen 等[5]探讨了 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}B_xO_3$ (B = Ti, Cu) 陶瓷的红外辐射性能，当 x 从 0 增大至 0.1 时，Ti 掺杂样品在 8 ~ 14 μm 波段的红外辐射率由 0.693 提高至 0.912，Cu 掺杂后陶瓷的红外辐射率达到0.894。周静等[6]制备了 Fe-Mn-Cu-Co 尖晶石体系材料，该材料在全波段的发射率为 0.87 左右，在 3 ~ 5 μm 波段的红外发射率大约为 0.67。依据普朗克定律及维恩位移定律可知：在 1 000 ℃左右高温下服役的炉窑，80% 以上的热量是以热辐射的方式进行传递的，其中大部分的辐射热波长位于 < 5 μm的近中红外波段范围内[7-8]。总体而言，制备的材料在 8 ~ 14 μm 波段的红外发射率普遍较高，而在近红外波段的红外发射率依然有广阔的提升空间，因此研发在近中红外波段具有高发射率的材料存在着实际意义。

钴酸镧($LaCoO_3$)为钙钛矿型复合氧化物，熔点高达 1 740 ℃[9]，具有良好的热稳定性以及化学稳定性，应用于永磁材料、合金、陶瓷玻璃、催化材料[10]以及电池阴极材料[11]等方面，但钴酸镧材料在红外辐射性能方面的研究与应用甚少。根据半导体光吸收理论，在半导体基体中掺入合适的杂质离子，可以使材料在对应的红外光谱区形成杂质能级，增强材料的红外吸收性能[12]。实验以 $LaCoO_3$ 为基体，采用高温固相反应法在 A 和 B 格位上分别进行 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的掺杂，研究 Ca-Fe 共掺后材料在中红外波段的红外辐射性能，同时运用 CASTEP 软件基于第一性原理模拟计算 $LaCoO_3$ 以及 Ca-Fe 共掺试样的能带结构和光学性质，从理论上探究红外辐射的物理机制。

2 实　　验

2.1 粉体材料的制备

首先准备了 La_2O_3（天津市大茂化学试剂厂）、CaO（天津市恒兴化学试剂制造有限公司）、Co_2O_3（上海化学试剂总厂所属试剂三厂）和 Fe_2O_3（天津市科密化学试剂有限公司）粉末试剂，各试剂均为分析纯级别。按 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 分子式表示的化学计量比用分析天平精确称取各试剂粉末；然后将称取的试剂粉末置于球磨机中充分研磨使其混合均匀；接着将试样在恒温干燥箱中于 120 ℃干燥 12 h 左右。最后将充分干燥后的试样在马弗炉（洛阳市博莱曼试验电炉有限公司）中 1 300 ℃下煅烧 2 h。煅烧后试样随炉冷却至室温。取出锻烧后的产物在研钵中研磨，使其成为试验所需的粉体材料。

2.2 材料的性能表征

采用 X 射线粉末衍射仪（XRD：XD-3，D8 Focus，Bruker，Germany；Cu Kα，step：0.02°，scan speed：4(°)/min）表征粉体的物相组成。利用扫

描电子显微镜(SEM:MLA650F,FEI,USA)对粉体形貌进行观察。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS:Kratos Analytical,Manchester,UK;Al Kα,$h\nu$ = 1 486.71 eV)分析粉体中各元素的价态和组成。采用红外光谱分析仪(FT-IR:Nicolet-6700,Thermo Nicolet Corporation,USA)和红外积分球测试附件(IR:Upward Integrat,PIKE,USA)两者结合对近中红外波段(2.5 ~ 5 μm)的红外发射率进行测定,其中红外光谱分析仪作为红外光源和 OMNIC 软件操作测试平台,红外积分球测试附件表征试样的红外发射性能,测试温度为室温。采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块基于密度泛函理论的平面波赝势方法,用第一性原理对材料的能带结构和光学性质进行模拟计算。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 是在 1 300 ℃煅烧 2 h 后得到的 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品的 XRD 图谱。从图 1 可看出,纯钴酸镧可通过标准衍射卡片 PDF No. 84-0123 进行标定,样品的 X 射线衍射谱的峰位与标准衍射卡片的所有峰型相符,所制备样品可标定为菱方钙钛矿结构,空间群为 *R*-3*c* (No. 167),晶胞所含分子数为 6。对于 Ca-Fe 共掺的试样,其 XRD 图谱的主峰变为单峰型,与立方晶系钴酸镧的标准衍射卡片 PDF No. 75-0279 数据匹配,空间群为 *Pm*-3*m* (No. 221),晶胞所含分子数为 1,且在衍射图中未观察到杂相峰的存在,表明 Ca 和 Fe 已完全进入了 $LaCoO_3$ 的晶格内。

掺杂前后各试样的晶胞参数经 Jade6.0 软件分析拟合,其结果如表 1 所示。掺杂后试样的晶体结构由菱方钙钛矿结构转变为立方钙钛矿结构,单个晶胞的体积大幅度缩小。当 Ca-Fe 共掺后样品的主衍射峰相对于立方钴酸镧的主衍射峰向低角度方向发生偏移,由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$[13] (d:晶面间距;θ:入射线与反射面的夹角;λ:波长)可知,θ 向小角度偏移,晶面间距 d 增大,钴酸镧的晶格产生畸变的程度增大。通过查找离子半径表可得:掺杂元素 Ca^{2+} 的半径为 0.1 nm,La^{3+} 的半径为 0.103 2 nm,两者半径相近。掺杂元素 Fe^{3+} 的半径 0.064 5 nm 大于被替换的 Co^{3+} 的半径 0.061 nm,故掺杂后晶格的畸变程度增大,晶格中离子间距增大,主衍射峰发生红移。掺杂试样中 Co 和 Fe 元素都可能存在变价,为了维持材料的电荷守恒,体系中氧空位的浓度会产生相应变化,制得材料的化学式与预期设想存在差别。这与卢卫华等[14]以 $LaAl_{0.6}Ni_{0.4}O_3$ 的化学分子式进行制备称量,实际结果得到 $LaAl_{0.6}Ni_{0.4}O_{2.89}$ 的现象相似,本实验制备所得材料的化学式表示为 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$,氧的含量通过 XPS 测试进行深入研究。

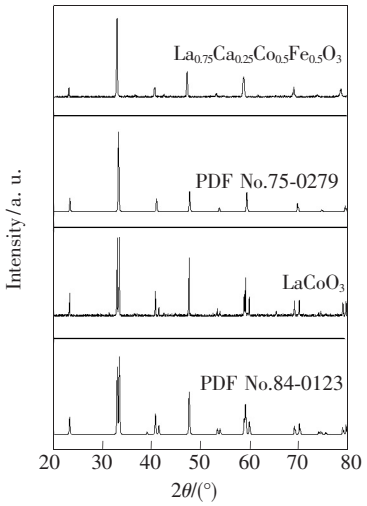

图 1 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $LaCoO_3$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ samples

表 1 粉体试样的物理参数

Tab. 1 Physical parameters of powder samples

Sample	Space point group	Unit cell parameters/nm					Volume/nm^3
		a	*b*	*c*	$\alpha = \beta$	γ	
PDF No. 84-0123	*R*-3*c* (No. 167)	0.544 40	0.544 40	1.309 40	90°	120°	0.388 07
$LaCoO_3$	*R*-3*c* (No. 167)	0.544 25	0.544 25	1.309 07	90°	120°	0.387 76
PDF No. 75-0279	*Pm*-3*m* (No. 221)	0.382 00	0.382 00	0.382 00	90°	90°	0.055 74
$La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	*Pm*-3*m* (No. 221)	0.382 34	0.382 34	0.382 34	90°	90°	0.055 89

3.2　微观形貌分析

图 2 所示为 $LaCoO_{3-\delta}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 样品的 SEM 图。纯 $LaCoO_{3-\delta}$ 的样品形貌呈不规则的椭球形结构，材料表面的晶粒之间分散均匀且表面平滑，晶体与晶体之间排列清晰，晶粒饱满生长情况良好，单个颗粒的尺寸较大约为 4 μm 左右，试样的结晶性能优异。由图 2(b) 可看出，当 Ca-Fe 元素掺杂后，样品的形貌转化小块状，晶粒之间排列紧密，致密化程度增加，体系中团聚现象明显，晶格中原子排布混乱且晶界模糊，掺杂后试样的结晶性变差。单个晶粒的尺寸在 1 μm 左右，与纯钴酸镧相比差异明显，这可能与晶体结构由菱方向立方结构转变有关。

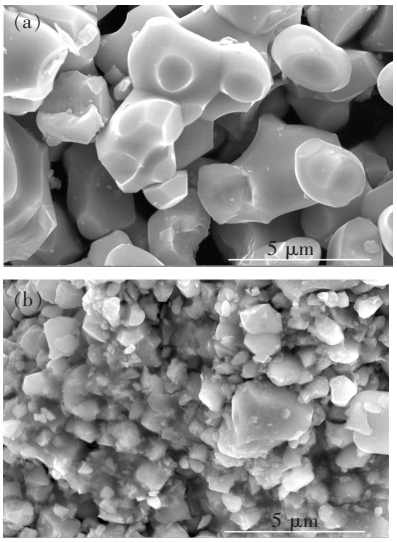

图 2　$LaCoO_{3-\delta}$(a) 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$(b) 样品的 SEM 图

Fig 2　SEM images of $LaCoO_{3-\delta}$(a) and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$(b) samples

3.3　XPS 分析

为确定 Ca-Fe 共掺杂后粉体材料中各元素的存在形态，对 $LaCoO_{3-\delta}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 粉体样品进行了 XPS 测试，其中 La、O 元素的化学价唯一无变价存在。图 3 为 $LaCoO_{3-\delta}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 经 XPSPEAK 软件拟合后 Co 2p 的 XPS 图谱。经查阅 X 射线光电子能谱手册，在结合能为 779.5 eV 左右的峰对应的是 Co^{3+}[15]，结合能为 780.8 eV 的峰是 Co^{2+}[16]，钴离子由 +2、+3 两种价态组成。纯 $LaCoO_3$ 中 Co 的 +2、+3 价所占比例分别为 38.54% 和 61.46%，Ca-Fe 共掺试样中 Co 的 +2、+3 价价态所占比例分别为 38.65% 和 61.35%。Co^{2+} 形成的原因可能是：在高温合成过程中晶格中有部分氧原子溢出形成氧空位，Co^{3+} 捕获氧空位所释放的电子转变为 Co^{2+}，这与 $LaFeO_3$ 中氧空位和 Fe^{2+} 共存在的现象相符[17-18]。同时体系中产生了 $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ 小极化子，增强了体系中自由载流子吸收，自由载流子吸收主要属于近中红外范围，从而有利于提高材料在近中红外的吸收性能。

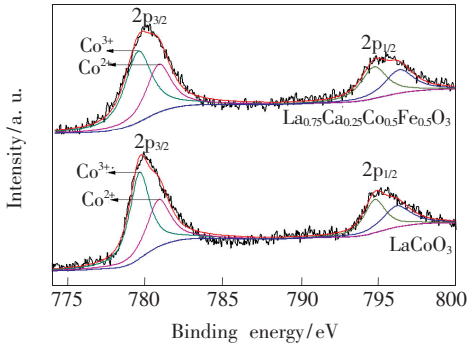

图 3　$LaCoO_{3-\delta}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 样品的 Co 2p 的 XPS 图谱

Fig. 3　Co 2p XPS spectra of $LaCoO_{3-\delta}$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ samples

图 4 为 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 粉体样品的 Fe 2p 的 XPS 图谱，Ca-Fe 共掺后试样的 Fe 以 +3、+4 价存在，Fe^{3+} 达到 60.93%，Fe^{4+} 占比 39.07%，Ca、Fe 离子进入晶格占据 La 和 Co 的格位在体系中产生了电子空穴和氧空位，发生的缺陷反应如下：

$$3Fe^{4+} \xrightarrow{4Co^{3+}} 3Fe_{Co}^{\cdot} + V_{Co}''',$$

式中的缺陷均采用 Krger-Vink 符号表示，$Fe_{Co}^{\cdot}$ 代表在 Co 格位上的 Fe^{4+} 离子，V_{Co}''' 表示 Co 离子空位。

铁离子的价态发生变化，形成了 $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{4+}$ 小极化子，该极化子的跃迁激活能仅为 0.1 eV，增强了体系的自由载流子吸收[19]。根据电荷平衡原理，取代反应后晶胞中产生 Co^{3+} 的空位，同时会导致晶胞体积的收缩，这与 XRD 实验结果相符。另一方面，掺杂破坏了钴酸镧晶格的对称性，晶体结构畸变增强了晶格极性振动的非简谐性，同样有助于提高试样对红外光的吸收性能。根据 Fe、Co 元素的 XPS 拟合结果，纯钴酸镧中 Co 的 +2、+3 价所占比例分别为 38.54% 和 61.46%，得到实际钴酸镧试样的化学分子式为 $LaCoO_{2.81}$。

Ca-Fe 共掺试样 Co 的 +2、+3 价价态所占比例分别为 38.65% 和 61.35%，Fe^{3+} 达到 60.93%，Fe^{4+} 占比 39.07%，化学表达式为 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$。

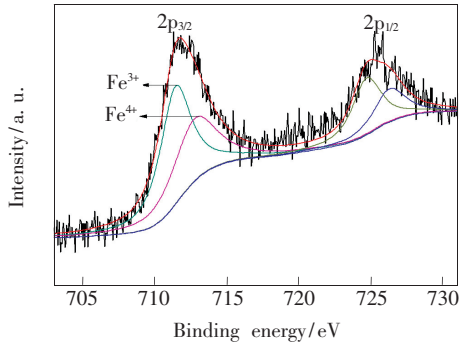

图 4 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$样品中 Fe 2p 的 XPS 图谱

Fig. 4 Fe 2p XPS spectra of $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$

图 5 为 $LaCoO_{2.81}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$ 粉体样品的 O 1s 的 XPS 谱图。查询 NIST 标准数据库可知，在 528 ~ 530 eV 附近的结合能峰对应的是晶格氧形态，在 531 ~ 532 eV 附近的结合能峰对应的是吸附氧形态。显而易见 Ca-Fe 共掺试样的吸附氧含量更高，纯 $LaCoO_{3-\delta}$的晶格氧与吸附氧的比例为 1∶0.91，Ca-Fe 共掺后晶格氧与吸附氧的比例为 1∶1.7。吸附氧的比例更高代表体系的氧空位浓度增加，表明掺杂后试样的吸收率大于纯钴酸镧试样。

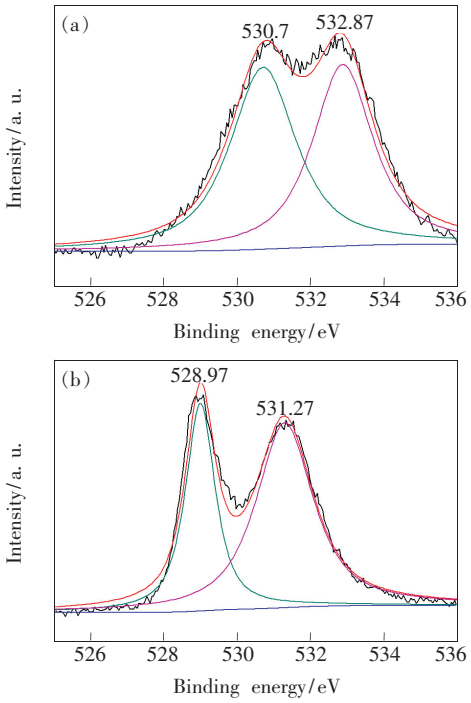

图 5 $LaCoO_{2.81}$(a) 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$(b)样品的 O 1s 的 XPS 图谱

Fig. 5 O 1s XPS spectra of $LaCoO_{2.81}$(a) and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$(b) samples

3.4 红外发射率分析

图 6 所示为 $LaCoO_{2.81}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$ 粉体试样在 2.5 ~ 5 μm 波段的红外吸收率图。从图中可知，Ca-Fe 共掺试样的红外吸收率相对于纯钴酸镧的吸收率有所提升，这与 XPS 预测的结果相符。材料在近中红外波段吸收率的主要影响因素包括：晶格的杂质能级和自由载流子[20-21]。结合 XPS 的结果分析，在高温合成过程中掺杂的 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 进入了 $LaCoO_3$ 晶格，铁离子以 +3 和 +4 价存在，部分 Co 离子由 +3 价变为 +2 价，形成了 $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{4+}$ 和 $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ 小极化子，从而增强了杂质吸收和自由载流子吸收。且掺杂后为保持体系的正负电荷守恒，试样的电子、空穴和氧空位的浓度增加，有助于提高试样在中红外波段的红外发射率。掺杂试样中的 Ca 和 Fe 原子分别取代了 La 和 Co 的原子格位后，由于两者原子半径的差异引发了晶格畸变，在一定程度上破坏了晶格的对称性，增强了晶格的振动活性，促进了晶格振动吸收[22]。综上所述，掺杂所引起的杂质吸收和自由载流子吸收增强，晶格的畸变程度增大，这些均可促进钴酸镧系列材料的红外吸收率提高。

根据 Kirchhoff 定律[23-24]，在热平衡状态下，一个好的吸收体必是一个好的发射体，材料的红外吸收率值等于发射率值。通过对红外吸收率图谱进行图解积分可得到材料在 2.5 ~ 5 μm 波段的平均发射率值，纯钴酸镧的红外发射率值为

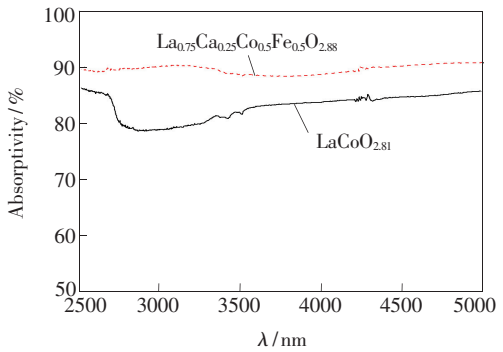

图 6 $LaCoO_{2.81}$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$样品的红外吸收率图

Fig. 6 Infrared absorption spectra of $LaCoO_{2.81}$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$ samples

0.83，Ca-Fe 共掺杂后试样的红外平均发射率值达到 0.9，较纯钴酸镧的发射率提高了 8.4%。故掺杂 Ca-Fe 后的粉体试样在 2.5 ~ 5 μm 波段的发射率值明显提高，即可减少 Co 和 La 的使用量，以 Fe 元素和 Ca 元素替换，节约成本的同时又能提高材料的红外吸收性能，且固相反应法具有优良的工业实用性，能够在实际的高温陶瓷的辐射传热生产工艺上得以应用。

3.5　$LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 的电子结构分析

为明确 Ca-Fe 共掺杂提高钴酸镧体系材料的红外发射率机制，实验从固体物理学方面出发，以密度泛函理论（DFT）为基础，运用第一性原理结合平面波赝势的量子力学计算程序，用广义梯度近似（GGA + PBE）来处理电子交换关联能，通过 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块对 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 的态密度和光学性质进行计算，研究 Ca-Fe 共掺杂对 $LaCoO_3$ 的电子结构和光学性质的影响，与实验测试的数据进行验证。

通过 XRD 测试的结果可知，纯 $LaCoO_3$ 为菱方钙钛矿结构，取原始晶格参数为 $a = b = 0.544\ 4$ nm，$c = 1.308\ 4$ nm，$\alpha = \beta = 90°$，$\gamma = 120°$。对 $LaCoO_3$ 的晶体结构进行结构优化得到最优结构，得到的 $LaCoO_3$ 最优几何结构模型如图 7（a）所示，在最优化结构的基础上进行态密度以及光学性质的计算。Ca-Fe 共掺后试样的结构由菱方钙钛矿结构转变为立方钙钛矿结构，实验采用纯立方钴酸镧为基底，在此基础上进行掺杂计算，纯立方钴酸镧的原始晶格参数为：$a = b = c = 0.382$ nm，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$，晶体结构进行结构优化，其后在最优结构的基础上建立 2 × 2 × 1 的超晶胞，进行 Ca-Fe 的掺杂替换。替换完成后的晶胞结构再次进行结构优化，优化后的几何结构模型如图 7（b）所示，对优化后结构进行态密度以及光学性质计算。在计算中不考虑自旋影响，计算涉及的各参数设置为：平面波截断能为 380 eV，布里渊区 K-point 取为 4 × 4 × 2，自洽精度（SCF）为 5.0×10^{-6} eV/atom，原子间的相互作用力收敛标准为 0.1 eV/nm，晶体内应力收敛标准为 0.02 GPa，最大位移是 5.0×10^{-5} nm。

图 8 为 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 的总态密度与分波态密度图。由图 8 可知，导带与价带间连接紧密无空隙存在，钴酸镧材料无禁带

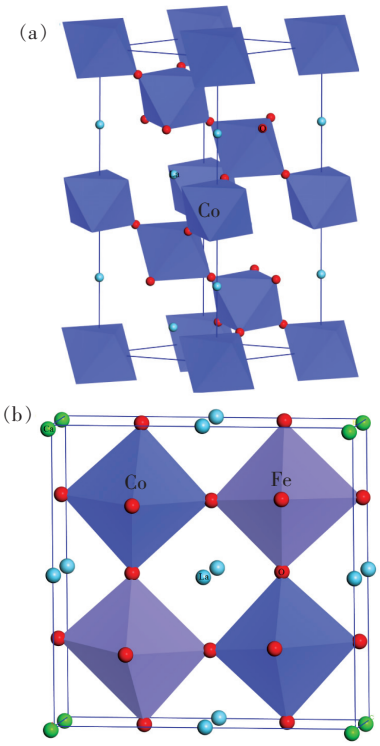

图 7　$LaCoO_3$（a）和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$（b）样品的几何模型图

Fig. 7　Geometric structure models of $LaCoO_3$ (a) and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (b) samples

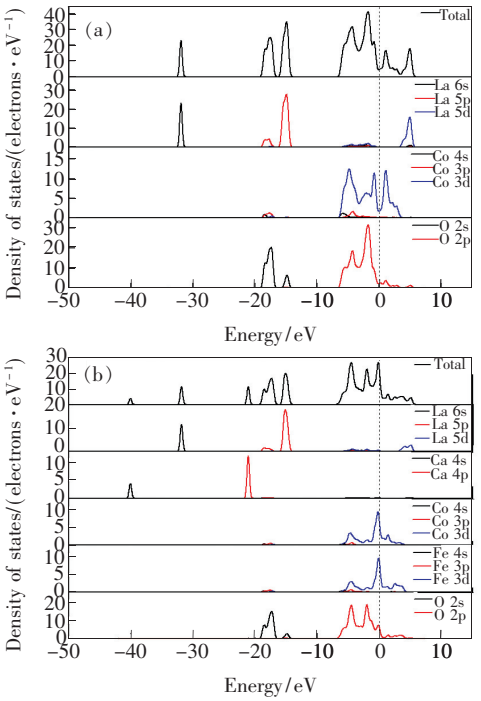

图 8　$LaCoO_3$（a）和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$（b）样品的总态密度与分波态密度图

Fig. 8　Total and partial density of states of $LaCoO_3$ (a) and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (b)

的存在,电子跃迁相对其他材料所需能量小得多,这解释了 $LaCoO_3$ 在 2.5 ~ 5 μm 波段的发射率值高的测试结果。在 −40.7 ~ −39.6 eV 之间的下价带区是由 Ca4s 构成;在 −32.6 ~ −31.1 eV 之间的下价带区是由 La6s 构成;在 −21.8 ~ −14.1 eV 之间的中价带区主要由 La5p 轨道、Ca 的 4p 轨道和 O 的 2s 轨道杂化组成。在 −6.6 ~ 5.8 eV 的上价带区主要由 O-2p 态,Fe-3d 态、Co-3d 态和少量的 La-6s、5p、5d 态电子杂化组成。Ca-Fe 共掺杂后,在 −6.3 ~ −4.2 eV 增加了 Fe-3d 轨道电子的杂化,取费米能级为能量零点,费米能级向上为导带,费米能级向下为价带。掺杂后导带顶由 5.81 eV 减小到 5.56 eV,向低能量方向偏移,这是 Co 原子的 3d 轨道与 Fe 原子的 3d 轨道杂化形成杂质能级。掺杂后试样在费米能级处的能量值比 $LaCoO_3$ 高 22.32 eV,表明掺杂后试样的受激发电子更容易从价带跃迁到导带,增强了带隙中的自由载流子浓度,提高了材料的红外发射率。在钴酸镧体系中费米能级附近的 Co3d 和 Fe3d 电子组态对材料光学性质有决定性影响。

3.6 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 的光学性质分析

图 9 为 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品的能量-吸收系数曲线图。从图 9 中可以看出,纯钴酸镧和 Ca-Fe 共掺试样的吸收边均位于 0 eV,说明 $LaCoO_3$ 材料在红外波段均具有较高的红外吸收率。当 Ca-Fe 共掺杂后,吸收峰向低能区发生红移。结合能带分析,其原因主要是 Co 原子的 3d 轨道与 Fe 原子的 3d 轨道杂化形成杂质能级,在费米能级处的能量值大幅度提高,减少了跃迁所需能量,加剧了受激发电子从价带跃迁到导带的可能性,从而提高了材料在长波段的红外发射率。实验测量的波长范围约为 2 500 ~ 5 000 nm,根据光的波长、能量转换公式 $E = hc/\lambda$ (h:普朗克常数;c:光速;λ:波长;E:能量)计算得到对应的光波能量约为 0.25 ~ 0.49 eV。$LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品在 2.5 ~ 5 μm 的吸收系数曲线如图 10 所示。掺杂 Ca-Fe 材料在 2.5 ~ 5 μm 的吸收系数大于纯 $LaCoO_3$ 的吸收系数,从模拟的角度验证了 Ca-Fe 共掺杂后其在中红外波段的吸收率增大的结果。

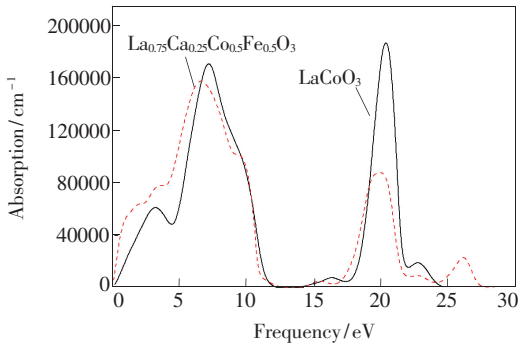

图 9 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品的能量-吸收谱

Fig. 9 Energy absorption spectra of $LaCoO_3$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$

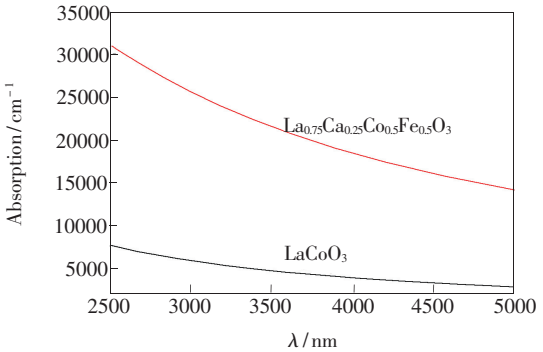

图 10 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 样品红外波段的吸收光谱

Fig. 10 Infrared absorption spectra of $LaCoO_3$ and $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$

4 结 论

采用高温固相法在 1 300 ℃制备出 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 粉体材料。纯钴酸镧为菱方钙钛矿结构。当 Ca-Fe 共掺后试样的晶体结构由菱方钙钛矿结构转变为立方钙钛矿结构时,Co 均以 +2、+3 价存在,Fe 以 +3、+4 价存在,实验制备所得到试样的化学分子式分别为 $LaCoO_{2.81}$、$La_{0.75}Ca_{0.25}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.88}$。Ca-Fe 共掺杂后,体系电子-氧空位的浓度增加,引起杂质吸收和自由载流子吸收增强,试样在 2.5 ~ 5 μm 波段的红外发射率由 0.83 提高到 0.9。掺杂试样的 Co 原子的 3d 轨道与 Fe 原子的 3d 轨道杂化在费米能级处形成杂质能级,有利于受激发电子从价带跃迁到导带,表明 Ca-Fe 共掺杂可以提高材料在中红外波段的红外辐射性能。

参 考 文 献：

[1] 赵立英，廖应峰. 高温红外辐射涂料的研制及其节能效果［J］. 工业加热，2013，42(4)：25-28.
ZHAO L Y，LIAO Y F. Preparation of high temperature infrared radiant coating and energy saving effect［J］. *Ind. Heating*，2013，42(4)：25-28.（in Chinese）

[2] 李伶，张文苑，隋学叶，等. 陶瓷隔热瓦耐高温高辐射率涂层的制备及表征［J］. 现代技术陶瓷，2016，37(2)：131-137.
LI L，ZHANG W Y，SUI X Y，*et al.*. Preparation and characterization of high temperature resistant and high emissivity multi-component coating for ceramic insulation tile［J］. *Adv. Ceram.*，2016，37(2)：131-137.（in Chinese）

[3] 李永，李江涛，杨筠，等. 燃烧合成 Al 掺杂 SiC 高发射率粉体材料及其在红外辐射涂料中应用［C］. 第十三届全国红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集，武汉，2011：83-86.
LI Y，LI J T，YANG J，*et al.*. Combustion synthesis of Al doped SiC high emissivity powder material and its application in infrared radiation coating［C］. *Abstracts of Papers and Abstracts of The Thirteenth National Symposium on Infrared Heating and Infrared Medical Development*，*Wuhan*，2011：83-86.（in Chinese）

[4] ZOU D，CHU X，WU F. Sol-gel synthesis and infrared radiation property of Li-substituted cordierite［J］. *Ceram. Int.*，2013，39(4)：3585-3589.

[5] SHEN X M，XU G Y，SHAO C M. The effect of B site doping on infrared emissivity of lanthanum manganites $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}B_xO_3$ (B = Ti，Cu)［J］. *J. Alloys Compd.*，2010，499：212-214.

[6] 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 J，ZHANG F，LIU X F，*et al.*. Electron structure and infrared radiant characteristics of Fe-Mn-Co-Cu system spinel［J］. *J. Chin. Ceram. Soc.*，2002，30(5)：545-549.（in Chinese）

[7] LIU H Z，LIU Z G，OUYANG J H，*et al.*. Thermo-optical properties of $LaMg_{1-x}Ni_xAl_{11}O_{19}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) hexaaluminates for metallic thermal protection system［J］. *Mater. Lett.*，2011，65(17/18)：2614-2617.

[8] 布丛郝，贺刚，李江涛. (Ca，Cr)共掺 YAG 陶瓷的红外辐射性能研究［J］. 无机材料学报，2016，31(10)：1094-1098.
BU C H，HE G，LI J T. Infrared emission property of (Ca，Cr) co-doped YAG ceramics［J］. *J. Inorg. Mater.*，2016，31(10)：1094-1098.（in Chinese）

[9] NINA O S，NIGEL B，ALAN N. Ferroelasticity in mixed conducting $LaCoO_3$ based perovskites：a ferroelastic phase transition［J］. *Acta Materialia*，2003，51(17)：5063-5071.

[10] LONG T，ZHEN Z，YUE C W，*et al.*. Perovskite-type complex oxide on cordierite monolith and the catalytic performances for soot oxidation：the effect of washcoat materials of alumina，silica and titania［J］. *Catal. Today*，2017，15(11)：131-142.

[11] 周芬，姚学君，郜建全，等. $La_{0.8-x}Ba_xSr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$阴极材料的结构与性能［J］. 硅酸盐学报，2015，43(11)：1517-1524.
ZHOU F，YAO X J，GAO J Q，*et al.*. Structure and performance of $La_{0.8-x}Ba_xSr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode materials［J］. *J. Chin. Ceram. Soc.*，2015，43(11)：1517-1524.（in Chinese）

[12] DHAHRI A，HORCHANI N K，BENEDETTI A，*et al.*. Combustion synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} doped $LaAlO_3$ nanophosphors［J］. *Opt. Mater.*，2012，34(11)：1742-1746.

[13] DAN X，ZHI L，XIAO M Z. Functional organoclay with high thermal stability and its synergistic effect on intumescent flame retardant polypropylene［J］. *Appl. Clay Sci.*，2017，143：192-198.

[14] 卢卫华，刘鹏飞，韩召，等. 镍离子掺杂对铝酸镧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.*. Effect of Ni^{3+} doping on infrared radiation properties of lanthanum aluminate［J］. *J. Chin. Ceram. Soc.*，2017，45(3)：371-377.（in Chinese）

[15] ZHANG J Y，TAN D D，MENG Q J，*et al.*. Structural modification of $LaCoO_3$ perovskite for oxidation reactions：the synergistic effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} co-substitution on phase formation and catalytic performance［J］. *Appl. Catal.* B：*Environmental*，2015，172：18-26.

[16] TABATA K, MATSUMOTO I. Surface characterization and catalytic properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [J]. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22:1882-1886.

[17] SAHA R, SHIREEN A, SHIRODKAR S N, *et al.*. Multiferroic and magnetoelectric nature of $GaFeO_3$, $AlFeO_3$ and related oxides [J]. *Solid State Commun.*, 2012, 152:1964-1968.

[18] 李小伟. 钙钛矿型高发射率红外辐射材料的制备及性能研究 [D]. 马鞍山:安徽工业大学, 2016.
LI X W. *Preparation and Properties of Perovskite Type High Emissivity Infrared Radiation Materials* [D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2016. (in Chinese)

[19] YOON K J, ZINK P A, GOPALAN S, *et al.*. Defect chemistry and electrical properties of $(La_{0.8}Ca_{0.2})_{0.95}FeO_{3-\delta}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156:B795-B800.

[20] HUANG J, FAN C, SONG G, *et al.*. Enhanced infrared emissivity of CeO_2 coating by La doping [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 280:605-609.

[21] 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 F, QIAN X Q, LI X W, *et al.*. Research progress on high infrared radiation ceramic materials [J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2015, 34(1):143-155. (in Chinese)

[22] BHATT H, BAHADUR J, DEO M N, *et al.*. Effects of calcination on microscopic and mesoscopic structures in Ca-and Sr-doped nano-crystalline lanthanum chromites [J]. *Solid State Chem.*, 2011, 184(1):204-213.

[23] TANYI E K, BURTON B T, NARIMANOV E E, *et al.*. Thermal radiation of Er doped dielectric crystals: probing the range of applicability of the Kirchhoff's law [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:2040-2051.

[24] LI N, ZHONG M F, XU Z K, *et al.*. Polyesterification synthesis of amorphous aluminum phosphate thermal radiation material with high infrared emissivity [J]. *Mater. Lett.*, 2018, 213:335-337.

刘庆生(1975 -),男,江西赣州人,博士,副教授,2008 年于北京科技大学获得博士学位,主要从事熔盐电解、红外辐射稀土陶瓷材料等方面的研究。
E-mail: lqs_01259@126.com