第 27 卷第 4 期 中国有色金属学报 2017 年 4 月
Volume 27 Number 4 The Chinese Journal of Nonferrous Metals April 2017
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.04.015

$LaFeO_3$ 复合氧化物的制备与红外辐射性能

刘庆生，游 拯，国 辉，曾少军

(江西理工大学 冶金与化学工程学院，赣州 341000)

摘 要：采用溶胶−凝胶法制备钙钛矿型 $LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ 的化合物，并利用 TG−DTA、XRD、SEM 和 XPS 等对其进行分析和表征。结果表明：掺杂样品在 0.2~2 μm 波段的红外发射率较未掺杂的 $LaFeO_3$ 的红外发射率大幅度提高，其原因在于，掺杂离子取代铁离子进入 $LaFeO_3$ 晶格中，为保持化合物电价平衡，部分 Fe^{3+}转变为 Fe^{4+}，引入杂质能级，氧空位浓度增加，促进杂质能级吸收和氧空位吸收；掺杂引起的晶格畸变使得晶格振动吸收增强；此外，电子在 Fe^{3+}和 Fe^{4+}之间的极化跃迁，亦极大地提高掺杂铁酸镧的红外辐射性能。

关键词：钙钛矿；铁酸镧；掺杂；吸收率；红外发射率

文章编号：1004-0609(2017)-04-0781-08 **中图分类号**：O614.33 **文献标志码**：A

红外辐射材料是一种新型的功能材料，因其具有光热转化功能，所以在节能、环保、工业加热、医疗等领域得到广泛应用[1]。目前，工业上推广应用的红外辐射材料主要是非氧化物陶瓷，如 SiC 和 SiB_6[2−3]，但是这类材料的抗氧化性能较差，无法在高温氧化环境下稳定存在。

近年来，越来越多的研究者致力于氧化物体系红外辐射节能材料的开发[4−6]。LIU 等[4]制备了 Nd^{3+}掺杂的六铝酸盐陶瓷($LaMgAl_{11}O_{19}$)，其近红外波段(3~5 μm)的发射率为 0.7~0.8 左右；LU 等[5]制备了铁酸盐基非晶涂层，其近红外波段(3~5 μm)的发射率为 0.84 左右。然而，总体而言，氧化物陶瓷在近红外波段的辐射性能尚不如非氧化物陶瓷。因此，研发兼具高发射率和抗氧化性的材料显得十分重要[7−8]。

$LaFeO_3$ 是一种钙钛矿(ABO_3)型复合氧化物，其熔点为 1900 ℃，具有良好的高温热稳定性[9]，由于其物理、化学性质优异，在固体电解液、固体氧化物燃料电池、电化学器件、传感器等多领域有着广泛的应用[9−12]，但其红外辐射性能及相关应用却鲜见报道[13−16]。根据半导体光吸收理论，向基质中引入适当的杂质，形成对应于近红外波段的杂质能级，能够增强半导体在相应波段的吸收率。基尔霍夫热辐射定律指出，热平衡条件下物体在同一波段的吸收率等于其发射率。因此，通过对 $LaFeO_3$ 进行适当的化学掺杂，能够提高其近红外波段的辐射性能。本文作者研究发现，通过向 $LaFeO_3$ 基质中引入镁离子、镍离子杂质，大幅提高了其近红外波段的发射率。这表明掺杂的 $LaFeO_3$ 有望发展成为一种兼具高发射率、耐高温、抗氧化等综合性能的新一代红外辐射节能材料。

1 实验

1.1 样品的制备

采用溶胶–凝胶法制备 4 种组成不同的 $LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ 粉体。以 $La(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$(分析纯)、$Mg(NO_3)_2$(分析纯)、$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$(分析纯)、$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$(分析纯)为原料，按化学计量比配料，溶解在去离子水中，加入一定的柠檬酸络合剂。将所得混合液置于 80 ℃的磁力搅拌器中恒温搅拌使之成为溶胶，溶胶经陈化形成凝胶。将凝胶移入 100 ℃恒温干燥箱中预处理 10 h，再用研钵将胶状物研细，随后将其放入马弗炉中，1300 ℃煅烧 2 h，最后制备出钙钛矿型 $LaFeO_3$、$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 粉末。

1.2 表征

利用同步热分析仪(TG–DTA；Setsys Evolution 18 型，法国生产)对 $LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ 样品的反应合成过程进行差热分析。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD；

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51264011，51564019)
收稿日期：2016-04-15；**修订日期**：2016-08-28
通信作者：刘庆生，副教授，博士；电话：15970132969；E-mail: lqs_01259@126.com

Cu K_α，步长 0.02°，扫描速度 6 (°)/min，D8 Focus，德国生产)分析样品的物相组成。利用扫描电子显微镜(Hitachi S−4300 型，日本生产)分析样品的显微结构和形貌。红外光谱分析仪(NEXUS−870 型，美国生产)分析样品的红外光学特性。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS；Al K_α，$h\nu$=1486.71 eV，英国生产)分析样品中各元素的价态变化。利用紫外−可见−近红外分光光度计(UV-VIS-NI；Cary5000 型，加拿大生产)及其附带的积分球测试样品的光谱吸收率，以此为基础，利用图解积分法计算样品在 0.2~2 μm 波段的红外发射率[17]。

2 结果与讨论

2.1 热重与差热分析

图 1 所示为各样品的 TG–DTA 曲线。由图 1 可知，4 条 DTA 曲线上 60 ℃左右均有一个吸热峰，可能是样品中凝胶熔融吸热所致。在 300~700 ℃之间，TG 曲线有大量的质量损失现象出现，各样品的质量损失率分别为 15.81 %、42.46 %、35.86 %和 56.99 %，这是样品在加热过程中，有机物发生分解燃烧，产生了水和 CO_2，并放出大量的热量所致，与此同时，各样品逐渐由无定型转变为钙钛矿结构。在 700 ℃以后继续升温，TG 曲线和 DTA 曲线均无明显变化，这表明已经形成完整的钙钛矿结构。

2.2 样品的物相分析

图 2 所示为各样品的 XRD 谱，各样品均可以通过标准衍射卡片 JCPDS 37–1493 进行指标化，标定为正方钙钛矿结构，空间群 *Pn*˙*a*(62)。在 $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 的 XRD 谱中未观察到 NiO、MgO 或其他杂相，表明大部分镍离子、镁离子通过掺杂进入了 $LaFeO_3$ 晶格内。较之 $LaFeO_3$，$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ 的衍射峰并未发生偏移，但其峰展宽，峰强减弱，粒径增大；而 $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$ 的衍射峰向高角度发生偏移，其半峰宽窄，说明其结晶良好，粒径亦增大；$LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 的衍射峰有劈裂现象，并向高角度偏移，其粒径亦较大。利用 Jade6.0 分析其晶胞参数并结合 Scherrer 公式：

$$D = K\lambda/(\beta\cos\theta) \tag{1}$$

式中：λ 为 X 射线波长；K=0.89；β 为衍射峰半高宽；

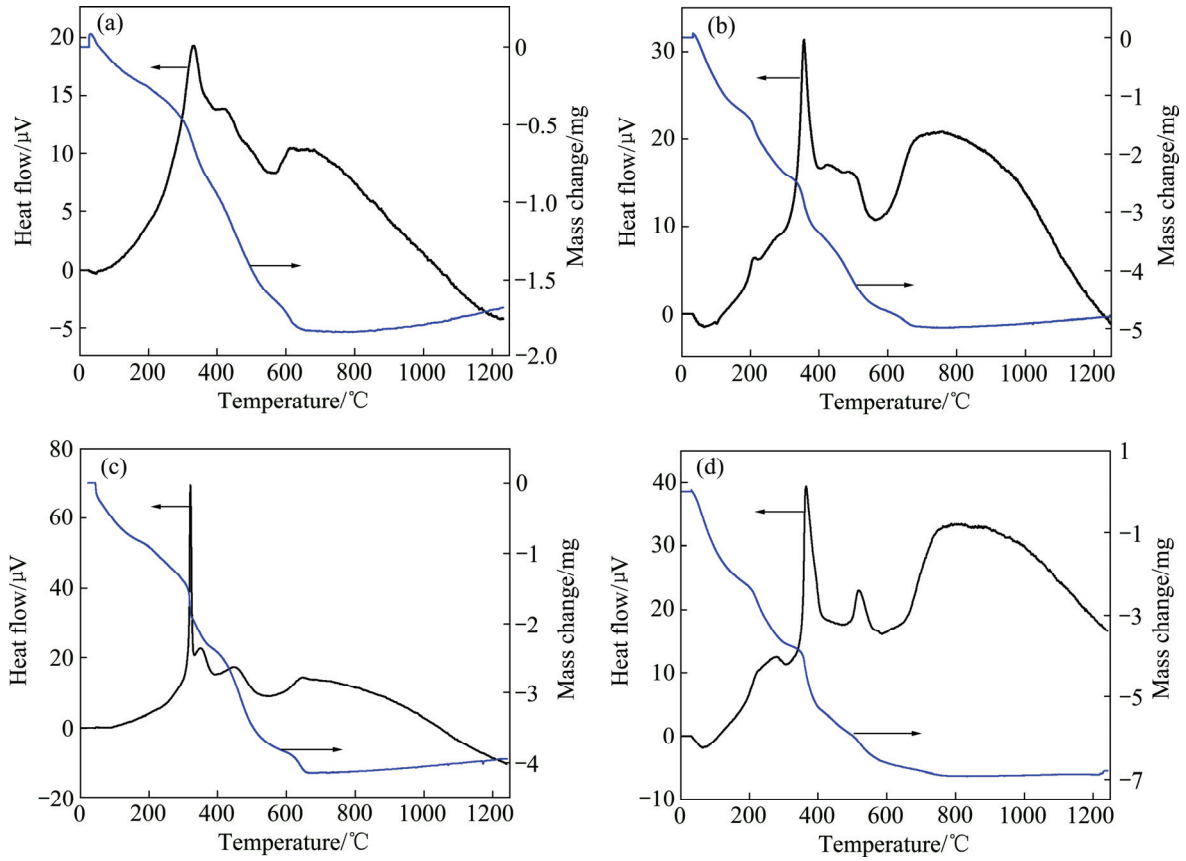

图 1 样品的 TG−DTA 曲线

Fig. 1 TG−DTA curves of samples: (a) $LaFeO_3$; (b) $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$; (c) $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$; (d) $LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$

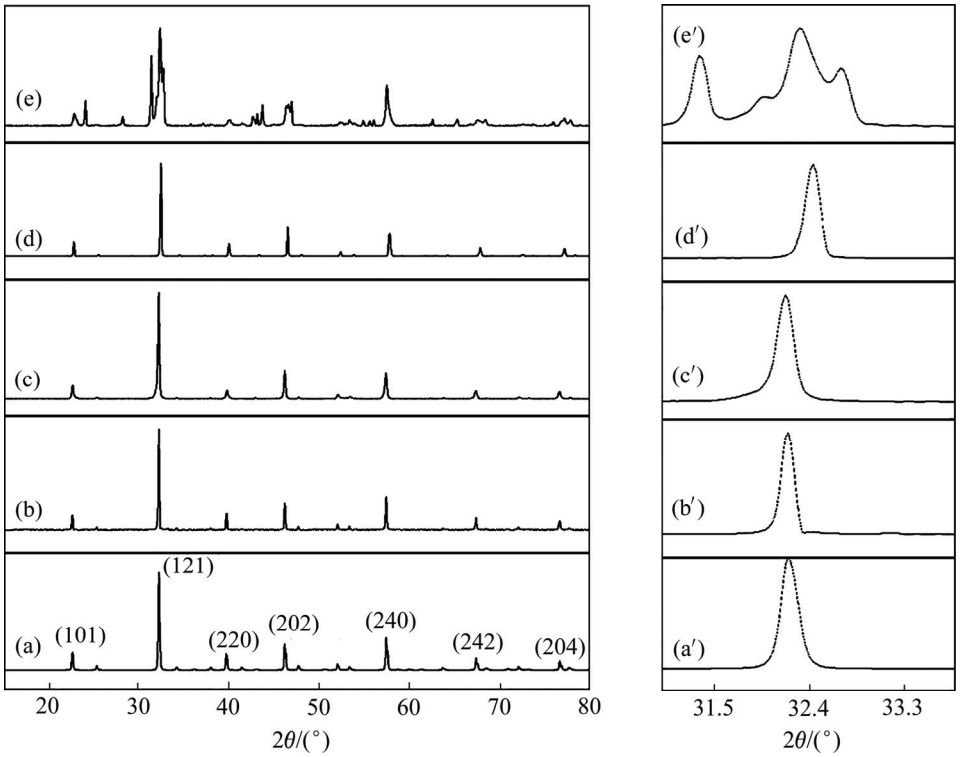

图 2　JCPDS 37–1493，$LaFeO_3$，$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$，$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$，$LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of JCPDS 37–1493((a), (a′)), $LaFeO_3$((b), (b′)), $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$((c), (c′)), $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$((d). (d′)), $LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$((e), (e′))

θ 为衍射角。利用式(1)计算其晶粒尺寸，如表 1 所列。

对于镍元素，理论上 Ni^{2+}(0.069 nm)、Ni^{3+}(0.060 nm)都可以进入 $LaFeO_3$ 的晶胞内(晶胞参数见表 1)；$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 的粒径均大于未掺杂 $LaFeO_3$ 的，可推出镍元素是以+2 价进入铁酸镧晶格的。

掺杂会导致 $LaFeO_3$ 的晶体结构发生畸变，晶格参数和晶胞体积随之改变(见表 1)。Mg^{2+}、Ni^{2+}半径与 Fe^{3+} 不同，分别部分取代 Fe^{3+}的晶格位置，在一定程度上会破坏 $LaFeO_3$ 晶格的对称性，产生晶格畸变，从而增强了晶格的振动活性，改变了分子振动与转动能级状态，从而促进了晶格的振动吸收，使中远红外辐射性能得以提升[18]；由于不同价态掺杂使得部分 Fe^{3+}生成 Fe^{4+}，价态的改变有利于形成氧空穴，氧空穴浓度的增加使得近红外波段辐射率得以强化；Mg^{2+}、Ni^{2+}共掺杂亦是如此。

表 1　$LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ 晶胞参数

Table 1　$LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ lattice parameters

x	y	Lattice parameter/Å			Unit cell volume/nm^3	Grain size/nm
		a	b	c		
0	0	5.5535	7.8553	5.5598	0.24255	57.61
1/3	0	5.5518	7.8762	5.5561	0.24295	65.76
0	1/3	5.6518	7.8031	5.5136	0.24316	88.14
1/3	1/3	5.5633	7.8026	5.5115	0.24354	172.28

2.3　样品的微观形貌分析

图 3(a)、(b)、(c)、(d)所示分别为 $LaFeO_3$、$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 的 SEM 像。从图 3 可以看出，在未掺杂时，$LaFeO_3$ 呈现无规则的球状，分散不均匀且团聚现象严重；引入掺杂元素之后，$LaFeO_3$ 形貌明显改变，颗粒呈椭球状。

2.4　样品的光学性能分析

图 4 所示为样品的红外光谱。由于样品在 1400~4000 cm^{-1} 的吸收峰主要为空气中水和 CO_2 的吸收峰，故图中只给出了样品在 400~1400 cm^{-1} 的红外光谱。从图 4 可以看出，红外光谱中波数在 400 和 600 cm^{-1} 附近，分别为 BO_6 八面体结构中 Fe—O 键的弯曲振动和伸缩振动[19]。掺杂之后，各样品的 Fe—O 键的伸缩振动频率均向高频移动，主要是由掺杂离子导致铁酸镧的 Fe—O 的键强增强所致。同时本实验中还观察到各样品的 Fe—O 键附近出现了一些振动，这些吸

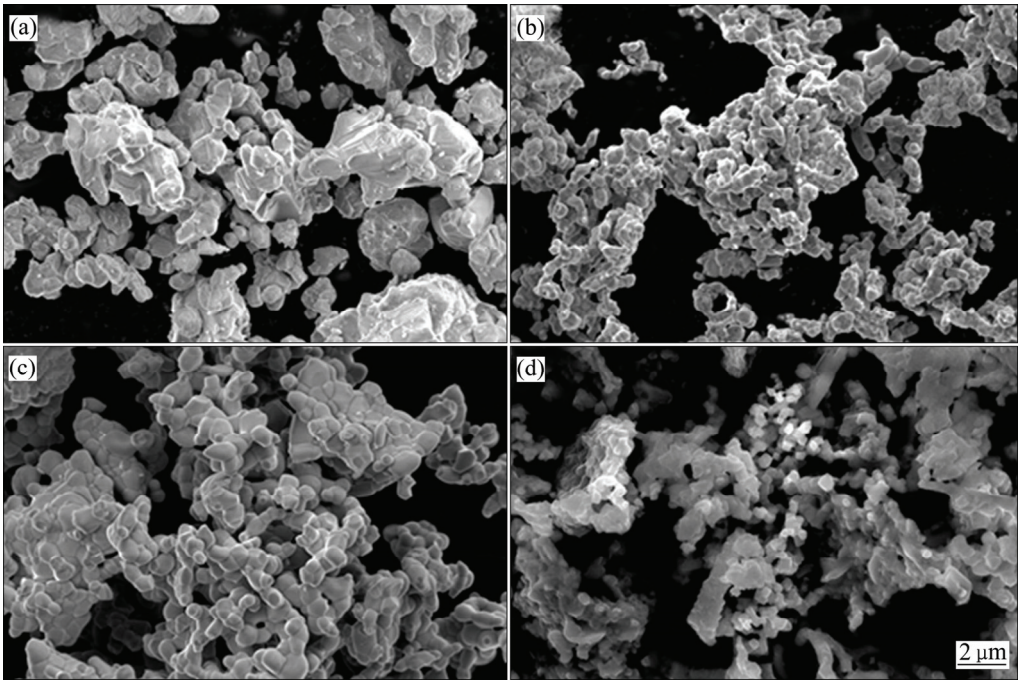

图 3 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples: (a)$LaFeO_3$; (b) $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$; (c) $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$; (d) $LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$

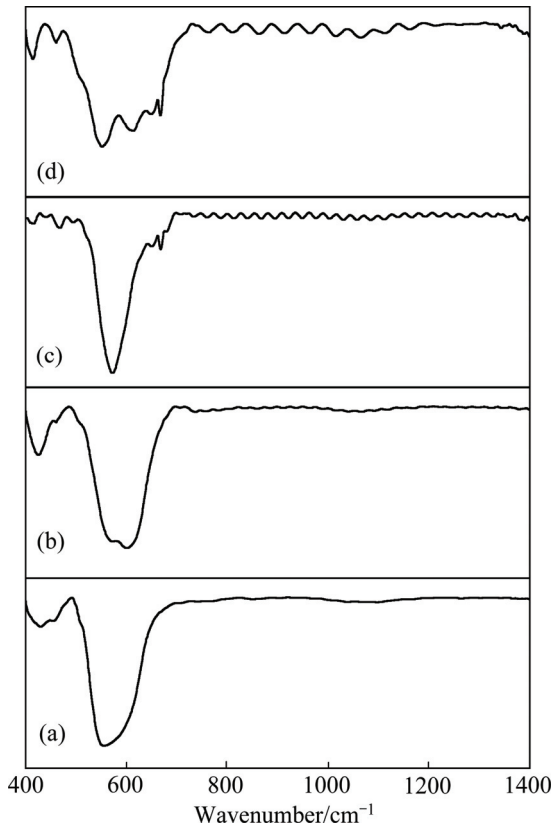

图 4 样品的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of samples: (a) $LaFeO_3$; (b) $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$; (c) $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$; (d) $LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$

收带是晶格不对称振动引起的。

2.5 XPS 分析

图 5 所示为样品中 Fe 2p 的 XPS 谱。$LaFeO_3$ 样品中铁离子由+3 和+2 两种价态组成。结合图 1 中的 TG−DTA 分析可以推断，$LaFeO_3$ 样品在高温煅烧过程中存在氧原子逸出现象，形成了氧空位，Fe^{3+}捕获氧空位所释放的电子从而被还原成为 Fe^{2+}[20−21]。WANG 等[22]认为，这种 Fe^{2+}和氧空位共存的现象在铁酸盐钙钛矿中是普遍存在的。

较之未掺杂的铁酸镧，掺杂之后(见图 5(b)、(c)、(d))，其 Fe 2p 的结合能位置发生不同程度的偏移，这是由于掺杂离子以及不同的化学环境造成的。在引入杂质离子之后，样品中铁离子的化合价以+3 和+4 价为主。这是由于在掺杂过程中，杂质离子取代 Fe^{3+}进入 $LaFeO_3$ 晶格中，会在结构中形成正电荷缺陷，结合 XRD 分析可知，这是由于不同价态取代，使得部分 Fe^{3+}变为 Fe^{4+}，为保持化合物电中性，晶格中有氧空位产生。相应的缺陷反应如下：

$$Fe'_{Fe} + Mg^{\cdot}_{Mg} + O^{x}_{O} \rightarrow Fe^{\cdot}_{Fe} + Mg'_{Fe} + V^{\cdot\cdot}_{O} \quad (2)$$

$$Fe'_{Fe} + Ni^{\cdot}_{Ni} + O^{x}_{O} \rightarrow Fe^{\cdot}_{Fe} + Ni'_{Fe} + V^{\cdot\cdot}_{O} \quad (3)$$

$$Fe'_{Fe} + Mg^{\cdot}_{Mg} + Ni^{\cdot}_{Ni} + O^{x}_{O} \rightarrow Fe^{\cdot}_{Fe} + Mg'_{Fe} + Ni'_{Fe} + V^{\cdot\cdot}_{O} \quad (4)$$

式中：缺陷均采用 Krger-Vink 符号表示；Fe'_{Fe}、O_O^x 分别代表正常格位上的 Fe^{3+}和 O^{2-}离子；$Fe_{Fe}^{\cdot}$ 表示 Fe^{4+}离子；Mg'_{Fe}、Ni'_{Fe} 分别表示在 Fe 格位上的 Mg^{2+}、Ni^{2+}离子；$V_O^{\cdot\cdot}$ 表示氧空位。

氧空位浓度增加有利于提高样品的红外辐射性能[23−24]。

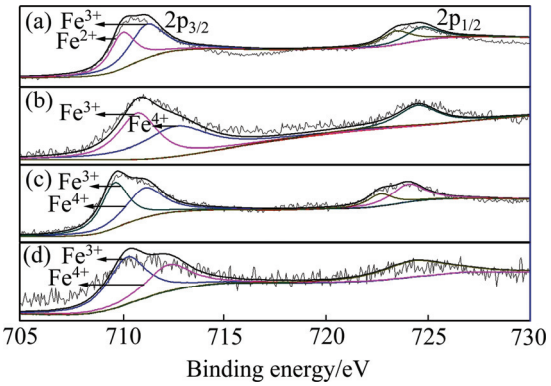

图 5　样品的 Fe 2p 的 XPS 谱

Fig. 5　Fe 2p XPS spectra of samples: (a) $LaFeO_3$; (b) $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$; (c) $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$; (d) $LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$

图 6 所示为样品中 O 1s 的 XPS 谱。4 个样品中的氧均以晶格氧和吸附氧存在。晶格氧的结合能为 528.90~529.89 eV，吸附氧的结合能为 531.35~532.28 eV。样品吸附氧与晶格氧的比值分别为 0.46、1.58、1.28 和 0.94，这说明掺杂之后样品的吸附氧与晶格氧的比值明显增大，吸附氧含量增加，有助于提高样品的吸收率[25]。

2.6　样品的光谱分析

图 7 给出了样品的光谱吸收率。$LaFeO_3$ 的吸收率在 200~500 nm 波段大致稳定，在波长大于 500 nm 的波段大幅下降，吸收边约为 600 nm。根据 ARIMA 等[26]的分析结果，$LaFeO_3$ 的本征吸收边为 590 nm，比较于该实验数据，本实验的结果与其较为一致。由图 7 可以看出，分别掺杂了 Mg、Ni 元素以及 Mg、Ni 共掺杂的铁酸镧样品在 200~2000 nm 波段范围内吸收率均稳定在 0.95 左右，远高于未掺杂 $LaFeO_3$ 的。这表明通过掺杂 Mg^{2+}、Ni^{2+}显著提高了 $LaFeO_3$ 的吸收率，其中 Mg^{2+}–Ni^{2+}共掺杂的铁酸镧吸收率最高；同时，掺杂后各试样的吸收边红移至波长为 2000 nm 的

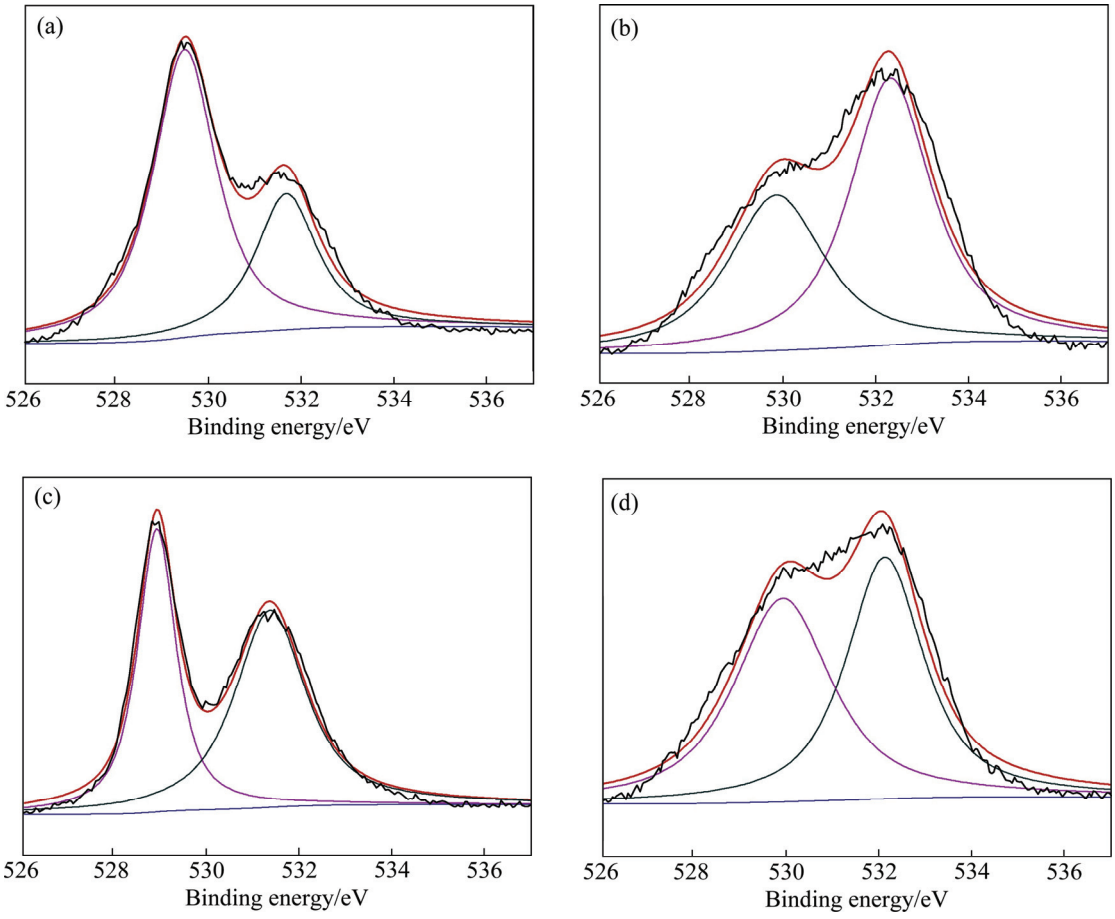

图 6　样品的 O 1s 的 XPS 谱

Fig. 6　O 1s XPS spectra of samples: (a) $LaFeO_3$; (b) $LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$; (c) $LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$; (d) $LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$

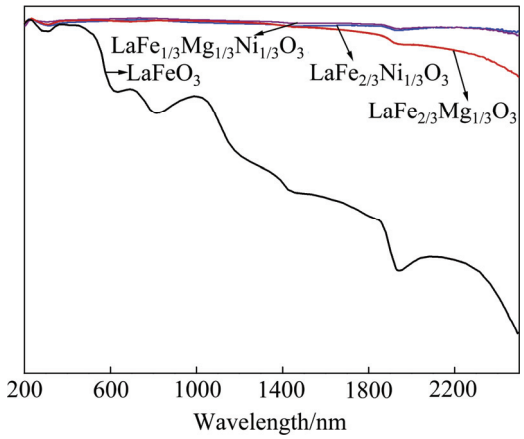

图 7 样品的光谱吸收曲线

Fig. 7 Spectral absorption curves of samples

光谱区域。出现此现象的原因是掺杂使 $LaFeO_3$ 价带中氧空位浓度增加，带内吸收增强，在一定程度上提高了吸收率[27−28]。

2.7 红外发射率测试

表 2 给出了 $LaFeO_3$、$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 的红外发射率。较之 $LaFeO_3$，$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 在 0.2~2 μm 近红外波段的发射率发生了显著提高。由基尔霍夫热辐射定律及综上所述可知，$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$、$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$、$LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 近红外发射率的提高主要归因于掺杂引起的 $Fe^{3+}\leftrightarrow Fe^{4+}$ 小极化子吸收机制。这表明掺杂的 $LaFeO_3$ 具有优异的近红外辐射性能，能够强化高温过程的辐射传热能力，尤其以 $LaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mg_{1/3}O_3$ 在 0.2~2 μm 范围内吸收率与发射率最高，因此 $LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 有望成为一种新颖的红外辐射节能材料，在高温热工装备节能领域发挥作用。

表 2 样品的红外发射率

Table 2 Infrared emissivity of sample

Spectral region/μm	Infrared emissivity, ε			
	$LaFeO_3$	$LaFe_{2/3}Mg_{1/3}O_3$	$LaFe_{2/3}Ni_{1/3}O_3$	$LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$
0.2–2	0.446	0.948	0.953	0.959

3 结论

1) 采用溶胶−凝胶法(柠檬酸络合法)在 1300 ℃制备出单一钙钛矿型复合氧化物 $LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$。引入掺杂元素之后，其粒径逐渐增大。

2) Mg^{2+}、Ni^{2+}通过掺杂进入了 $LaFeO_3$ 晶格内，在一定程度上会破坏 $LaFeO_3$ 晶格的对称性，产生晶格畸变，从而增强了晶格的振动活性，改变了分子振动与转动能级状态，从而促进了晶格的振动吸收；由于不同价态取代使得部分 Fe^{3+}生成 Fe^{4+}，有氧空位产生。晶格振动吸收与氧空位均有利于提升对应波段的红外辐射率。

3) 引入杂质元素之后，$LaFeO_3$ 复合氧化物的吸收率与发射率均远高于未掺杂铁酸镧的，其中 $LaFe_{1/3}Mg_{1/3}Ni_{1/3}O_3$ 在 0.2~2 μm 范围内具有最高吸收率与发射率。

REFERENCES

[1] 武晓燕, 于宏兵, 耿丽娟. 红外辐射陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(2): 280−282.
WU Xiao-yan, YU Hong-bing, GENG Li-juan. Study application and present development of infrared radiation ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(2): 280−282.

[2] 李 永, 李江涛, 杨 筠, 林志明. 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. 锦州: 中国学术期刊(光盘版)电子杂质社, 2011: 4.
LI Yong, LI Jiang-tao, YANG Yun, LIN Zhi-ming. Combustion synthesis of Al-doped SiC powder of high emissivity materials and its application in infrared radiation coating[C]// The 13th National Seminar on Infrared Heating and Infrared Medical Development Set of Papers and Abstracts. Jinzhou: Chinese Journal of Academic Journals (CD-ROM), 2011: 4.

[3] 李 伶, 张文苑, 隋学叶, 杨 杰, 王开宇, 周长灵. 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 Ling, ZHANG Wen-yuan, SUI Xue-ye, YANG Jie, WANG Kai-yu, ZHOU Chang-ling. Preparation and characterization of high temperature resistant and high emissivity multi-component coating for ceramic insulation tile[J]. Advanced Ceramics, 2016, 37(2): 131−137.

[4] LIU H, LIU Z, OUYANG J, WANG Y. Influences of lattice vibration and electron transition on thermal emissivity of Nd^{3+} doped $LaMgAl_{11}O_{19}$ hexaaluminates for metallic thermal protection system[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101, 161903.

[5] LU L, FAN X, ZHANG J, HU X, LI G, ZHANG Z. Evolution of structure and infrared radiation properties for ferrite-based amorphous coating[J]. Applied Surface Science, 2014, 316:

82−87.

[6] WU X, YU H, DONG H. Enhanced infrared radiation properties of $CoFe_2O_4$ by doping with Y^{3+} via sol-gel auto-combustion[J]. Ceramics International, 2014, 40: 12883−12889.

[7] 谭伟民, 郁　飞, 倪维良, 潘云飞, 李文凯, 刘志远, 付　敏. 红外低发射率涂层的制备及表征[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(9): 26−34.
TAN Wei-min, YU Fei, NI Wei-liang, PAN Yun-fei, LI Wen-kai, LIU Zhi-yuan, FU Min. Preparation and characterization of coating with low infrared emissivity[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2015, 36(9): 26−34.

[8] 左凤娟, 成来飞, 张立同. ZrB_2-SiC 多层陶瓷的抗氧化性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1174−1178.
ZUO Feng-juan, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong. Oxidation resistance of ZrB_2-SiC multilayer ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(8): 1174−1178.

[9] JACOB K T, RANJANI R. Thermodynamic properties of $LaFeO_{3-\delta}$ and $LaFe_{12}O_{19}$[J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 559−566.

[10] LIU L M, SUN K N, LI X K, ZHANG M, LIU Y B, ZHANG N Q, ZHOU X L. A novel doped CeO_2-$LaFeO_3$ composite oxide as both anode and cathode for solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 12574−12579.

[11] MUKGOPADHYAY K, MAHAPATRA A S, CHAKRABARTI P K. Multiferroic behavior, enhanced magnetization and exchange bias effect of Zn substituted nanocrystalline $LaFeO_3$ ($La_{(1-x)}Zn_xFeO_3$, x=0.10, and 0.30)[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 329: 133−141.

[12] SONG P, WANG Q, ZHANG Z, YANG Z X. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic $LaFeO_3$ hollow fibers templated from cotton[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 147: 248−254.

[13] REN Y Y, KÜNGAS R, GORTE R J, DENG C S. The effect of A-site cation (Ln=La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites[J]. Solid State Ionics, 2012, 212: 47−54.

[14] CHEN C, XU K, CUI Y, WANG C. Polaronic relaxation in $LaFeO_3$[J]. Materials Letters, 2012, 89: 153−155.

[15] 陈永红, 魏亦军, 刘杏芹, 孟广耀. $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ 系阴极材料的 GNP 法合成及电性能研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(5): 673−678.
CHEN Yong-hong, WEI Yi-jun, LIU Xing-qin, MENG Guang-yao. Synthesis and characterization of $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ for cathodes by GNP method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(5): 673−678.

[16] CHANDRASEKHAR K D, MALLESH S, MURTHY J K, DAS A K, VENIMADHAV A. Role of defects and oxygen vacancies on dielectric and magnetic properties of Pb^{2+} ion doped $LaFeO_3$ polycrystalline ceramics[J]. Physica B, 2014, 448: 304−311.

[17] YE J K, BU C H, HAN Z, WANG F, LI X W, CHEN Y X, LI J T. Flame-spraying synthesis and infrared emission property of Ca^{2+}/Cr^{3+} doped $LaAlO_3$ microspheres[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 3111−3118.

[18] WANG S. Effects of Fe on crystallization and properties of a new high infrared radiance glass-ceramics[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 4816−4820.

[19] ROMERO M, GÓMEZ R W, MARQUINA V, PÉREZ-MAZARIEGO J L, ESCAMILLA R. Synthesis by molten salt method of the $AFeO_3$ system (A=La, Gd) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization[J]. Physica B, 2014, 443: 90−94.

[20] SAHA R, SHIREEN A, SHIRODKAR S N, WAGHMARE U V, SUNDARESAN A, RAO C N R. Multiferroic and magnetoelectric nature of $GaFeO_3$, $AlFeO_3$ and related oxides[J]. Solid State Communications, 2012, 152: 1964−1968.

[21] KE Q, LOU X, WANG Y, WANG J. Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.98}Mg_{0.02}O_3$ ferroelectric thin films[J]. Physical Review B, 2010, 82: 024102.

[22] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, NAGARAJAN V, OGALE S B, LIU B, VIEHLAND D, VAITHYANATHAN V, SCHLOM D G, WAGHMARB U V, SPALDIN N A, RABE K M, WUTTIG M, RAMESH R. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003, 299(5613): 1719−1722.

[23] YOON K J, ZINK P A, GOPALAN S, PAL U B, PEDERSONB L R. Defect chemistry and electrical properties of $(La_{0.8}Ca_{0.2})_{0.95}FeO_{3-\delta}$[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156: B795−B800.

[24] ZINK P A, YOON K J, PAL U B, GOPALAN S. Analysis of the electronic and ionic conductivity of calcium-doped lanthanum ferrite[J]. Electrochemical & Solid State Letters, 2009, 12: B141−B143.

[25] HUANG J P, FAN C L, SONG G P, LI Y B, HE X D, ZHANG X J, SUN Y, DU S Y, ZHAO Y J. Enhanced infrared emissivity of CeO_2 coating by La doping[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 605−609.

[26] ARIMA T, TOKURA Y, TORRANCE J B. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides[J]. Physical Review B, 1993, 48, 17006.

[27] VIDAL K, RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ L M, ORTEGA-SAN-MARTÍN L, DÍEZ-LINAZA E, NÓM L, ROJO T, LARESGOITI A, ARRIORTUAET M I. Isolating the effect of doping in the structure and conductivity of $(Ln_{1-x}M_x)FeO_{3-\delta}$ perovskites[J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 1310−1316.

[28] CHEN X, LIU L, PETER Y Y, MAO S S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331: 746−750.

Preparation and infrared radiation properties of $LaFeO_3$ composite oxides

LIU Qing-sheng, YOU Zheng, GUO Hui, ZENG Shao-jun

(College of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: A perovskite $LaFe_{1-x-y}Mg_xNi_yO_3$ compound was prepared by the sol-gel method and characterized by TG−DTA, XRD, SEM, and XPS. The result shows that the infrared emissivity of the doped samples in the range of 0.2–2 μm is greatly improved than that of the undoped $LaFeO_3$ sample. The increase of infrared emissivity of samples can be mainly attributed to the substitution of the doped ion with Fe^{3+} in the $LaFeO_3$ lattice. In order to keep the balance of electrovalent compound, the substitution of the ion doping with Fe^{3+} introduces the energy level of Fe^{4+} impurity and generates oxygen vacancies, thus increasing the impurity and oxygen vacancy absorption. The lattice distortion caused by doping strengthens the lattice vibration absorption. Furthermore, the polaron hopping of electrons between Fe^{3+} and Fe^{4+} also significantly strengthens the absorption properties within the infrared radiative properties of doped lanthanum ferrite.

Key words: perovskite; lanthanum ferrite; doping; absorptivity; infrared emissivity

---

Foundation item: Projects(51264011, 51564019) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-04-15; **Accepted date:** 2016-08-28

Corresponding author: LIU Qing-sheng; Tel: +86-15970132969; E-mail: lqs_01259@126.com

(编辑　龙怀中)