

文章编号: 1004 - 0609(2005)08 - 1267 - 05

纳米晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的溶胶-凝胶法合成及表征^①

尹荔松^{1, 2}, 樊志良¹, 王 达¹, 张进修²

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410075;

2. 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了纳米晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 运用场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射分析仪(XRD)和红外光谱分析仪(FTIR)等手段对掺杂样品的微结构、形貌等进行了分析。结果表明: 当掺杂浓度 x 为 0~0.5 时, 所制备的粉体为单一钙钛矿相; 不同的掺杂浓度和热处理温度会使样品的晶格参数发生显著变化; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米晶粒子尺寸为 10~80 nm; 掺杂浓度和热处理条件对样品粒子尺寸产生很大的影响, 在相同的热处理条件下, 掺杂浓度高的样品晶粒尺寸较小, 且掺杂浓度的增大会引起晶粒特征红外振动的红移和宽化现象。

关键词: 纳米晶; 溶胶-凝胶; 钙钛矿; 晶格参数

中图分类号: O 614.33

文献标识码: A

Preparation and characteristics of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ derived by sol-gel process

YIN Li-song^{1, 2}, FAN Zhi-liang¹, WANG Da¹, ZHANG Jin-xiu²

(1. School of Physics Science and Technology,

Central South University, Changsha 410075, China;

2. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and

Technology, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powders were prepared by sol-gel process. The structure and particle-size of the powders were controlled by adjusting the annealing temperature. The morphologies and microstructures of the powders were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffractometry(XRD) and Fourier-transformed infrared spectroscopy(FTIR). The results show that $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ is single perovskite structure if doped concentration x is 0~0.5. The crystal lattice parameters of the sample are changed obviously with the change of doped concentration and annealing temperature. The particle-size of the powders is 10~80 nm and influenced greatly by the doped concentration. At the same annealing temperature, the higher doped concentration is, the smaller particle-size of the powders is. The concentration increase of doped ion will make the characteristic infrared absorb peaks to shift to higher wavenumber and broader frequencies.

Key words: nanocrystalline; sol-gel; perovskite; crystal lattice parameters

作为一种典型的钙钛矿结构多晶材料, LaMnO_3 由于具有特殊的光、电、磁及催化等性能使得它在很多方面有着重要的应用前景^[1]。由于其

巨磁电阻(GMR)效应^[2, 3]以及良好的催化效果, 掺杂稀土锰基氧化物尤其是掺 Sr 的锰氧化物近年来已引起材料界和物理界的关注^[4]。

① 基金项目: 广东省重大项目纳米专项资助项目(2001A1070202)

收稿日期: 2004-12-26; 修订日期: 2005-05-16

作者简介: 尹荔松(1971-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 樊志良; 电话: 0731-2655509; E-mail: fanzhiliang2008@sina.com.cn

无论是以陶瓷或薄膜的形式作为制冷材料、磁性材料、传感器等，还是以粉体形式作为催化剂等，首先都要求制备出超细、形状均匀、无团聚态且尺寸分布很窄的掺杂 LaMnO_3 粉体。传统的固相反应法所制得的粉体不仅晶体尺寸大、纯度低、均匀性差，且能耗高、理论密度低。近年来，人们采用喷雾冷冻法^[5]、化学共沉淀法^[6, 7]、溶胶-凝胶法^[8, 9]以及爆炸法^[10]等来制备掺杂的、均匀性好的纳米粉晶。溶胶-凝胶制备纳米晶因具有成分均匀，反应过程简单，烧结温度低等优势而倍受人们关注^[11, 12]。本文作者采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 LaMnO_3 纳米晶，通过调节热处理温度来实现对晶粒大小和结构的调控，并对其结构和形貌等进行了表征。

1 实验

1.1 样品的制备过程

化学试剂为： La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、浓 HNO_3 。

样品制备步骤如下：称取一定剂量的 La_2O_3 溶于适量 HNO_3 得无色透明溶液，称取 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$

$4\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水成无色透明溶液，称取二价掺杂物的醋酸盐 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 H_2O 形成无色透明溶液。将上述 3 种溶液混合，再往混合液中加入一定剂量的 EDTA 做络合胶溶剂，磁力搅拌 6 h，保持反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后将混合液蒸干，得到黑色疏松粉料，再将粉料置于马弗炉中以不同温度烧结，得到纳米晶 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 粉体。

1.2 分析测试

应用日本理学 D/max-III A 型 X 射线仪对样品的晶型和粒径进行了表征，Cu 靶，工作电压和电流分别为 35 kV 和 25 mA，扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。应用日本株式会社产的 JSM-6330F 场发射扫描电镜对样品形貌和粒径大小进行了表征。红外吸收光谱采用德国 Bruker 公司的 EQUINX-55 型红外光谱仪，KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 纳米晶形貌和微结构分析

图 1 所示为纳米粉晶的场发射扫描电镜照片。

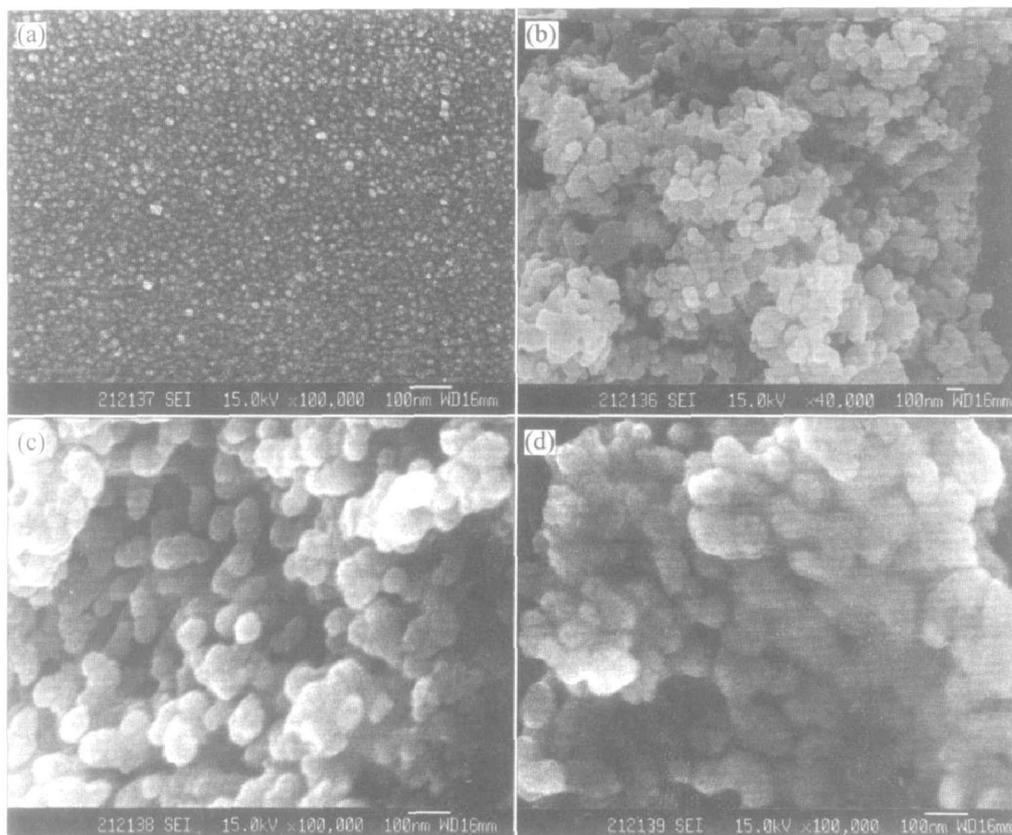


图 1 样品的场发射扫描电镜照片

Fig 1 FESEM images of samples under different conditions
 (a) $-\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; (b) $-\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h;
 (c) $-\text{LaMnO}_3$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h; (d) $-\text{LaMnO}_3$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

图 1(a) 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 粉晶 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的电镜照片。从图 1(a) 可以看出, 样品的粒子尺度大约为 $10\sim 20\text{ nm}$ 。图 1(b) 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 粉晶 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的电镜照片。从图 1(b) 可以看出, 退火温度升高后, 样品的粒子迅速长大, 粒子尺度大约为 $80\sim 100\text{ nm}$ 。图 1(c) 所示为 LaMnO_3 粉晶经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的电镜照片, 其粒子尺度大约为 $30\sim 70\text{ nm}$ 。图 1(d) 所示为 LaMnO_3 经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的电镜照片, 其粒子大小约为 $50\sim 90\text{ nm}$ 。从图中可看出, 在相同退火条件下, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的粒子尺寸小于 LaMnO_3 的粒子尺寸。这是由于 Sr^{2+} 的掺杂导致 LaMnO_3 粉晶的生长速度降低所致。

2.2 粉晶 X 射线衍射分析及结构表征

图 2(a) 所示为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 粉晶经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 样品的 X 射线衍射谱。由图 2(a) 可以看出, 经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后, 样品的钙钛矿特征峰非常尖锐, 样品为单一的钙钛矿相, 无其它杂相的存

在。当 $x \leq 0.2$ 时, 最强的特征峰有分裂现象, 所有的特征峰都尖锐而且强度高, 样品经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后已经完全晶化; 当 $x \leq 0.5$ 时, 掺杂 Sr^{2+} 到 LaMnO_3 粉晶中没有改变样品的钙钛矿结构。依据 X 射线衍射的数据, 扣除仪器宽化效应, 由谢乐公式 $D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$ 可求出粒子平均晶粒尺寸, 其中 D 为平均晶粒尺寸, K 是常数, λ 为 X 射线波长, β 为半高峰宽(弧度), θ 为布拉格角。由谢乐公式计算得到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 粉晶的平均粒径为 19.31 nm 。

表 1 所列为样品的晶胞参数。在表中, a 、 b 、 c 是晶体的点阵参数, V 是单个晶胞体积, ρ 是晶体的理论密度, D 是由谢乐公式计算出的晶粒尺寸。由表 1 可知, 晶格参数随掺杂浓度增加而发生变化, 其中 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 C 轴变化较为反常, 除 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 外, 随掺杂浓度增加, C 轴增大。在所有样品中, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的体积最小, 这也是 C 轴收缩的直接结果。同时可以发现, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶粒子尺寸也最小, 同时其 c/a 也最小。晶

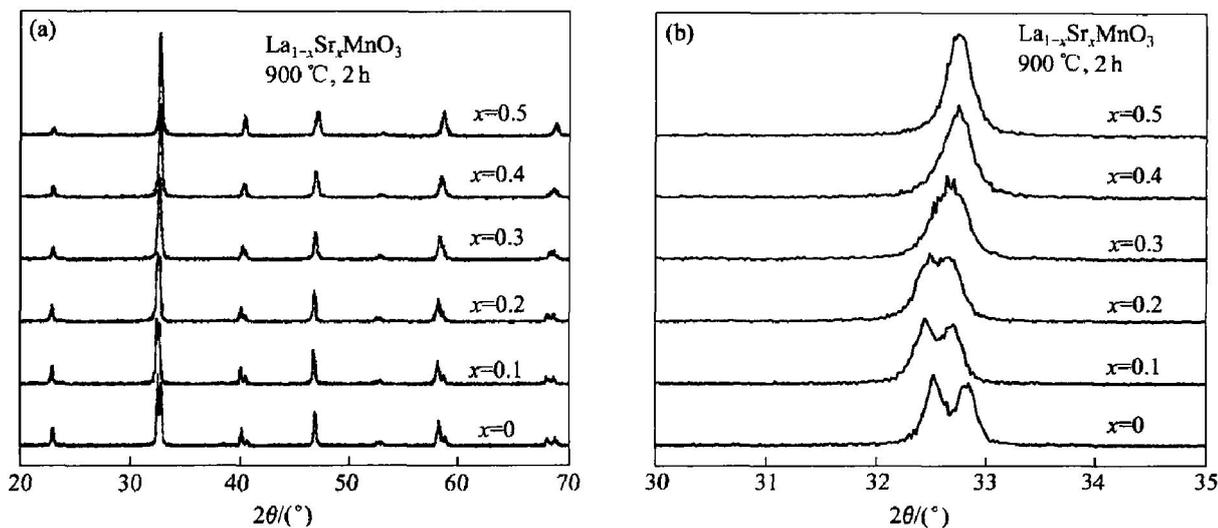


图 2 不同掺杂浓度的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with different doped concentration

(a) —XRD patterns; (b) —Main peaks of XRD patterns

表 1 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的晶格参数

Table 1 Crystal lattice parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at $900\text{ }^\circ\text{C}$

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	$\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	D/nm	c/a	c/b
0	0.5463	0.5512	0.7624	0.2296	6.9959	38.63	1.3956	1.3832
0.1	0.5463	0.5515	0.7634	0.2300	6.8355	58.08	1.3974	1.3842
0.2	0.5476	0.5512	0.7652	0.2310	6.6585	43.55	1.3974	1.3882
0.3	0.5476	0.5480	0.7620	0.2287	6.5765	19.31	1.3915	1.3905
0.4	0.5466	0.5480	0.7679	0.2300	6.3908	34.85	1.4049	1.4013
0.5	0.5466	0.5462	0.7734	0.2309	6.2189	34.85	1.4149	1.4160

体理论密度 ρ 随掺杂浓度增大而减小, c/b 变化趋势是随掺杂量增多而增大。掺杂 LaMnO_3 体系中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键落在 C 轴方向, 所以 C 轴的收缩直接导致 $\text{Mn}-\text{O}$ 键缩短, 从而使其磁性发生变化。

图 2(b) 所示为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品 X 射线衍射谱。由图 2(b) 可看出, $x = 0.1$ 和 0.2 的样品与 LaMnO_3 特征峰一样, 均存在主峰分裂现象。 $x = 0, 0.1, 0.2$ 的样品随掺杂浓度增大, 特征峰的 2θ 移向低角度值。随 x 值增大, 峰的分裂越不明显, 当 $x = 0.2$ 时, 两峰分裂已不太明显, 重叠较多; 当 $x = 0.3$ 时, 主峰分裂消失, 同时主峰强度增强, 衍射角向高角度方向移动。这表明低掺杂时样品结构改变较小, 与 LaMnO_3 相近, 掺杂含量高时, 因 Sr 离子半径较大, 引起晶格参数变化, 从而引起晶体结构的改变。

研究同时发现^[13]: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品随热处理温度的提高 ($> 900\text{ }^\circ\text{C}$), 样品的衍射峰变得更加窄而尖锐, 对称性更加好, 样品晶粒进一步长大, 且晶化完全。同时, x 为 $0.3\sim 0.5$ 的样品随掺杂量的增大, 特征峰移向高温, 衍射强度增强。从主峰变化情况来看, 发现 x 为 $0.1\sim 0.2$ 的样品主峰分裂更加明显。

2.3 不同掺杂量纳米晶的 IR 谱

图 3 所示为不同掺杂浓度 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的红外光谱图和特征峰。由图 3 可以看出, 曲线上只有波数在 610 cm^{-1} 附近的振动模式, 对应于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的振动。掺杂量不同会引起特征峰的移动^[14], 当 $x = 0.3$ 时, 特征振动峰发生了较大的偏移, 即移向高波数, 发生红移。在掺杂较少时, 特征吸收峰尖锐, 随掺杂量的增大, 特征吸收峰发生宽化弱化现象, 杂质离子的引入使 LaMnO_3 晶体的晶格有序排列产生较大的畸化作用, 晶格畸变产生的晶格张力导致 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的松懈, 从而特征峰出现宽化和弱化。

3 结论

用溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米晶粉。当掺杂浓度 x 为 $0\sim 0.5$ 时所制备的粉体为单一钙钛矿相, 不同掺杂浓度和热处理温度会使样品的晶格参数发生显著变化。应用溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米晶粒子尺寸为 $10\sim 80\text{ nm}$ 。在相同热处理条件下, 掺杂浓度高的样品粒子尺寸要小, 掺杂浓度增大会引起特征红外振动的红移和宽化现象。

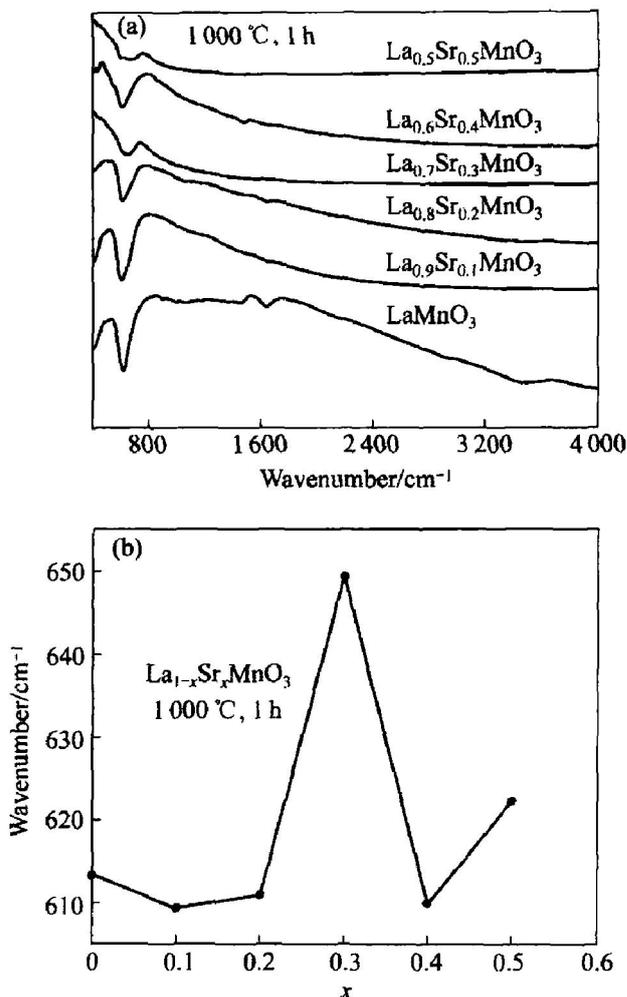


图 3 不同掺杂浓度 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with different doped concentration

(a) —IR spectra; (b) —Charge curve of main peaks

REFERENCES

[1] 蒙衍强, 唐献兰, 赵临远. 稀土钙钛矿型复合氧化物在汽车尾气净化中的应用[J]. 广西化工, 1999, 28(4): 64-67.
MENG Yan-qiang, TANG Xian-lan, ZHAO Lin-yuan. Application of composite oxide of rare earth and perovskite in automotive exhaust purification [J]. Guangxi Chemical Industry, 1999, 28(4): 64-67.

[2] 彭振生. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ 的巨磁熵效应[J]. 稀有金属, 2004, 28(2): 322-325.
PENG Zhen-sheng. Colossal magnetic entropy effect of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(2): 322-325.

[3] Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, et al. A structural phase transition induced by an external magnetic field[J]. Nature, 1995, 373(6513): 407-409.

[4] Guo Z B, Du Y W, Han B S. Variation of electrical and magnetic properties in $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ per-

- ovskites[J]. *Solid State Communications*, 1999, 112: 415 - 418.
- [5] Guido S, Fancesco G, Giancarlo B. Methane combustion on Mg-doped LaMnO_3 perovskite catalysts [J]. *Applied Catalysis B*, 1999, 20: 277 - 288.
- [6] Mori M, Nigel M, Sammes, et al. Fabrication processing condition for dense sintered $\text{La}_{0.6}\text{AE}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE = Ca and Sr) [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 86: 395 - 400.
- [7] 刘源, 秦永宁, 韩森. 纳米晶 LaMnO_3 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的合成及其催化氧化性能[J]. *催化学报*, 1998, 19(2): 193 - 176.
LIU Yuan, QING Yong-ning, HAN Sen. Synthesis and catalytic performance of nanometer perovskites LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, 19(2): 193 - 176.
- [8] 翁端, 丁红梅, 徐鲁华, 等. 锶和铈对 $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ 稀土纳米钙钛矿材料性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2001, 19(4): 338 - 342.
WENG Duan, DING Hong-mei, XU Lu-hua, et al. Effect of strontium and cerium on performances of nanometer $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ rare earth perovskite [J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2001, 19(4): 338 - 342.
- [9] 王宇行, 王克勤, 曹烈兆. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的低温比热[J]. *低温物理学报*, 1998, 20(1): 45 - 50.
WANG Yu-xing, WANG Ke-qing, CAO Lie-zhao. Low temperature specific heat of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 1998, 20(1): 45 - 50.
- [10] 赵静, 颜其洁. 钙钛矿型复合氧化物 LaMnO_3 的快速制备与表征[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(1): 48 - 51.
ZHAO Jing, YAN Qijie. Combustion synthesis and characterization of perovskite oxide LaMnO_3 [J]. *Journal of Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(1): 48 - 51.
- [11] 丁星兆, 何怡贞, 董远达. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用[J]. *材料科学与工程*, 1994, 12(2): 1 - 8.
DING Xing-zhao, HE Yizhen, DONG Yuan-da. Application of sol-gel technique in material science [J]. *Materials Science & Engineering*, 1994, 12(2): 1 - 8.
- [12] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 的胶凝过程机理研究[J]. *功能材料*, 1999, 30(4): 407 - 409.
YIN Lisong, ZHOU Qifafa, TANG Xin-gui, et al. The mechanism of nanocrystalline TiO_2 derived by sol-gel process [J]. *Journal of Function Materials*, 1999, 30(4): 407 - 409.
- [13] 尹荔松. 掺杂 LaMnO_3 的制备及其磁性和热性研究[D]. 广州: 中山大学, 2003.
YIN Lisong. Studying of Preparation, Magnetic Properties and Thermal Properties of Doped LaMnO_3 System [D]. Guangzhou: Zhongshan University, 2003.
- [14] 郑起, 詹瑛瑛, 魏可镁, 等. 钙钛矿型($\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}$)- MnO_3 和 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$) O_3 的 XRD 和 IR 光谱研究[J]. *结构化学*, 1998, 17(6): 444 - 448.
ZHENG Qi, ZHAN Ying-ying, WEI Ke-mei, et al. XRD and IR investigation of the perovskite-type oxides ($\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}$) MnO_3 and ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$) O_3 [J]. *Chinese J Struct Chem*, 1998, 17(6): 444 - 448.

(编辑 李艳红)