

# pH 值对溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 的影响

乔 梁, 徐天添, 郑精武, 蔡 伟, 姜力强

(浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

**摘 要:** 利用溶胶-凝胶法制备亚锰酸盐化合物  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ , 通过 XRD 和 SEM 研究不同 pH 值对合成粉体相组成和微观形貌的影响。结果发现: 在 pH 值为 0.5 的酸性环境和 pH 为 8.0 的弱碱性环境中, 均可以获得具有钙钛矿结构且尺寸均匀的  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  粉体。在 pH 值为 0.5 的酸性环境中, 有利于形成二维层状结构的凝胶, 而在 pH 为 8.0 的弱碱性环境中, 有利于形成三维空间网络结构的凝胶, 金属离子可以有效地分散于这两种凝胶中, 避免了后期热处理过程中化学组分的偏差及团聚的生成。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; pH 值; 亚锰酸盐

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2010)02-0343-04

具有钙钛矿结构的亚锰酸盐材料由于具有较大的磁热效应, 且居里温度接近室温, 被认为是有潜力的磁制冷材料<sup>[1,2]</sup>。与 Gd 及其它合金磁制冷材料相比, 钙钛矿结构的亚锰酸盐更易制备, 原料和制造成本更低, 并且具有较好的化学稳定性及高的电阻, 这些优异的性能使得它在磁制冷技术中更具优势<sup>[3-5]</sup>。

目前, 制备亚锰酸盐化合物的一种常用方法是采用溶胶-凝胶法工艺, 其合成温度低、制备出的产品纯度高、颗粒细小均匀(可以达到纳米尺度)、更易于后期加工<sup>[6,7]</sup>。国内外许多研究者对其制备工艺进行了研究<sup>[2,8-11]</sup>, 其中, pH 值对其溶胶-凝胶过程影响很大, 然而, 到目前为止, 有关 pH 值的影响尚不明确。本实验采用乙二醇来调整溶胶-凝胶工艺过程中的 pH 值, 来研究不同 pH 值时 sol-gel 中的反应机制, 并分析其对最终亚锰酸盐化合物合成及微结构的影响。

## 1 实 验

以最终合成 0.1 mol 的  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  为标准, 将氧化镧(上海国药, 纯度 99.95%)、碳酸锶(上海振欣, 分析纯)按标准化学配比溶于硝酸中, 然后加入硝酸锰溶液(原上海试剂二厂)。在快速搅拌该硝酸盐混合溶液的同时加入柠檬酸。柠檬酸添加的摩尔数与硝酸根摩尔数之比为 1.2:1。搅拌并添加乙二醇调整至不同的 pH 值, 水浴恒温 70 °C 搅拌 5 h 以生成溶胶。将获得的溶胶于 90 °C 陈化 48 h, 以形成凝胶。将生成的凝胶在马弗炉中加热至 200 °C 使其发生燃烧现

象, 经粉碎后在 800 °C 进行热处理合成所需的亚锰酸盐粉体。

用 ThermoARL X'TRA X 射线衍射仪对合成样品的物相进行检测, 确定其相组成。采用 Hitachi S-4700 场发射扫描电子显微镜对合成过程中的样品进行扫描, 观察其微观形貌及粉体颗粒尺寸。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胶-凝胶化过程

实验中发现不同 pH 值情况下各阶段的溶胶-凝胶过程发生的现象并不相同。当 pH=0.5 时, 70 °C 水浴后形成淡黄色溶胶, 90 °C 陈化 48 h 后变得粘稠, 逐渐形成深黄色凝胶, 凝胶脱水加热到 200 °C 后发生自燃烧现象, 自燃烧后为黑色蓬松层状块体; 当 pH 值升高到 2.7 时, 经 70 °C 水浴不能形成均匀的溶胶, 而出现带黄色的乳白色浑浊液, 静置后分层, 说明这一阶段有少许沉淀产生, 90 °C 陈化 48 h 后由于部分水脱除粘稠度稍有增加, 但颜色不均匀, 表明在该 pH 值附近生成的凝胶不均匀, 将凝胶中的有机物烧掉之后, 为棕黑色疏松层状和蜂窝状块体; pH 值继续升高到 5.8 时, 水浴和陈化后的现象与 pH=2.7 相似, 有机物燃烧之后为棕黑色蜂窝状块体; 当 pH 值继续升高到 8.0 附近时, 经 70 °C 水浴后为橙色溶胶, 90 °C 陈化 48 h 后形成棕褐色凝胶, 凝胶加热到 200 °C 经燃烧后为棕黑色细小蜂窝状块体。从以上过程可以看出, 当 pH 值在 0.5 和 8.0 时, 都可以形成稳定的溶胶和凝胶。而当 pH 介于 2 与 7

收稿日期: 2009-03-27

作者简介: 乔 梁, 男, 1976 年生, 博士, 副研究员, 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014; 通讯作者: 姜力强, 教授, 电话: 0571-88320142, E-mail: jiliqi@zjut.edu.cn

之间时，体系中会出现稍带黄色的乳白色沉淀。凝胶在加热到 200 °C 发生燃烧后，对 pH 为 0.5 的样品来说，表现为黑色疏松的层状块体，容易研磨粉碎；对 pH 值为 8.0 的样品，块体呈棕黑色，稍显致密，为细小蜂窝状。而当 pH 介于两者之间时，随着 pH 值的增加，块体逐渐从层状向蜂窝状转变。

### 2.2 XRD 分析

图 1 为不同 pH 值情况下经 800 °C 热处理合成粉体的 XRD 图谱。可以看出，当 pH 值为 0.5 和 8.0 时，获得的样品为单一的  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  钙钛矿结构，而当 pH 值为 2.7 时，样品中除了检测到钙钛矿结构外，还有一些杂质相的衍射峰（氢氧化镧与氧化镧），这说明，当 pH 在 2.7 时，由于部分沉淀的形成，使得生成物的化学组成偏离了亚锰酸盐的化学配比，出现了杂质相。

### 2.3 SEM 分析

图 2 为在不同 pH 值情况下合成粉体样品的微观形貌。由图 2a 可以看出，当 pH=0.5 时，合成的粉体比较均匀，平均粒度在 80 nm 左右。当 pH 值在 2.7 时，粉体大部分出现团聚，没有发生团聚的颗粒尺寸也在 100 nm 以上（图 2b）。当 pH 提高到 5.8 时，粉体的尺寸和团聚增大，颗粒边界模糊，呈块状（图 2c）。当 pH 继续增大到 8.0 时，合成的粉体颗粒分散重新变得良好，粒度分布较窄，结晶度较好，平均粒度在 80 nm 左右（图 2d）。这表明，随着溶胶-凝胶过程中 pH 值的变化，对最终合成的粉体形貌和尺寸都有重要影响，在 pH 为 0.5 的酸性环境和 pH 为 8.0 的弱碱性环境中，合成的粉体都具有较好的微观形貌和颗粒尺寸。而在 pH 值为 2.5~7 的弱酸性环境下，粉体会发生比较严重的团聚现象，颗粒尺寸也较大。

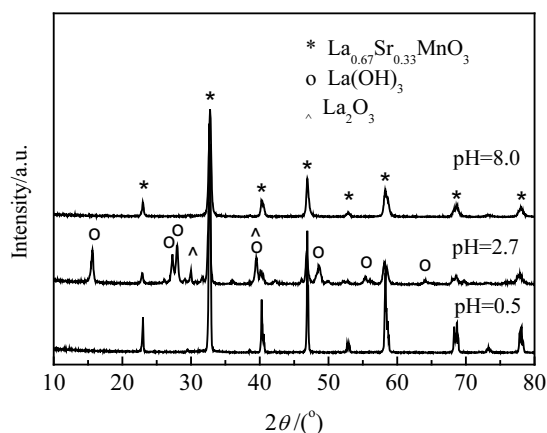


图1 不同pH值下经800 °C热处理所得样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples synthesized at 800 °C at different pH

图 3 是 1000 °C 热处理 6 h 的  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  样品的扫描电镜照片。与 800 °C 合成的粉体相比，1000 °C 合成的粉体晶粒已有明显增大，平均粒度达到 150 nm 以上，并且发育更加完整，边界清楚。这说明，合成温度的提高，对粉体的生长发育有着重要的促进作用，要获得较小尺寸的纳米亚锰酸盐粉体，合成的温度应控制在 800~1000 °C。

pH 值对亚锰酸盐粉体合成相组成和微观形貌的影响主要来源于其对溶胶-凝胶化过程的作用机制。柠檬酸是一种羟基多元酸，其离解反应为一个 3 级离解平衡过程，各级离解平衡常数分别为： $K_{a1}=7.4 \times 10^{-1}$ ， $K_{a2}=1.7 \times 10^{-5}$ ， $K_{a3}=4.0 \times 10^{-7}$ 。不同的 pH 值影响着柠檬酸的电离行为。柠檬酸含有 3 个羧基(-COOH)和 1 个羟基(-OH)，羧基离解后容易与不同的金属离子形成金属配合物，然后通过缩聚和桥接形成高分子三维网络结构<sup>[12]</sup>。在 pH 值为 0.5 的酸性溶液中，柠檬酸电离能力较弱，以  $(\text{H}_2\text{Cit})^-$  为主。电离的羧酸根离子与金属离子结合，而没有电离的羧基在酸性环境中与羟基发生酯化反应，由于柠檬酸分子中只有一个羟基，因此一个柠檬酸分子中的羧基只能与另一柠檬酸的羟基发生酯化反应，这样，在柠檬酸分子之间的连接容易形成二维的层状结构，与柠檬酸中另外羧基结合的金属离子则分散在该层状结构之间。如 2.1 所述，实验中发现 pH 值为 0.5 的体系中形成的凝胶自然烧后为蓬松的层状块体。

由于采用乙二胺进行 pH 值的调节，随着 pH 值的提高，乙二胺的加入量也逐渐增大，其作用越来越显著。柠檬酸中大量的羧基电离后一方面与金属离子进行络合，另一方面通过乙二胺的交联、桥接、螯合作用而逐渐形成三维网络结构，因此，凝胶也由层状结构逐渐向三维空间网状结构转变，关于乙二胺的加入对三维网络结构凝胶体系的具体作用机制将在另一篇论文中进行详细论述。当 pH 值介于 2 与 7 之间时，由于乙二胺添加量的不足，使得桥接和螯合作用并不显著，这样，在一定程度上影响了三维网络结构的稳定性以及金属离子在凝胶中的分散性，实验中发现，当 pH 值在 2.7 和 5.8 附近时，往往会出现沉淀。正是由于凝胶化过程中沉淀的形成及化学组分的偏离，导致最终合成的粉体发生比较严重的团聚现象。在 pH 值为 8.0 的弱碱性条件下，由乙二胺参与形成的以柠檬酸为主链的三维网络结构凝胶可以充分形成并稳定存在，因此，在该环境中，金属离子能够较好地分散在三维凝胶网络中，从而形成分散性较好和化学组成比较均匀的亚锰酸盐粉体。

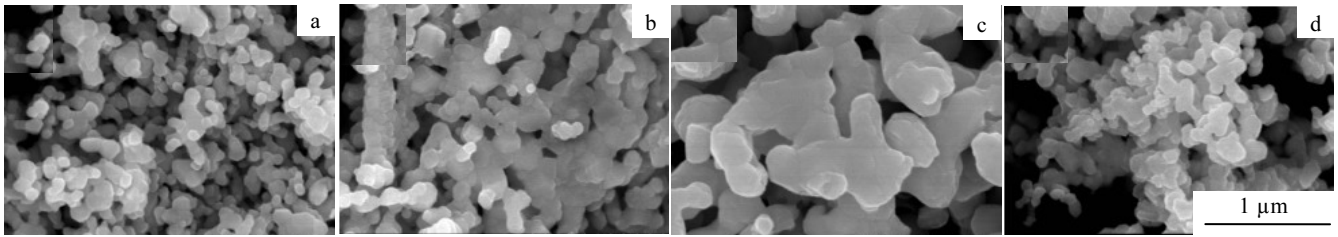


图 2 不同 pH 下经 800 °C 热处理所得样品的微观形貌

Fig.2 Microstructures of samples synthesized at 800 °C at different pH value: (a) pH=0.5, (b)pH=2.7, (c)pH=5.8, and (d)pH=8.0

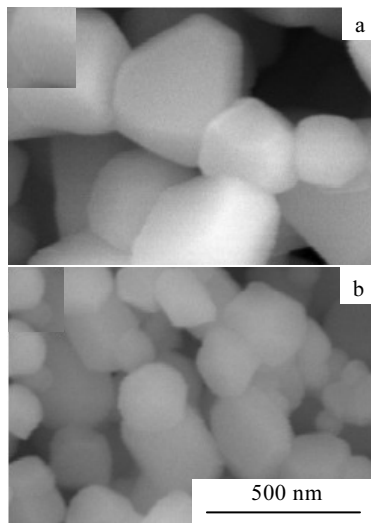


图 3 不同 pH 值下经 1000 °C 热处理所得样品的微观形貌

Fig.3 Microstructures of samples synthesized at 1000 °C under (a) pH=0.5 and (b) pH=8.0

### 3 结 论

1) pH 值对溶胶-凝胶法制备亚锰酸盐粉体有重要影响。在 pH 值为 0.5 的酸性环境和 pH 为 8.0 的弱碱性环境中, 获得的亚锰酸盐化合物具有单纯的钙钛矿结构, 粉体颗粒分散良好, 尺寸比较均匀。而在 pH 值为 2~7 的弱酸性环境时, 有沉淀出现, 不能形成均匀的溶胶和凝胶, 也难以获得单相钙钛矿结构的亚锰酸盐粉体, 并且粉体中有严重的团聚现象。

2) pH 值对合成粉体形貌的影响主要来自于对凝胶化过程的影响。在 pH 值为 0.5 的酸性环境中, 形成二维的层状凝胶结构, 而在 pH=8.0 的弱碱性环境中, 则形成三维的空间网状凝胶结构。这两种结构均有利于获得尺寸细小均匀、团聚较少的亚锰酸盐粉体。

### 参考文献 References

- [1] Russek S L, Zimm C. *Inter J of Refrigeration*[J], 2006, 29: 1366
- [2] Zheng Wenjun(郑文君), Wu Liyan(武丽艳), Peng Dingkun(彭定坤) et al. *J of Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2000, 16(2): 358
- [3] Yu B F, Gao Q, Zhang B et al. *Inter J of Refrigeration*[J], 2003, 26: 622
- [4] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu. *J of Mag and Mag Mater*[J], 2007, 308: 325
- [5] Zhong Xichun(钟喜春), Zeng Dechang(曾德长), Liu Zhengyi(刘正义) et al. *J of Mater Sci & Eng*(材料科学与工程学报)[J], 2003, 21(2): 302
- [6] Dixit A, Majumder S B, Dobal P S et al. *Thin Solid Films*[J], 2004(56): 284
- [7] Zhang Mingfu(张明福), He Xiaodong(赫晓东), Han Jiecai(韩杰才) et al. *J of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2000, 10(15): 879
- [8] Zhao Jiupeng(赵九蓬), Li Yao(李 珪), Qiang Liangsheng(强亮生) et al. *J of Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2004, 19(1): 75
- [9] Li Fenghua(李凤华), Wang Jue(王 珏); Liu Changsheng(刘常升) et al. *J of Northeastern Univ (Natural Science)*(东北大学学报)[J], 2003, 24(11): 1061
- [10] Shen Cai(沈 彩), Liu Qingfeng(刘庆峰), Liu Qian(刘 茜). *J of Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2004, 19(3): 681
- [11] Wei Qiutong(魏楸桐), Guo Ruisong(郭瑞松), Li Hailong(李海龙) et al. *Chinese J of Power Sour*(电源技术)[J], 2005, 29(5): 286
- [12] Ding Zishang(丁子上), Weng Wenjian(翁文剑), Yang Juan(杨 娟). *J of Chinese Ceram Soc*(硅酸盐学报)[J], 1995, 23(5): 571

## Effects of pH Value on Preparation of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ by Sol-Gel Process

Qiao Liang, Xu Tiantian, Zheng Jingwu, Cai Wei, Jiang Liqiang  
(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:**  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  was prepared at different pH values by sol-gel method. The phase composition of the as-received powder was measured using X-ray diffraction. The particle size and morphology were observed by SEM. The results show that the samples called manganites have single perovskite structure and homogeneous particle size distribution when the pH value is controlled near 0.5 and 8.0 during the sol-gel process. The layer-shaped gel forms in the system when pH=0.5. However, the three-dimensional reticulate gel occurs when pH=8.0. The homogeneous distribution of La, Sr and Mn ions in the gel benefits avoiding the deviation of the chemical composition of manganites and the agglomeration of the powder in the following heat treatment.

**Key words:** sol-gel process; pH value; manganites

---

Corresponding author: Qiao Liang, Ph.D., Associate Researcher, College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320142, E-mail: jiliqi@zjut.edu.cn