

锶掺杂镧锰氧化物的结构及其红外发射率

申星梅^{1,2,3}, 程国庆^{1,2}, 宋路路^{1,2}, 李辽沙^{1,3}, 武杏荣^{1,3}, 朱建华^{1,3}

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002; 2. 教育部冶金减排与资源综合利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;
3. 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 采用固相反应法制备 Sr 掺杂镧锰氧化物, 研究了样品晶格结构、显微结构和红外官能团结构, 分析了其对样品红外发射率的影响。结果表明: 随着 Sr 离子的掺杂, 镧锰氧化物晶面间距减小, 样品表现出(104)晶面的择优取向; 由于样品晶体完整性增强, 其 Mn-O 键吸收峰向短波方向偏移; 样品颗粒形貌逐渐由不规则块状, 向球状、片状转变, 且不同显微形貌样品发射率值大小顺序为: 块状>球状>片状。样品晶格结构、显微结构和红外官能团结构均能影响其发射率性能。

关键词: 镧锰氧化物; 红外发射率; 锶掺杂

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)09-0000-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Structure and Infrared Emissivity of Sr Doped Lanthanum Manganites

SHEN Xingmei^{1,2,3}, CHENG Guoqing^{1,2}, SOGN Lulu^{1,2}, LI Liaosha^{1,3}, WU Xingrong^{1,3}, ZHU Jianhua^{1,3}

(1. Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, Maanshan 243002, Anhui, China; 3. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Maanshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Sr doped lanthanum manganites were prepared via solid state reaction. The influence of structure on the infrared emissivity of samples was investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The results show that the interplanar distance of samples decreases with Sr doping, and the samples show the (104) preferential orientation. An infrared absorption peak of Mn-O bond shifts toward a short waveband, due to the enhancement of crystal integrity. The morphology of particles in the samples transforms from irregular block to sphere and subsequently to sheet shape, and the sequence of emissivity value is block>sphere>sheet. The crystalline, microscopic and infrared functional structures all are related to the emissivity of samples.

Keywords: lanthanum manganites; infrared emissivity; strontium doping

近年来, 掺杂型镧锰氧化物作为一种新型的热控材料受到研究者的关注^[1-15]。该类材料的红外发射率在金属-绝缘相转变温度附近会发生较大变化, 从而能够达到主动热控的效果。关于镧锰氧化物发射率的研究, 国内外相关报道较少。Tachikawa等^[1]于1999年发表了镧锰氧化物作为热控材料的报道。Shimazaki等^[2]研究了 Sr 掺杂镧锰氧化物陶瓷块体的发射率, 计算了样品消光系数、吸收系数等

光学常数, 并从导电性角度对发射率的变化做了解释。Shimakawa等^[3]制备了 Sr 掺杂镧锰氧化物薄膜, 研究了薄膜厚度对样品发射率的影响。Tachikawa等^[4]研究了 Sr、Ca 掺杂镧锰氧化物的发射率, 发现两种元素均能使样品的发射率发生较大变化。Nikanpour^[5]提出将多晶镧锰氧化物粉末与热塑性的丙烯酸树脂混合, 可以制备出具有发射率变化特性的主动热控涂层。Soltani等^[6]对激光辅助沉积法制

收稿日期: 2016-03-11。 修订日期: 2016-03-23。

基金项目: 国家自然科学基金(51302003, 51274006); 安徽省科技厅项目(1506c085003)资助。

第一作者: 申星梅(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2016-03-11. Revised date: 2016-03-23.

First author: SHEN Xingmei(1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xxxmx@126.com

备的镧锰氧化物主动热控薄膜进行了研究,发现薄膜的红外反射率随温度升高而降低,5 μm 波段的反射率变化率达 25%。文献[7-15]也开展了镧锰氧化物发射率的研究。

目前,针对镧锰氧化物的发射率,已经进行了温度、组分、波段、表面性状等影响因素的研究。根据前期研究结果^[12],不同晶体结构的镧锰氧化物具有不同的发射率值。但材料显微结构、红外官能团结构等也能影响其发射率性能。基于此,采用固相反应法制备 Sr 掺杂镧锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$,对样品的晶体结构、显微结构和红外官能团结构进行了研究,并分析了其对样品发射率的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的氧化镧、碳酸锶和二氧化锰为原料,采用固相反应法制备锶掺杂的镧锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 。

将氧化镧进行预处理,在 950 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h,防止氧化镧吸潮造成有效成分下降,按照化学计量比(Sr 掺杂摩尔量 $x=0, 0.2, 0.3$)分别称取各原料,混合后加入球磨罐中,以无水乙醇为介质,转速为 400 r/min,球磨 4 h,烘干后,用研钵研磨,在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h,得到锶掺杂的镧锰氧化物粉体。将粉体材料研磨,加入 5%聚乙烯醇(PVA)进行压片后,在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h,得到锶掺杂镧锰氧化物块体样品。

1.2 样品表征

将粉体样品研磨后,用 Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的晶体结构。将粉体样品超声分散后,置于导电胶上,用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构。用 Nicolet 6700 红外光谱仪测试粉体样品的官能团结构。用 AE1/RD1 型发射率测试仪测试块体样品的发射率。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为不同掺杂比例镧锰氧化物的 X 射线衍射(XRD)谱。与标准卡片 JCPDS Card 82-1152 ($x=0$)、JCPDS Card 89-0648 ($x=0.2$)、JCPDS Card 89-8097 ($x=0.3$)对比后可知,3 个样品均为菱方钙钛矿结构,空间群为 $R-3c$ 。理想的钙钛矿结构是立方相,但由于 Jahn-Teller 效应,或掺杂了其他离子,会导致晶格发生畸变^[16-17]。晶格畸变能引起晶胞形状、体积

以及晶胞中原子位置的微小变化,而这些变化在 XRD 峰形、峰位以及峰的强度中均有体现。

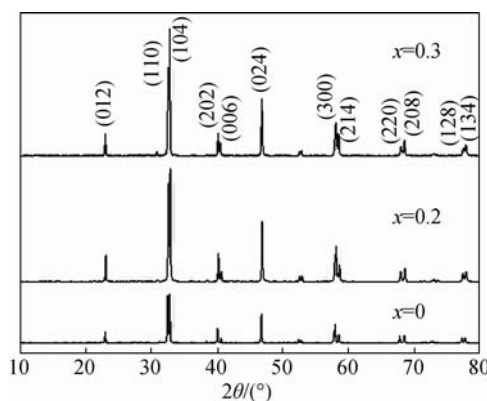


图 1 不同 Sr 掺杂量镧锰氧化物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of lanthanum manganites with different Sr doping amount

图 2 为不同掺杂比例镧锰氧化物在 $\theta=32^{\circ}\sim 34^{\circ}$ 的 XRD 谱。从图 2 可以看出,样品衍射峰均分裂为 2 个峰,分别代表(110)和(104)晶面。与未掺杂($x=0$)样品相比, $x=0.2$ 样品(110)、(104)晶面,以及 $x=0.3$ 样品(110)晶面的衍射峰向高角度方向发生了偏移。由 Bragg 方程($2d\sin\theta=\lambda$, 式中: d 为晶面间距; θ 为入射线与反射面的夹角; λ 为波长)可知, θ 越大,晶面间距 d 越小。可见,掺杂 Sr 离子后,样品在上述晶面的间距有所减小。从掺杂占位和离子半径方面进行分析,离子半径较大的 $\text{Sr}(r_{\text{Sr}^{2+}}=0.118 \text{ nm})$ 取代离子半径较小的 $\text{La}(r_{\text{La}^{3+}}=0.1032 \text{ nm})$,应该引起晶格膨胀,使得晶胞体积增大,晶面间距变大。这与 Bragg 方程得出的结论相反,原因可能是由于 Sr 离子取代引起晶体轴向生长量不同(沿 a, b 轴收缩,沿 c 轴膨胀)造成的。

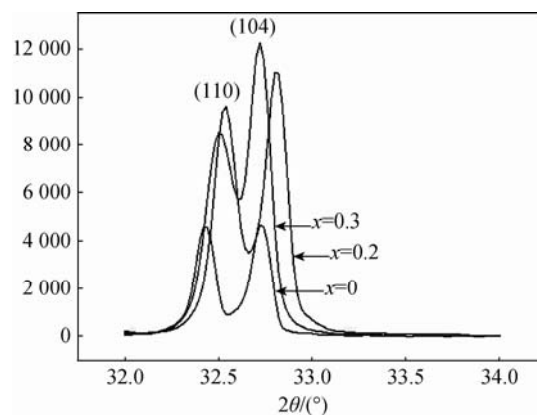


图 2 不同 Sr 掺杂量镧锰氧化物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of lanthanum manganites with different Sr doping amount

表 1 为不同掺杂比例镧锰氧化物(110)和(104)衍射峰的强度比值($I_{(110)}/I_{(104)}$)。从表 1 可以看出,随着 Sr 掺杂比例的增加, $I_{(110)}/I_{(104)}$ 比值逐渐减小,表明 Sr 离子一定程度上促进了(104)晶面的生长,晶体表现出择优取向。

2.2 显微结构分析

图 3 为不同掺杂比例镧锰氧化物的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 3a 可以看出,镧锰氧化物晶粒为不规则的块状,单个颗粒尺寸大约在 $1\ \mu\text{m}$ 左右。由图 3b 可见,样品晶粒呈现为球形,且多个晶

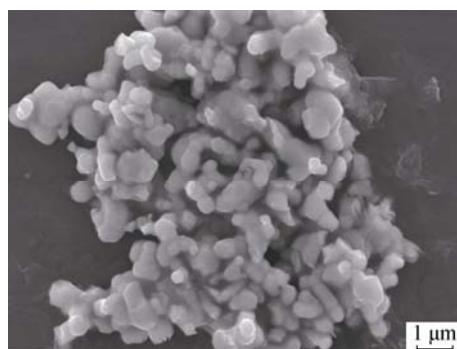
粒连接在一起,晶粒之间出现烧结颈,单个颗粒的尺寸在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右。

表 1 不同掺杂比例镧锰氧化物的衍射峰强度比值
Table 1 $I_{(110)}/I_{(104)}$ value of lanthanum manganites with different Sr doping level

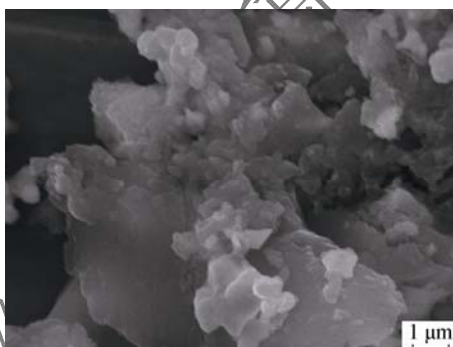
Doping level	$I_{(110)}/I_{(104)}$
0.0	1.00
0.2	0.91
0.3	0.71



(a) $x=0$



(b) $x=0.2$



(c) $x=0.3$

图 3 不同掺杂比例镧锰氧化物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of lanthanum manganites with different Sr doping level

由图 3c 可以看出,样品晶粒呈现出片状结构,同时在片状结构上出现微小孔洞,说明该片状结构的致密度较低,某些大片状颗粒的尺寸甚至超过 $5\ \mu\text{m}$ 。随着 Sr 掺杂比例的增加,样品的显微结构发生了明显变化,由不规则的块状结构逐渐转变为球形,然后变为片状结构。根据晶体生长动力学可知,晶体的形貌变化来源于各晶面相对生长的速率变化。当各晶面生长速率相同时,晶体呈球形;当各晶面生长速率存在差别时,晶体会呈现出不同的形状。由表 1 可知,随着 Sr 离子的掺杂,晶体表现出择优取向,即 Sr 离子限制了(110)晶面的生长。因此,样品显微结构逐渐发生变化。

2.3 红外官能团结构分析

图 4 为不同掺杂比例镧锰氧化物的红外吸收光谱。由图 4 可以看出,样品分别在 601 、 $611\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,该吸收峰是 Mn-O 键伸缩振动峰。在理想的立方相镧锰氧化物中,存在 3 种可探测的红外振动方式^[18-19]:第 1 种是由 Mn 离子和 O 离子组成的 Mn-O 键伸缩振动,其吸收峰在 $580\ \text{cm}^{-1}$ 附近;第 2 种是 Mn-O-Mn 键的弯曲振动,其吸收峰在 $330\ \text{cm}^{-1}$ 附近;第 3 种是 A 位 La 离子与 MnO_6 八面体之间的表面振动,其吸收峰出现在 $170\ \text{cm}^{-1}$ 左右。由 XRD 测试结果可知,样品发生了晶格畸变,因此吸收峰发生了偏移,且随着 Sr 掺杂比例的

增加,吸收峰有向短波方向移动的趋势。这可能是因为,随着 Sr 掺杂比例的增加,样品晶体的完整性增强,晶格振动需要更高的能量,而短波的能量要高于长波的能量,因此吸收峰向短波移动。样品在 $1\,630$ 、 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的吸收峰,为环境中水的吸收峰。

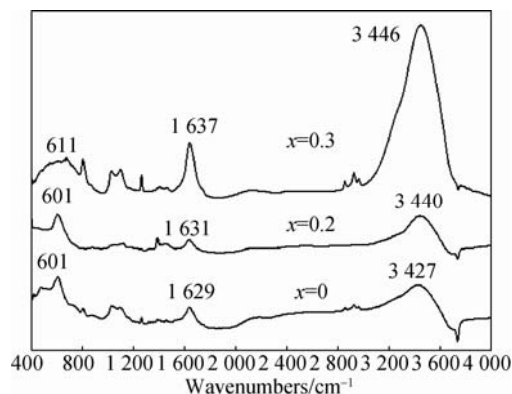


图4 不同掺杂比例镧锰氧化物的红外吸收光谱
Fig. 4 Infrared absorption spectra of lanthanum manganites with different Sr doping level

2.4 红外发射率分析

对不同掺杂比例镧锰氧化物的红外发射率进行了测试,结果如表2所示。由表2可以看出,随着 Sr 掺杂比例的增加,样品的发射率逐渐降低,这与 Shimazaki 等^[2]和 Shimakawa 等^[3]的研究结果一致。Shimazaki 等^[2]从样品导电性方面进行分析,掺杂 Sr 离子后,自由电子 e_g 的移动能力增强,从而使样品的导电性增强,因此发射率降低。

由2.1节结果可知,掺杂 Sr 离子使样品出现了(104)晶面择优取向。材料表面深度仅仅为几百纳米(红外光能够贯穿的表皮深度)的层结构,对其光学行为都有着决定性的影响。这一层的晶格缺陷、晶格结构变化等,均能改变样品的光学行为^[20]。因此,掺杂 Sr 离子后样品择优取向,也可能是发射率降低的原因之一。

表2 不同掺杂比例镧锰氧化物的红外发射率

Table 2 Infrared emissivity of lanthanum manganites with different Sr doping level

Doping level	Infrared emissivity
0.0	0.86
0.2	0.83
0.3	0.81

从样品显微形貌的结果可知,掺杂 Sr 离子后,样品形貌逐渐由不规则块状,向球状、片状转变。显微结构可以直接影响材料与红外光之间的相互作用,从而影响发射率。Zhen 等^[21]研究了 V_2O_5 的晶

格结构、显微形貌和红外吸收,发现显微形貌对样品发射率起到主要影响作用;叶晓云等^[22]、沈轩等^[23]研究发现:显微形貌对 ZnO 的发射率有显著影响。由于样品显微结构明显不同,影响了样品对红外光的吸收、反射。当红外光照射在不同形貌颗粒上时,会产生不同的吸收、反射行为,如图5所示。由图5a可以看出,当样品颗粒为块状,颗粒之间空隙较大,红外光照射时,在空隙内会产生多次反射,从而引起颗粒对红外光的多次吸收。根据 Kirchhoff 定律,材料的发射率与其吸收率相等, $x=0$ 样品的发射率最大。当样品为球状时(图5b),颗粒间也存在多次反射与吸收,但由于其空隙较小,对红外光的吸收次数较少,因此,发射率与 $x=0$ 样品相比更低。当样品为片状时(图5c),红外光几乎不存在多次反射、吸收,因此发射率最低。可见,不同显微形貌样品发射率值的大小顺序为:块状>球状>片状。

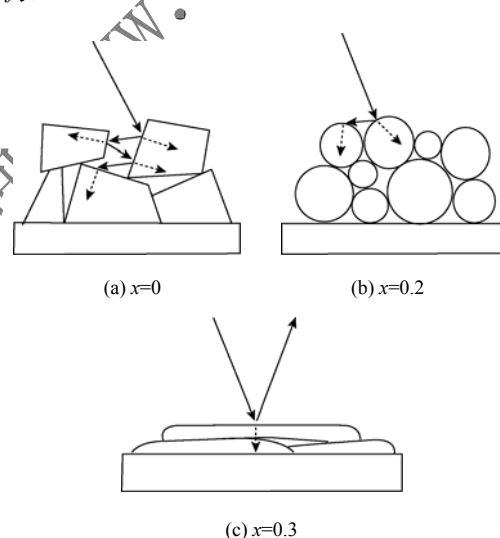


图5 红外光照射在不同形貌颗粒上的示意图
Fig. 5 Schematic diagram of infrared light acting on particles with different morphology

由样品红外吸收光谱可知, $x=0.3$ 样品的 Mn-O 键吸收峰明显弱于其他2个样品,因此发射率表现出最小值。

综上所述,除导电性外,样品的晶格结构、显微结构和红外官能团结构均能影响其发射率性能。

3 结论

采用固相反应法制备出菱方钙钛矿结构的 Sr 掺杂镧锰氧化物,样品的红外发射率随 Sr 掺杂逐渐降低。随着 Sr 离子掺杂量的增加,样品晶体沿 a, b 轴收缩,沿 c 轴膨胀,从而使晶面间距减小,并表现出(104)晶面择优取向,这可能是样品发射率降低

的原因之一; 样品颗粒形貌逐渐由不规则块状, 向球状、片状转变, 且不同显微形貌样品发射率值的大小顺序为: 块状>球状>片状; 由于样品晶体完整性增强, 晶格振动需要更高的能量, 其 Mn-O 键吸收峰向短波方向偏移, 且 $x=0.3$ 样品的吸收峰明显弱于其他 2 个样品, 因此发射率表现出最小值。

参考文献:

- [1] TACHIKAWA S, OHNISHI A, SHIMAZAKI K, et al. Development of a variable emittance radiator [C]//29th International Conference on Environmental Systems, Denver, USA, 1999: 2090–2094.
- [2] SHIMAZAKI K, TACHIKAWA S, OHNISHI A, et al. Radiative and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) in the vicinity of metal-insulator transition temperature from 173 to 414 K [J]. *Int J Thermophys*, 2001, 22(5): 1549–1561.
- [3] SHIMAKAWA Y, YOSHITAKE T, KUBO Y, et al. A Variable emittance radiator based on metal-insulator transition of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(25): 4864–4866.
- [4] TACHIKAWA S, OHNISHI A, SHIMAKAWA Y, et al. Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide [C]//8th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, St. Louis, USA, 2002: 1–8.
- [5] NIKANPOUR D, JIANG X, GENDERON S, et al. An autonomous variable emittance thermal radiator for small & microsat temperature control [C]//The Symposium on Small Satellites Systems and Services, Rhodes, Greece, 2008.
- [6] SOLTANI M, CHAKER M, JIANG X, et al. Thermochromic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.175$, and 0.3) smart coatings grown by reactive pulsed laser deposition [J]. *J Vac Sci Technol A*, 2006, 24(4): 1518–1523.
- [7] TANG G, YU Y, CHEN W, et al. The electrical resistivity and thermal infrared properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compounds [J]. *J Alloy Compd*, 2008, 461(1–2): 486–1880.
- [8] TANG G, YU Y, CHEN W, et al. Thermochromic properties of manganese oxides $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}$) [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(17–18): 2914–2916.
- [9] SHEN X, XU G, SHAO C, et al. Temperature dependence of infrared emissivity properties of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ [J]. *J Alloy Compd*, 2009, 474(1–2): 375–377.
- [10] SHEN X, XU G, SHAO C. The effect of K^+ , Na^+ doping on infrared emissivity of lanthanum manganites [J]. *Solid State Commun*, 2009, 149(21–22): 852–854.
- [11] SHEN X, XU G, SHAO C, et al. Temperature dependence of infrared emissivity of doped manganese oxides in different wavebands (3~5 and 8~14 μm) [J]. *J Alloy Compd*, 2009, 479(1–2): 420–422.
- [12] SHEN X, XU G, SHAO C. Influence of structure on infrared emissivity of lanthanum manganites [J]. *Physica B*, 2010, 405(4): 1090–1094.
- [13] SHEN X, XU G, SHAO C. The effect of B site doping on infrared emissivity of lanthanum manganites $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Ti}$ or Cu) [J]. *J Alloy Compd*, 2010, 499(2): 212–214.
- [14] SHEN X, LI L, WU X, et al. Infrared emissivity of Sr doped lanthanum manganites in coating form [J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509(31): 8116–8119.
- [15] 李强, 匡柳, 宣益民. 热致变色可变发射率材料的制备与辐射特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2009, 30(6): 1005–1008.
- [15] LI Qiang, KUANG Liu, XUAN Yimin. *J Eng Thermophys*, 2009, 30(6): 1005–1008.
- [16] JAHN H A, TELLER E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states [J]. *P Roy Soc A*, 1937, 161(905): 220–235.
- [17] RODRIGUEZ-MARTINEZ L M, ATTFIELD J P. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(22): R1562–R15625.
- [18] ARIMA T, TOKURA Y. Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Y}$; $\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1995, 64(7): 2488–2501.
- [19] KIM K H, GU J Y, CHOI H S, et al. Frequency shifts of the internal phonon modes in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(9): 1877–1880.
- [20] KYUSE P W, MCGLAUCHLIN L D, MCQUISTAN R B. 红外技术基础[M]. 洪怀瑞译, 上海: 上海科学技术出版社, 1965: 73–74.
- [21] ZHEN Q, LI L, LI R, et al. Morphology controllable preparation and infrared emissivity of vanadium pentoxide [J]. *Infrared Phys Technol*, 2015, 71: 303–306.
- [22] 叶晓云, 周钰明, 陈丁桂, 等. 不同形貌氧化锌的红外发射率研究[J]. *福建工程学院学报*, 2009, 7(6): 583–586.
- [22] YE Xiaoyun, ZHOU Yuming, CHEN Dinggui, et al. *J Fujian Univ Technol(in Chinese)*, 2009, 7(6): 583–586.
- [23] 沈轩, 徐国跃, 程传伟, 等. 不同形貌 ZnO 的制备、表征及 8~14 μm 红外发射率研究[C]//第六届中国功能材料及其应用学术会议, 武汉, 2007: 3988–3990.
- [23] SHEN Xuan, XU Guoyue, CHENG Chuanwei, et al. Synthesis, characterization of ZnO with different morphology and its infrared emissivity investigation [C]//6th Conference on functional materials and applications, Wuhan, 2007: 3988–3990.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



申星梅 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室副教授, 硕士生导师。先后主持和参与国家自然科学基金、安徽省自然科学基金、安徽省科技计划、安徽省高校自然科学研究重点项目等 10 余项科研项目。在国内外学术刊物上发表研究论文 32 篇, 其中 SCI 检索 18 篇, EI 检索 4 篇。申请发明专利 5 项, 授权 1 项。获 2013 年安徽省建材行业技术革新奖。主要研究方向为冶金固废综合利用、无机功能材料。