

不同形貌 $ZrWMoO_8$ 粉体的制备、 表征及其负热膨胀特性

刘芹芹, 杨娟, 孙秀娟, 程晓农

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要 采用水合前驱物分解的方法, 以钨酸铵、钼酸铵及硝酸氧锆为原料制备了不同形貌的 $ZrWMoO_8$ 粉体. 对其前驱体进行了热重-差热分析(TG-DSC), 并以 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线荧光光谱仪(XRF)等手段考察了不同胶凝剂(HCl, $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4 及 H_3PO_4)对产物结构和形貌的影响. 结果表明, 胶凝剂的选择对 $ZrWMoO_8$ 粉体的形貌有较大影响. 在 100~700 °C 范围内, 以 HCl 为胶凝剂制备出来的立方相 $ZrWMoO_8$ 粉体的热膨胀系数为 $-3.84 \times 10^{-6} K^{-1}$.

关键词 负热膨胀; $ZrWMoO_8$; 水合前驱物脱水

中图分类号 O614.24⁺1; O614.61⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)03-0397-05

自从 1995 年 Evans 等^[1,2]首次报道了负热膨胀(NTE)材料 ZrW_2O_8 以来, NTE 系列材料就受到了人们的广泛关注. 目前 NTE 材料主要用于与其它材料复合制备膨胀系数可精确控制的复合材料, 其在光学、光纤通信、医用材料和低温传感器等^[3~5]领域中具有潜在的应用价值.

用于制备复合材料的理想 NTE 材料应该具备以下特点: 在较宽的温度范围内(包括室温)具有各向同性的 NTE 特性; 原料便宜, 制备方法简便, 适合工业化生产; 在其 NTE 温度范围内, 热力学稳定, 不存在温度相变点. 目前研究得最为广泛的材料 α - ZrW_2O_8 虽然在 273~1050 K 表现出各向同性的 NTE 特性, 但 α - ZrW_2O_8 在 430 K 左右发生的 α - β 相变会导致其热膨胀系数发生较大变化(从 $-8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 变为 $-4.7 \times 10^{-6} K^{-1}$), 而且 0.2 GPa 的压力就会使 α - ZrW_2O_8 相转变为 γ - ZrW_2O_8 相, 从而限制了其复合材料在高温高压环境下的应用^[6~8]. 此外, 目前广泛用来合成 ZrW_2O_8 的方法是固相法和溶胶-凝胶法, 而用这两种方法合成出来的 ZrW_2O_8 粉体皆是无规则形状的颗粒, 用以制备复合材料时极易引起应力集中, 使所制备的复合材料达不到预期目的. 而含钼的 $ZrW_xMo_{2-x}O_8$ ($0 \leq x < 1.5$) 系列固溶体的温度相变点均在室温以下, 且需要较高的压力才能导致该类 NTE 材料发生相变, 这就意味着它比 ZrW_2O_8 在制备复合材料领域更具优势^[9].

1972 年, Clearfield 等^[10]采用水合前驱物分解法合成了 $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, 后来, 人们利用此法通过先合成前驱体 $Zr(W, Mo)_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, 然后热分解来制备立方相 $ZrW_xMo_{2-x}O_8$ ^[11], 这种湿化学法可以有效地防止钨(钼)挥发, 合成的产物粒径小, 纯度高, 质量稳定. NTE 材料的形貌对其应用有较大的影响, Lind 等^[12]也曾报道利用水合前驱物分解法制备 $ZrMo_2O_8$ 时胶凝剂的种类可能对产物的形貌产生较大的影响, 但未作详细研究. 近年来, 虽然 Sleight 等^[13]采用水热法成功地合成出 $ZrW_xMo_{2-x}O_8$ 系列化合物; 赵怀周等^[14]也通过改进的水热法制备了 $ZrW_{1.7}W_{0.3}O_7H_{0.3}(OH)_2(H_2O)_2$, 但尚未见到有关 $ZrW_xMo_{2-x}O_8$ 粉体形貌控制的研究报道. 本文利用水合前驱物分解法通过改变胶凝剂的种类、回流时间等因素合成了形貌各异的 $ZrWMoO_8$ 粉体, 并考察了产物的 NTE 特性.

收稿日期: 2006-07-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50372027)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2003404)和江苏省高技术项目(批准号: BG2004026)资助.

联系人简介: 程晓农(1958 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事功能材料研究. E-mail: xncheng@ujs.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸氧锆 [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 分析纯, 淄博市荣瑞达粉体厂; 钨酸铵 ($\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、钼酸铵 ($\text{N}_6\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、盐酸 (HCl)、高氯酸 (HClO_4)、硝酸 (HNO_3)、硫酸 (H_2SO_4) 及磷酸 (H_3PO_4) 均为中国医药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。

NETZSCH-STA449. C 综合热分析仪 (德国), 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Rigaku D/max2500 型 X 射线粉末衍射仪 (日本), Cu 靶, $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$). JEOL-JXA-840A 扫描电子显微镜 (日本). 瑞士 ARL9800XP + 型 X 射线荧光光谱仪。

1.2 实验过程

分别配制 6 mol/L 的 HCl, HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 和 H_3PO_4 溶液; 按体积比 1:1 和 1:10 配制 H_2SO_4 与 HCl 混合酸溶液。

将按一定摩尔比称量 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_6\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分别溶于去离子水中, 先将钨酸铵和钼酸铵的水溶液混合, 然后再强烈搅拌下, 向 15 mL 去离子水中同时缓慢滴加硝酸氧锆及钨钼混合水溶液, 立即析出白色沉淀。搅拌 10 h 后将 40 mL 预先配制好的各种酸分别加入到混合溶液中, 继续搅拌数小时后回流 72 h , 静置 7 d , 洗涤, 干燥, 得前驱体粉末。将粉末于 $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 之间保温 6 h , 得到立方相 ZrWMo_8 粉体。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 TG-DSC 分析

以不同种类的酸为胶凝剂合成的前驱体的 TG-DSC 曲线如图 1 所示。所有前驱体的 DSC 曲线上在 $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内都存在一个明显的吸热峰, 伴随 TG 曲线上出现一个较为明显的失重, 这主要是由于脱除结构水分子引起的。以 HCl, HClO_4 , HNO_3 为胶凝剂进行回流的前驱体, 在 $230\text{ }^\circ\text{C} \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 的 DSC 曲线上都存在两个放热峰, 分别对应于立方相 ZrWMo_8 和三方相 ZrWMo_8 的结晶, 该温度区间内 TG 曲线却几乎没有质量损失; 而以 H_2SO_4 为胶凝剂制备出来的前驱体的 DSC 曲线仅在 $699.3\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个放热峰, 对应于三方相 ZrWMo_8 的结晶, 这些结果与随后的热处理结果一致。

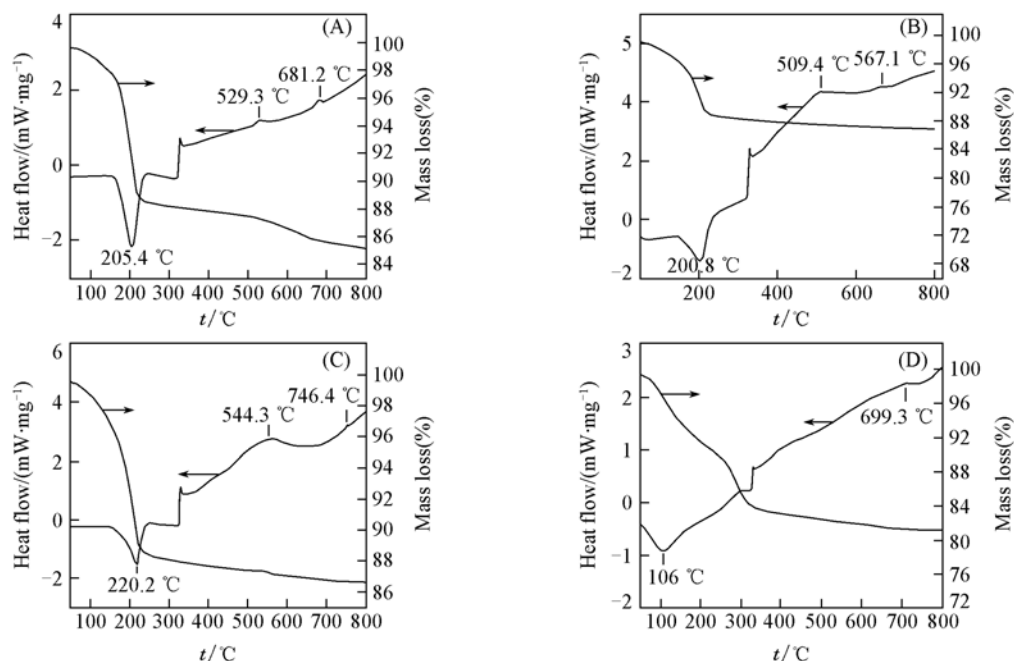


Fig. 1 TG-DSC curves of the precursors prepared with different gelling agents

(A) HCl; (B) HNO_3 ; (C) HClO_4 ; (D) H_2SO_4 .

2.2 XRD 结果分析

以不同种类的酸为胶凝剂合成出来的前驱体的 XRD 结果见图 2. 以 HCl, HClO₄, HNO₃ 及 HCl 和 H₂SO₄ 混酸为胶凝剂制备的前驱体的 XRD 谱图如图 2 谱线 a 所示, 与 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的标准卡 (JCPDS 27-0994) 一致, 同时 XRF 分析结果也证明前驱体含有 Zr, Mo, W 等元素, 且 Mo 和 W 的摩尔比约为 1:1, 经热处理后均可获得立方相 ZrWMoO₈; 以 H₂SO₄ 为胶凝剂合成的前驱体的 XRD 谱图 (图 2 谱线 b) 则是由非晶态物质和 ZrWMoO₇(OH)₂(H₂O)₂ 组成, 其热处理产物为三方相 ZrWMoO₈; 图 2 谱线 c 为以 H₃PO₄ 为胶凝剂合成的前驱体的 XRD 谱图, 与 (NH₄)₃PO₄(MoO₃)₁₂(H₂O)₄ 的标准卡 (JCPDS 09-0412) 一致, 经热处理后不能得到任何晶型的 ZrWMoO₈.

图 3 为前驱体经不同温度热处理后所得产物的 XRD 谱图. 以 HCl, HNO₃ 和 HClO₄ 及 HCl 和 H₂SO₄ 的混酸为胶凝剂合成的前驱体分别在 510, 530 及 550 °C 保温 8 h 所得产物的 XRD 谱图见图 3 谱线 a, 与 β-ZrW₂O₈ 的标准谱图对照没有发现 ZrO₂, WO₃ 及 MoO₃ 的衍射峰, 说明产物为单一的立方相 ZrWMoO₈, 将前驱体粉末于 750 °C 煅烧 12 h, 结晶的立方相 ZrWMoO₈ 转变为三方相 ZrWMoO₈ (图 3 谱线 b), 继续升高温度至 850 °C 并保温 10 h, 得到三方相 ZrWMoO₈, WO₃ 及 ZrO₂ 混合物 (图 3 谱线 c), 说明 ZrWMoO₈ 开始分解. 使用不同胶凝剂合成立方相 ZrWMoO₈ 所需要的热处理温度不同, 这些结果都与 TG-DSC 的结果基本一致.

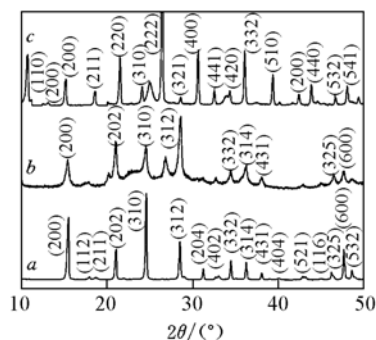


Fig. 2 XRD patterns of the precursors prepared in different gelling agents

a. HCl, HClO₄, HNO₃, the mixture of HCl and H₂SO₄; b. H₂SO₄; c. H₃PO₄.

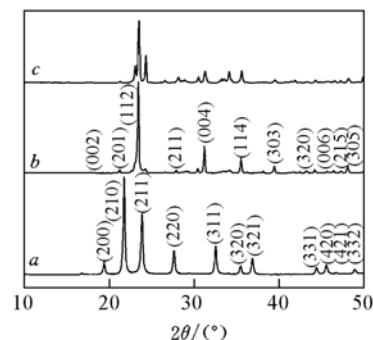


Fig. 3 XRD patterns of resulting powders calcined at different temperatures

a. Cubic ZrWMoO₈; b. trigonal ZrWMoO₈; c. trigonal ZrWMoO₈, ZrO₂ and WO₃.

2.3 ZrWMoO₈ 粉体的形貌分析

图 4 示出了以 HCl 为胶凝剂合成 ZrWMoO₇(OH)₂(H₂O)₂ 过程中, 回流时间分别为 15 min, 1.5 h, 2.5 h 和 12 h 时所得产物的晶粒形貌. 由图 4 可见, 经 15 min 回流后, 所得颗粒为短棒状, 尺寸约为 200 nm × 500 nm; 回流时间为 1.5 及 2.5 h 时颗粒稍稍长大, 尺寸分别为 200 nm × 700 nm 和 0.2 μm × 1 μm; 经历更长时间 (12 h) 可得到尺寸为 0.2 μm × 2 μm 的长方体棒状颗粒. 表明回流 15 min 以后, 晶粒仅沿 c 轴生长, a, b 轴则停止生长, 这说明 HCl 会促进 ZrWMoO₇(OH)₂(H₂O)₂ 晶粒沿 c 轴生长.

以不同酸为胶凝剂合成的立方 ZrWMoO₈ 粉体的 SEM 照片见图 5. 以 HCl 为胶凝剂合成的立方相 ZrWMoO₈ 粉体的形貌如图 5(A) 所示, 为 0.2 μm × 2 μm 的长方体棒, 与其前驱体相比无明显变化, 可见前驱体的脱水分解过程并不会影响最终产物的形貌; 以 HNO₃ 为胶凝剂合成的产物则呈无规则形貌 [图 5(B)]; 而以 HClO₄ 为胶凝剂则能合成出来立方体状的立方相 ZrWMoO₈ [图 5(C)]; 以 H₂SO₄ 为胶凝剂合成的三方 ZrWMoO₈ 为尺寸 20 ~ 40 μm 的片状晶体 [图 5(D)]. 图 5(E) 和图 5(F) 分别是以体

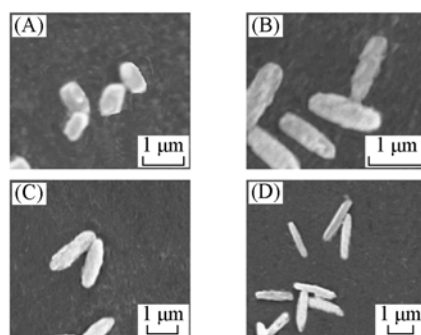


Fig. 4 SEM images of the precursors synthesized with HCl as the gelling agent with in different time

(A) 15 min; (B) 1.5 h; (C) 2.5 h; (D) 12 h.

积比为 1:1 和 1:10 的 H_2SO_4 与 HCl 混合酸溶液为胶凝剂合成出来的立方相 ZrWMoO_8 的 SEM 图, 由图 5(E) 可见, 当 H_2SO_4 和 HCl 体积比为 1:1 时, 合成出来的产物为球形, 增大 HCl 的比例, 则合成出长方体棒状的 ZrWMoO_8 粉体, 这也证明了 HCl 会促进 ZrWMoO_8 沿 c 轴生长。

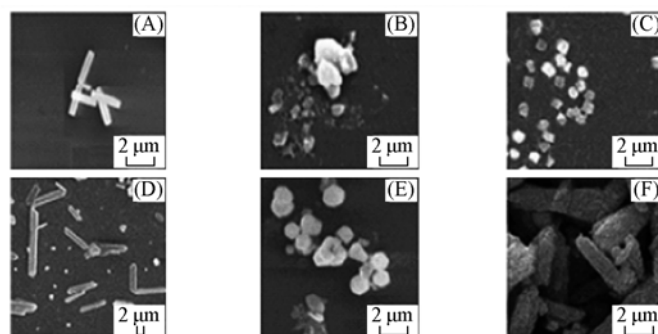


Fig. 5 Morphologies of ZrWMoO_8 prepared with different acids as the gelling agents

(A) HCl ; (B) HNO_3 ; (C) HClO_4 ; (D) H_2SO_4 ; (E) H_2SO_4 - HCl with volume ratio of 1:1; (F) H_2SO_4 - HCl with volume ratio of 1:10.

2.4 变温 XRD 分析

图 6 是以 HCl 为胶凝剂制备出来的立方 ZrWMoO_8 在不同温度下的 XRD 谱图 (以 2% α - Al_2O_3 为内标). 由图 6 可见, 从 25 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的谱图均为立方相 ZrWMoO_8 的特征衍射峰, 未发生任何晶型转变, 由局部放大图可以更清晰看出, 2θ 为 21.689 $^{\circ}$ 和 23.788 $^{\circ}$ 的立方相 ZrWMoO_8 主峰从 25 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 随温度升高向低角度移动, 而 100 $^{\circ}\text{C}$ 之后向高角度偏移, 表明立方相 ZrWMoO_8 在 25 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 随温度升高, 晶胞参数不断变大, 体现正热膨胀, 而在 100 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$, 其晶胞参数随着温度升高不断变小, 体现 NTE. Sleight 等^[15] 曾报道水分子进入立方相 ZrW_2O_8 骨架后会使其晶胞体积收缩达 10%. 本实验采用水合前驱物热分解法制备出前驱物 $\text{ZrWMoO}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 之后在空气气氛中进行热处理, 推测水分子也存在于本实验所制备的立方相 ZrWMoO_8 中. 因此将合成出来的 ZrWMoO_8 用于 TG-DSC 分析, 结果如图 7 所示. 在 DSC 曲线上在 86.3 和 96.6 $^{\circ}\text{C}$ 有两个相连的吸热峰, 伴随 TG 曲线上失重 0.94%, 推测这主要是由于水分子的脱除引起的。

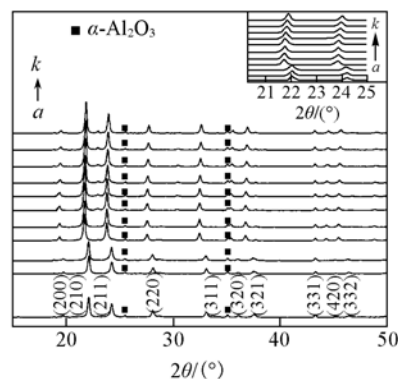


Fig. 6 XRD patterns of ZrWMoO_8 collected at different temperatures

a-k. 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 700 $^{\circ}\text{C}$.

这些结果均与变温 XRD 结果一致, 立方相 ZrWMoO_8 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 脱除水分子之后便具有 NTE 特性。

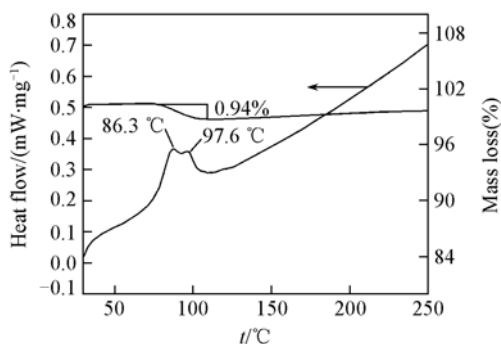


Fig. 7 TG-DSC curves of cubic ZrWMoO_8

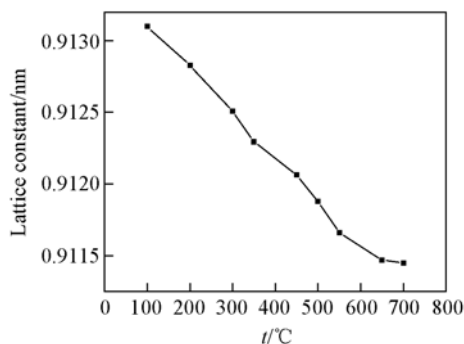


Fig. 8 Lattice constant of ZrWMoO_8 as a function of temperature

2.5 热膨胀系数的测定

采用变温 XRD 的方法, 利用 PowderX 软件^[16] 精确计算了 ZrWMoO_8 从室温 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的晶胞参数。

其室温相的晶胞参数为 0.89822 nm, 比文献[4]中的值(0.91673 nm)低, 这是由于水分子存在于 ZrWMoO₈ 中引起的. 在 100—700 °C 范围内其晶胞常数与温度的变化关系示于图 8. 由图 8 可见, 立方相 ZrWMoO₈ 的晶胞参数随温度的升高而减小, 表现出“热缩冷胀”的 NTE 效应, 经线性拟合($R = -0.994$, $SD = 6.851 \times 10^{-5}$), 整个温度范围内的平均热膨胀系数为 $-3.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 β -ZrW₂O₈ 从 180 ~ 700 °C 的热膨胀系数($-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)相当^[17].

参 考 文 献

- [1] Evans J. S. D., Mary T. A., Sleight A. W.. Physica B[J], 1997, **241—243**: 311—316
 [2] Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., *et al.*. Science[J], 1996, **272**(5258): 90—92
 [3] Kameswari U., Sleight A. W., Evans J. S. O.. Inter. J. Inorg. Mater. [J], 2000, **2**: 333—337
 [4] Evans J. S. O., Hanson P. A., Ibberson R. M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 8694—8699
 [5] ZHAO Xin-Hua(赵新华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(3): 339—343
 [6] Yasuhisa Y., Toshihide T., Kazuya S., *et al.*. J. Chem. Thermodynamics[J], 2004, **36**: 525—531
 [7] Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W.. J. Solid State Chem. [J], 1997, **133**: 580—588
 [8] Tao J. Z., Sleight A. W.. J. Solid State Chem. [J], 2003, **173**: 442—448
 [9] Alexandra K. A., Hammonds K. D., Dove M. T., *et al.*. J. Phys. Condens. Matter[J], 1996, **8**: 10973—10982
 [10] Clearfield A., Blessing R. H.. J. Inor. Nucl. Chem. [J], 1972, **34**: 2643—2648
 [11] Closmann C., Sleight A. W., Hanygarth J. C.. J. Solid State Chem. [J], 1998, **139**: 424—426
 [12] Lind C., Wilkinson A. P., Rawn C. J., *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**: 3354—3359
 [13] Sleight A. W.. Solution Method for Making Molybdate and Tungstate Negative Thermal Expansion Material and Compound Made by the Method[P], UP 6183716, 2001
 [14] ZHAO Huai-Zhou(赵怀周), ZHAO Xin-Hua(赵新华), HAN Bu-Xing(韩布兴). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1005—1009
 [15] Duan N., Kameswari U., Sleight A. W.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 10432—10433
 [16] Dong C.. J. Appl. Cryst. [J], 1999, **32**: 838—838
 [17] Evans J. S. O., Mary T. A., Vogt T., *et al.*. Chem. Mater. [J], 1996, **8**: 2809—2823

Preparation, Characterization and Negative Thermal Expansion Property of ZrWMoO₈ Powders with Different Morphologies

LIU Qin-Qin, YANG Juan, SUN Xiu-Juan, CHENG Xiao-Nong*

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract ZrWMoO₈ powders with different morphologies were obtained by using ammonium tungstate, molybdate tungstate and zirconium tungstate as the starting materials by dehydration of the precursor ZrWMoO₇(OH)₂(H₂O)₂. The precursor was studied by thermogravimetric and differential scanning calorimetry(TG-DSC). X-ray powder diffraction(XRD), scanning electron micrograph(SEM) and X-ray fluorescence spectrometer(XRF) were used to study the influence of the varieties of the gelling agents on the crystallization process and crystal morphology of the resulted products. The results show that the kinds of gelling agent has a great influence on the morphologies of the resulted products, the thermal expansion coefficients of cubic ZrWMoO₈ prepared with HCl as the gelling agent is $-3.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ from 100 °C to 700 °C.

Keywords Negative thermal expansion; ZrWMoO₈; Dehydration of the precursor

(Ed.: M, G)