

水热法合成负热膨胀材料 ZrW_2O_8 *

邢奇凤^{1,2)} 邢献然¹⁾ 杜凌²⁾ 于然波¹⁾ 陈骏¹⁾ 邓金侠¹⁾ 罗君¹⁾

1) 北京科技大学物理化学系, 北京 100083

2) 北京科技大学化学系, 北京 100083

摘要 采用水热法在 500 °C 的低温条件下成功地合成了具有负热膨胀系数的材料 ZrW_2O_8 。X 射线衍射结果表明, 当加入的盐酸溶液浓度 $c_{HCl} \geq 6$ mol/L 时, 可用水热法合成出多晶前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 。运用热重 - 差热分析法研究了前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 和产物 ZrW_2O_8 的热稳定性。结果表明, 前驱体在较低温度 (500 °C) 下灼烧即可获得产物 ZrW_2O_8 。经 X 射线衍射和红外光谱分析证明, 所获得的产物为单一立方相 ZrW_2O_8 。

关键词 ZrW_2O_8 , 水热合成, 负热膨胀

中图分类号 TQ174, O614 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)06-0669-04

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NEGATIVE THERMAL EXPANSION MATERIAL ZrW_2O_8

XING Qifeng^{1,2)}, XING Xianran¹⁾, DU Ling²⁾, YU Ranbo¹⁾, CHEN Jun¹⁾, DENG Jinxia¹⁾, LUO Jun¹⁾

1) Department of Physical Chemistry, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

2) Department of Chemistry, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: XING Xianran, professor, Tel: (010)62334200, E-mail: xing@ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.20331030 and 20171006)

Manuscript received 2004-08-31, in revised form 2004-11-26

ABSTRACT Negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 was successfully synthesized by hydrothermal method with low temperature heat treatment at 500 °C. The XRD result showed that the crystalline precursor $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ was formed when the concentration of HCl was equal to or greater than 6 mol/L. The thermal stability of the synthesized ZrW_2O_8 and its precursor $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ were studied by thermo-gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA), which confirmed ZrW_2O_8 could be synthesized through sintering the precursor at low temperature of 500 °C. Powder X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy investigations confirmed that the synthesized product is single cubic ZrW_2O_8 phase.

KEY WORDS ZrW_2O_8 , hydrothermal synthesis, negative thermal expansion

ZrW_2O_8 是优良的负热膨胀化合物, 也是新型负热膨胀化合物中从晶体结构到热收缩性质都引起人们高度关注的典型化合物^[1-6]。 ZrW_2O_8 属于简单立方点阵, 是由共顶角的 ZrO_6 八面体和 WO_4 四面体组成的骨架网状结构, 室温下的晶胞参数为 0.915 nm。

ZrW_2O_8 具有较强的各向同性负热膨胀效应, 其负热膨胀系数高达 $-9 \times 10^{-6} K^{-1}$, 与一般热膨胀陶瓷材料 (如 Al_2O_3 的热膨胀系数 $(+9 \times 10^{-6} K^{-1})$) 具有相同的数值, 且 ZrW_2O_8 的负热膨胀 (NTE) 响应温度范围从

0.3 K 直到它的分解温度 1050 K^[1,2,7]。具有这一优良负热膨胀性能的材料既可以单独使用, 也可以用于制备复合材料, 从而精确控制材料的体膨胀系数。有文献报道 ZrW_2O_8/Cu 复合材料已应用于微电子学领域^[7,8]。另外, 热膨胀系数可精确控制的复合材料, 其潜在的应用领域还有光学、光纤通信、医用材料、低温传感器、热电偶等^[9]。

尽管 ZrW_2O_8 具有如此优良的性能, 但是其合成仍然存在很多困难。从 ZrO_2-WO_3 相图^[10] 可知, ZrW_2O_8 只有在 1105—1231 °C 才处于热力学稳定态; 在 780—1105 °C, 要分解成 ZrO_2 与 WO_3 ; 而在 780 °C 以下, 则处于亚稳态^[9,11]。因此, 如果要采用常规的固相合成法制备 ZrW_2O_8 , 通常要将温度限制在 1105—1231 °C 进行烧结, 然后淬冷以防止产物分解。固相合成法烧结温度

* 国家自然科学基金 20331030 和 20171006 资助项目

收到初稿日期: 2004-08-31, 收到修改稿日期: 2004-11-26

作者简介: 邢奇凤, 女, 1980 年生, 硕士生

高, 所需时间长, 且由于 WO_3 的挥发性强, 通常得到的是 ZrW_2O_8 和 ZrO_2 的混合物, 因此, 以固相法合成单一的 ZrW_2O_8 相很困难. Kameswari 等^[12] 采用燃烧法合成出 ZrW_2O_8 , 反应速度比较快, 但产物不纯, 而且在反应过程中会释放出有害的氮氧化物, 造成环境污染. 沈容等人^[13] 采用共沉淀法制备出了 ZrW_2O_8 , 缩短了合成周期, 但其前驱体的烧结温度仍然高达 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 需要高温淬冷制备产物. Closmann 和 Sleight 等^[14] 以及 Wilkinson 等^[15] 报道了低温合成 ZrW_2O_8 的溶胶-凝胶法, 避免了高温烧结, 但其步骤繁琐、工艺条件苛刻, 且合成时间长. 孔向阳等^[16] 采用湿化学法结合微波煅烧工艺合成了 ZrW_2O_8 , 缩短了反应时间, 但仅在一定程度上降低了合成反应的温度.

本研究采用水热法低温条件下合成 ZrW_2O_8 材料, 对前驱体 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和产物 ZrW_2O_8 分别进行了热重-差热分析、X 射线衍射分析以及红外光谱分析.

1 实验方法

本实验选用分析纯的氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 和化学纯的钨酸铵 ($\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为原料, 根据一定的摩尔配比将称量好的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别溶于去离子水中, 制成浓度为 0.25 mol/L 的 ZrOCl_2 溶液 50 mL , 0.25 mol/L 的 $\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24}$ 溶液 100 mL . 将去离子水和浓盐酸按体积比配制成 50 mL 不同浓度的盐酸溶液.

首先, 以双滴加法将 ZrOCl_2 和 $\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24}$ 溶液加入到 25 mL 去离子水中, 边滴加边搅拌, 控制混合液温度在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 2 h . 其次, 提高混合液的温度, 在不断搅拌的条件下向混合液滴加不同浓度的盐酸溶液, 继续搅拌 3 h . 最后, 将混合液转入带有聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 8 h .

反应完毕以后抽滤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干. 将前驱体 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在马弗炉中于 $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 $5\text{--}6\text{ h}$, 获得最终产物 ZrW_2O_8 .

在上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的 ZRY-2P 型综合热分析仪上对前驱体 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和产物 ZrW_2O_8 进行热重-差热分析 (TG-DTA). 空气气氛, 测温范围为 $25\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 参比物为光谱纯 Al_2O_3 . 常温 X 射线衍射 (XRD) 在日本 MAC 仪器公司 M21XRHF22 型 21 kW 超大功率 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 上进行. 晶胞常数用 PowderX 软件计算. 红外光谱分析采用美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 FT-IR 光谱分析仪.

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为在不同酸度条件下获得的前驱体的 XRD 图.

结果表明, 酸度对前驱体的生成有很大影响. 加入的盐酸浓度 $c_{\text{HCl}} \geq 6\text{ mol/L}$ 时, 可水热合成出多晶前驱体 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 这些前驱体加热后均可获得产物 ZrW_2O_8 .

图 2 为水热合成的 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($c_{\text{HCl}} = 6\text{ mol/L}$) 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 6 h 所得产物 ZrW_2O_8 的 XRD 图, 对其用 Powder X 软件进行指标化, 证实产物 ZrW_2O_8 为简单立方结构, 晶胞常数 $a = 0.91591\text{ nm}$, 晶胞体积为 0.76835 nm^3 , 与文献 [16] 和文献 [17] 的数据一致. 表明用本实验方法可以在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下获

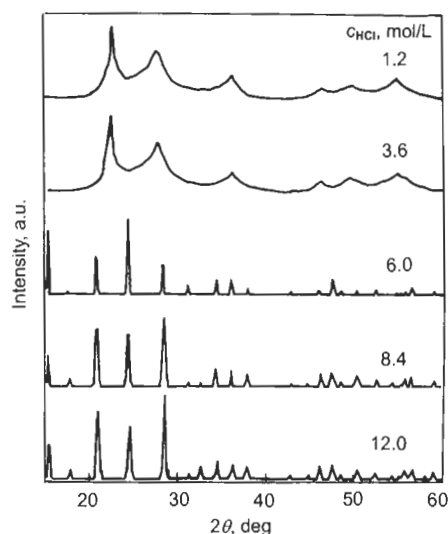


图 1 在不同酸度条件下获得的前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of synthesized precursors at different acidity conditions, crystalline compound $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ formed at $c_{\text{HCl}} \geq 6.0\text{ mol/L}$

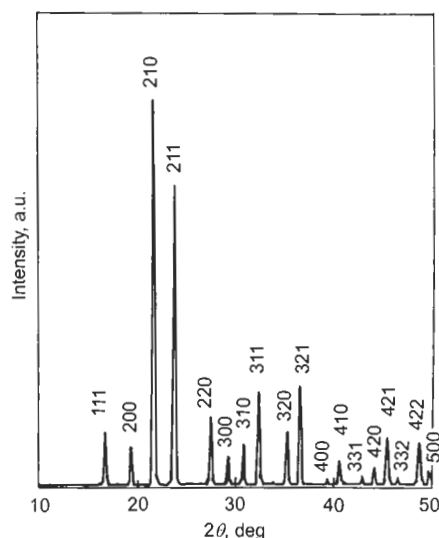


图 2 水热合成的多晶前驱体 ($c_{\text{HCl}} = 6\text{ mol/L}$) 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 6 h 后产物 ZrW_2O_8 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the product ZrW_2O_8 obtained by the crystalline precursor ($c_{\text{HCl}} = 6.0\text{ mol/L}$) after heat treatment for 6 h at $500\text{ }^\circ\text{C}$

得高纯立方 ZrW_2O_8 相, 比文献 [14, 15] 报道的低温合成 ZrW_2O_8 的温度还要低 100 °C, 周期也由 504 h 缩短至不到 24 h.

2.2 热重 - 差热分析

将前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 及产物 ZrW_2O_8 分别在 25—1050 °C 进行热重 - 差热分析 (TG-DTA), 结果见图 3a, b. 可见前驱体在较低温度 (500 °C) 条件下热处理即可获得产物 ZrW_2O_8 .

图 3a 为前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的 TG-DTA 图. 从图可见, TG 曲线上, 210—280 °C 的区域有一明显的失重台阶, 失重率为 7.7%; 而温度高于 300 °C 以后, 质量无明显变化, TG 曲线几乎为一条直线. DTA 曲线上, 200—300 °C 的区域有一尖锐的吸热峰与 TG 曲线的失重台阶相对应; 而温度高于 700 °C 时, DTA 曲线的斜率发生突变. 前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的 TG-DTA 图谱表明, 目标产物 ZrW_2O_8 在低温 (300—700 °C) 可能合成.

在图 3a 的 DTA 曲线上, 200—300 °C 的吸热峰是因前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 脱水失重吸热而引起的, $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 脱水生成 ZrW_2O_8 的理论失重率为 8.4%, 见式 (1), 而实际实验中失重率为 7.7%, 两者基本吻合. DTA 曲线在高于 700 °C 后的斜率突变是生成的 ZrW_2O_8 分解为 ZrO_2 与 WO_3 所致, 见式 (2). 将前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 放入马弗炉经 700 °C

加热 5—6 h, 再经 X 射线衍射分析, 生成物为 ZrO_2 和 WO_3 两相混合物. 这进一步说明, 在 DTA 曲线上从 700 °C 开始发生的斜率变化是因前驱体分解为 ZrO_2 和 WO_3 产生的.

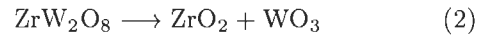
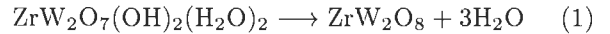


图 3b 为产物 ZrW_2O_8 的 TG-DTA 图. 从图可见, TG 曲线上, 温度低于 600 °C, 质量无明显变化, TG 曲线几乎为一直线, 而当温度高于 600 °C 后, TG 线略下降, 有少许失重. DTA 曲线上, 200 °C 左右有一不太明显的鼓包; 而当温度高于 740 °C 时, DTA 线的斜率发生突变. 产物 ZrW_2O_8 在温度低于 600 °C 时处于比较稳定的状态; 温度高于 600 °C, 产物 ZrW_2O_8 开始分解, 生成 ZrO_2 和 WO_3 , 见式 (2). 而差热曲线上 200 °C 左右的鼓包可能与立方相 ZrW_2O_8 由 α (空间群 $P2_13$) 有序相到 β (空间群 $Pa\bar{3}$) 无序相的相变有关 [2,18].

2.3 红外光谱分析

图 4 为原料 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $N_5H_{37}W_6O_{24} \cdot H_2O$ 和前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的红外谱图比较. 由于两种原料都含有结晶水, 而反应前驱体又含有 O—H 键, 因此, 在图 4 中, 波长为 3200 cm^{-1} 附近出现很强的 O—H 键的伸缩吸收峰, 波长为 1660 cm^{-1} 附近出现很强的 O—H 键的弯曲吸收峰. 原料 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 的红外谱峰在反应前驱体中消失或减弱被覆盖, 说明 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 在反应中的量明显减少; 而原料 $N_5H_{37}W_6O_{24} \cdot H_2O$ 在波长为 1400 cm^{-1} 附近 N—H 键很强的吸收峰, 也进一步说明了反应过程中 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 与 $N_5H_{37}W_6O_{24} \cdot H_2O$ 发生了反应.

图 5 为产物 ZrW_2O_8 与 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 前驱体的红外谱图的对比, 说明产物 ZrW_2O_8 是由前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 脱水生成的 (见式 (1)). 产物 ZrW_2O_8 的吸收峰不含前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$

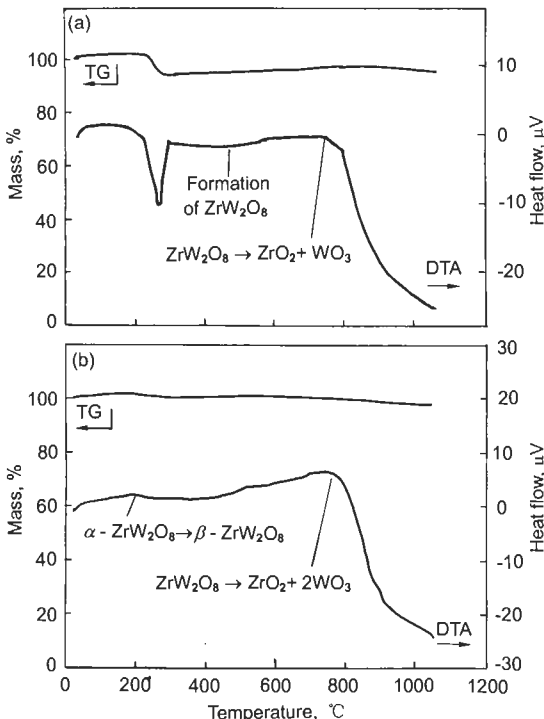


图 3 前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 及产物 ZrW_2O_8 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of crystalline precursor $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ (a) and product ZrW_2O_8 (b)

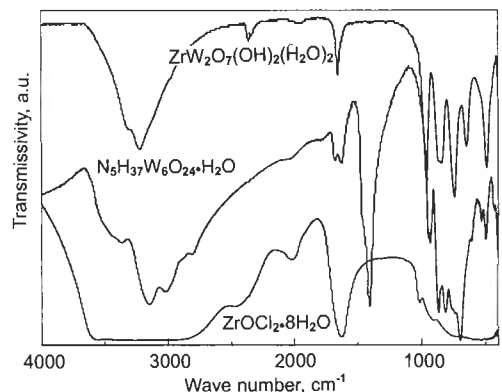


图 4 原料和前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的红外谱图

Fig.4 IR spectra of the primary materials and crystalline precursor $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$

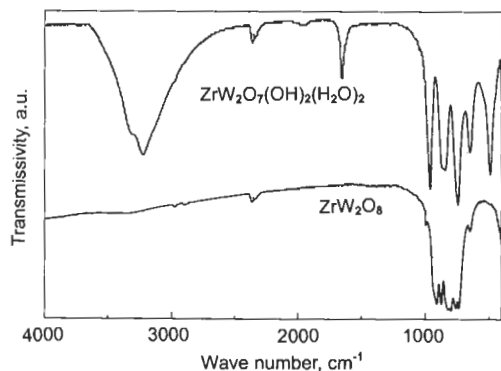


图5 前驱体和产物 ZrW_2O_8 的红外谱图对比

Fig.5 Comparison of IR spectra of the precursor and synthesized ZrW_2O_8

在波长为 3220 和 1650 cm^{-1} 附近出现的强的 O—H 键的吸收峰, 且产物 ZrW_2O_8 在波长为 2967 和 2863 cm^{-1} 附近的 Zr—O 键的吸收峰更为明显, 因此可以说产物 ZrW_2O_8 是前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 脱 OH 生成的. 用本方法合成的 ZrW_2O_8 的红外谱峰与文献 [13, 17] 报道的谱峰基本相同. 在图 5 中, 谱峰 995 , 908 和 874 cm^{-1} 对应 $[WO_4]$ 四面体的对称伸缩; 谱峰 798 , 762 和 739 cm^{-1} 对应 $[WO_4]$ 四面体的不对称伸缩.

3 结论

(1) 采用水热法, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 低温条件下成功合成了单一的负热膨胀材料 ZrW_2O_8 , 比报道的 ZrW_2O_8 的最低合成温度降低 $100\text{ }^\circ\text{C}$.

(2) 加入 $c_{HCl} \geq 6\text{ mol/L}$ 的盐酸时, 采用水热法可合成出多晶前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$.

(3) X 射线衍射和红外光谱分析表明, 获得的产物为单一立方相 ZrW_2O_8 .

(4) 运用热重-差热分析 (TG-DTA) 研究了前驱体 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 和产物 ZrW_2O_8 的热稳定性, 验证了低温合成负热膨胀材料 ZrW_2O_8 的可能性.

参考文献

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W. *Science*, 1996; 272: 90
- [2] Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D, Argyriou D N, Short S, Sleight A W. *Science*, 1997; 275: 61
- [3] Zhao X H. *Chin Chem Bull*, 1998; (11): 19
(赵新华. 化学通报, 1998; (11): 19)
- [4] Wang C, Wang T M, Shen R, Liang J K. *Physics*, 2001; 30: 772
(王 聪, 王天民, 沈 容, 梁敬魁. 物理, 2001; 30: 772)
- [5] Li S H, Zhao X H. *Rare Met Cemented Carbides*, 2002; 30(1): 14
(李淑欢, 赵新华. 稀有金属与硬质合金, 2002; 30(1): 14)
- [6] Nakajima N, Yamamura Y, Tsuji T. *Solid State Commun*, 2003; 128: 193
- [7] Holzer H, Dunand D C. *J Mater Res*, 1999; 14: 780
- [8] Verdon C, Dunand D C. *Scr Mater*, 1997; 36: 1075
- [9] Shen R, Wang C, Wang T M. *J Inorg Mater*, 2002; 17: 1089
(沈 容, 王 聪, 王天民. 无机材料学报, 2002; 17: 1089)
- [10] Chang L L Y, Scroger M G, Phillips B. *J Am Ceram Soc*, 1967; 50: 211
- [11] Khosrovani N, Sleight A W, Vogt T. *J Solid State Chem*, 1997; 132: 355
- [12] Kameswari U, Sleight A W, Evans J S O. *Int J Inorg Mater*, 2000; 2: 333
- [13] Shen R, Wang T M, Bai H L, Xiong C J. *Mater Eng*, 2003; (3): 3
(沈 容, 王天民, 白海龙, 熊常健. 材料工程, 2003; (3): 3)
- [14] Closmann C, Sleight A W. *J Solid State Chem*, 1998; 139: 424
- [15] Wilkinson A P, Lind C, Pattanaik S. *Chem Mater*, 1999; 11: 101
- [16] Kong X Y, Wu J S, Zeng Z P. *J Chin Ceram Soc*, 1999; 27: 265
(孔向阳, 吴建生, 曾振鹏. 硅酸盐学报, 1999; 27: 265)
- [17] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, Subramanian A, Sleight A W. *Chem Mater*, 1996; 8: 2809
- [18] Gallardo-Amores J M, Amador U, Moran E, Alario-Franco M A. *Int J Inorg Mater*, 2000; 2: 123