

# ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 的合成、表征与热膨胀特性

白海龙<sup>1</sup>, 沈容<sup>2</sup>, 周芸<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 材料与冶金学院, 云南 昆明 650093; 2. 中国科学院 物理所, 北京 100080)

**摘要:** 立方结构的 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 氧化物材料具有各向同性负热膨胀效应, 但难以用固相化学反应法制备. 采用水热法合成了 Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 热重 - 差热分析 (TG - DTA) 表明, Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 的 DTA 曲线上有明显的 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 结晶转变点, 且结晶点随 Mo 含量的增加而降低. 严格控制加热工艺条件, 将 Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 作为前驱体低温合成了 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 系列氧化物材料, 高温 X 射线衍射分析表明 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 具有强烈的负热膨胀效应.

**关键词:** 负热膨胀; ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub>; 水热法; X 射线衍射

**中图分类号:** TG174.23      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1007 - 855X(2004)05 - 0027 - 04

## Synthesis and Characteristics and Properties of ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub>

BAI Hai-long<sup>1</sup>, SHEN Rong<sup>2</sup>, ZHOU Yun<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> with cubic structure has the isotropic negative thermal expansion properties, but it is difficult to synthesize by using solid state reaction. Using the hydro - thermal method, Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> is prepared. The thermogravimetric and differential thermal analysis (TG - DTA) is employed to determine the transition of ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub>, and the results show the crystalline temperature of ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> decreases with the x value growth. The cubic ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> is synthesized under controlled heat treatment conditions with Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> as a precursor. X - ray results show the cubic ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> exhibits negative thermal expansion in the measured temperature range.

**Key words:** negative thermal expansion; oxides; hydro - thermal method; x - ray diffraction

## 0 引言

各向同性负热膨胀氧化物材料 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 是最具应用前景的负热膨胀材料<sup>[1-4]</sup>, Mo 可以替代 W 而成为 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub>, Mo 的加入对 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 结构和负热膨胀效应有着较大影响, 当 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 为立方结构时具有各向同性负热膨胀效应. 但由于钨(钼)氧化物在高温长时间烧结极易挥发, 尤其是 MoO<sub>3</sub>, 其熔点为 795℃, 相对于 WO<sub>3</sub>(熔点 1473℃)更易挥发, 因此要用固相化学反应法来合成含 Mo 的 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 极其困难. 20 世纪 70 年代, A. Clearfield<sup>[5]</sup>等采用水热法在 1 - 4M 盐酸中制成了 ZrMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 并对其结构进行了表征. 后来人们就利用此方法合成 Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 将其作为前驱体, 经过低温烧结合成 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub><sup>[6]</sup>. 这种方法合成 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 可以有效地防止钨(钼)氧化物分解, 因此合成物的纯度高, 质量稳定. 但对 Zr(W, Mo)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 向 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 转变规律目前还未见报道. 本文采用水热法合成了 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 首次用热重 - 差热分析对其加热转变规律进行了系统研究, 通过对其加热转变规律的认识, 可以严格控制加热工艺, 合成完全固溶立方 ZrW<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>8</sub> 系列氧化物材料.

收稿日期: 2004 - 02 - 23. 基金项目: 云南省自然科学基金(2000E0006Q)资助项目.

第一作者简介: 白海龙(1974~), 男, 工程师. 主要研究方向: 材料制备与物性. Email: bhl803@sina.com.

## 1 实验

$\text{ZrMo}_2\text{O}_8$  先驱体  $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的合成选用分析纯的钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )作为原料,制备方法参照文献进行<sup>[5]</sup>. 先驱体  $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $0 < x < 2.0$ )的合成原料选用钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 钨酸铵( $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ),合成方法参照文献<sup>[6]</sup>进行. 热重-差热分析(TG-DTA)在北京光学仪器厂生产的WCT-2A型微机差热天平上进行;X射线衍射分析(XRD)采用 Rigaku M21X 衍射仪,辐射源采用  $\text{CuK}\alpha$ , 衍射用连续扫描方式,扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ ;晶胞参数的计算采用 PowderX 软件<sup>[7]</sup>;扫描电镜采用 Cambridge Stereoscan 250 Mk2,用其配置的 Link-860 能谱分析仪进行元素分析.

## 2 结果与分析

### 2.1 热重-差热分析(TG-DTA)

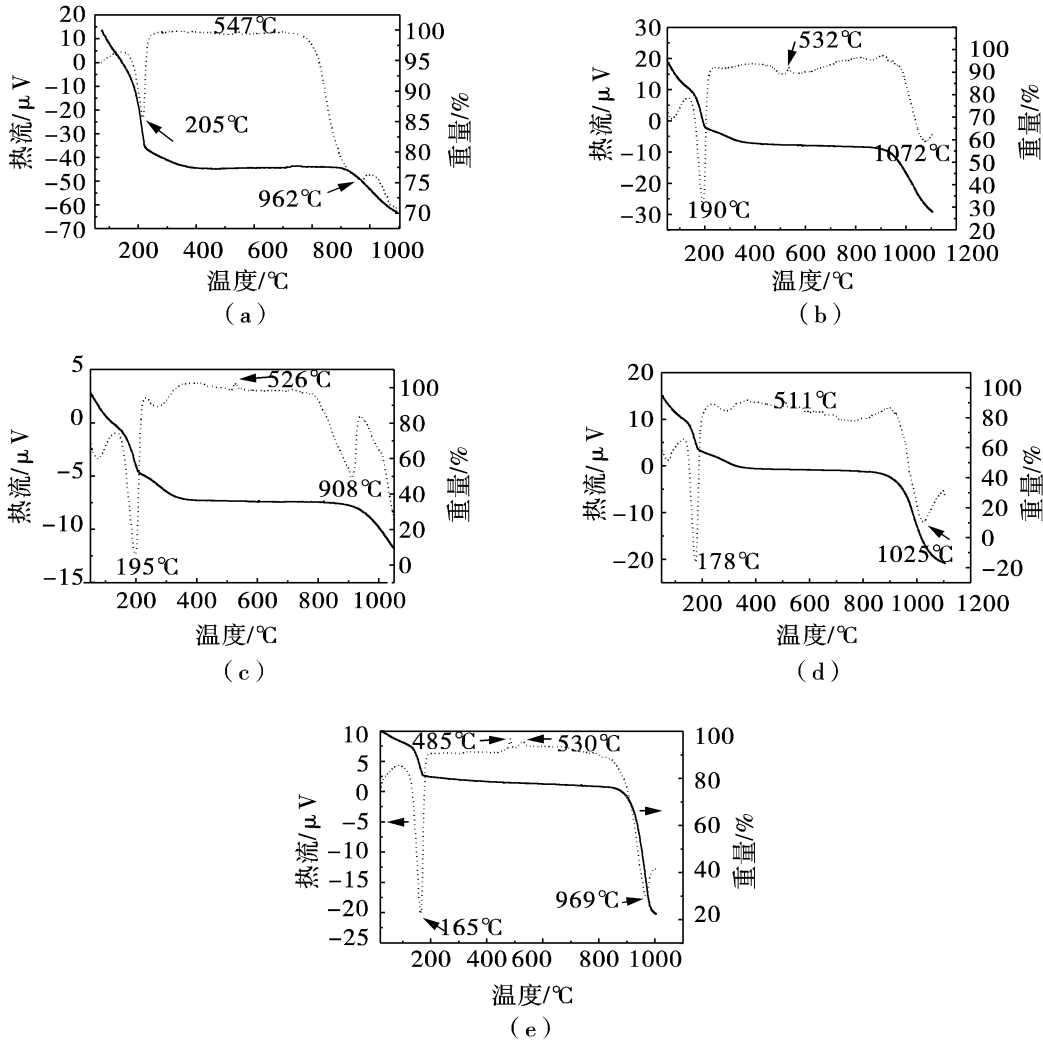


图1  $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的TG-DTA热分析曲线: (a)  $x=0.5$ , (b)  $x=1.0$ , (c)  $x=1.2$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2.0$   
 Fig.1 The TG-DTA curves of  $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ : (a)  $x=0.5$ , (b)  $x=1.0$ , (c)  $x=1.2$ , (d)  $x=1.5$ , (e)  $x=2.0$

$\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的 TG-DTA 热分析曲线如图 1 所示. 在  $100 \sim 210^\circ\text{C}$  的温度区间,  $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  的重量急剧减小, 在 DTA 曲线上出现尖锐的强吸热峰, 这是由于其中的结晶水和部分  $\text{OH}^-$  脱除引起的; 在  $210 \sim 800^\circ\text{C}$  温度区间, 剩余的  $\text{OH}^-$  逐渐去除, 重量损失较小(约 4%), 在 DTA 曲线上于  $547^\circ\text{C}$  ( $x=0.5$ ),  $524^\circ\text{C}$  ( $x=1.0$ ),  $485^\circ\text{C}$  和  $529^\circ\text{C}$  ( $x=2.0$ ) 处出现小放热峰, 这是  $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$  的结

晶转变峰.值得注意的是当  $x = 2.0$  时在  $485^\circ\text{C}$ 、 $529^\circ\text{C}$  出现两个小放热峰,它们分别是立方和三角  $ZrMo_2O_8$  的结晶温度;到  $800^\circ\text{C}$ ,  $MoO_3$  开始挥发,重量急剧下降.从 TG - DTA 曲线也可以看出,由于  $MoO_3$  的挥发性很强,因此难以用传统的固相化学反应法合成  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ .

### 2.2 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ 的合成

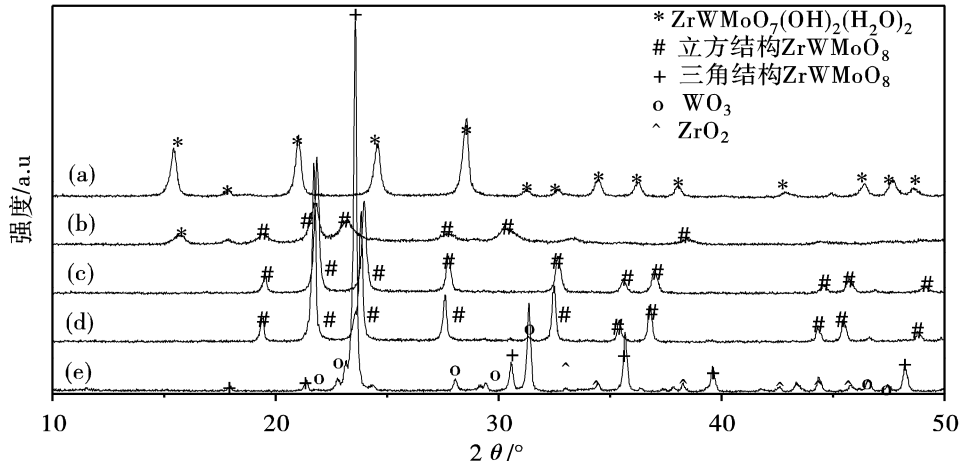
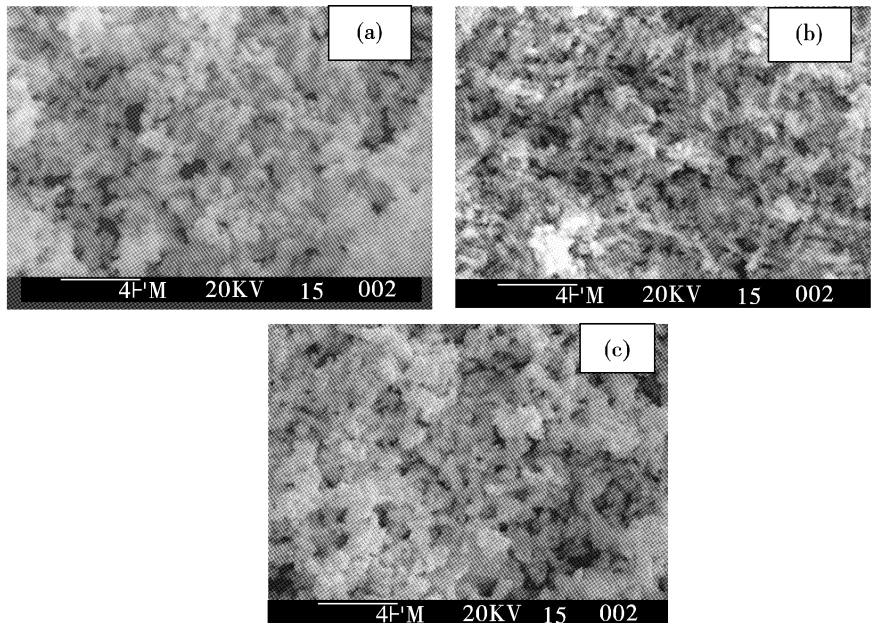


图2  $ZrWMoO_8$  的结晶动力学曲线 热处理前 (b)  $400^\circ\text{C}$  (c)  $500^\circ\text{C}$  (d)  $600^\circ\text{C}$  (e)  $700^\circ\text{C}$  (保温时间: 6h, 辐射源  $\text{CuK}\alpha$ )  
 Fig.2 The curve of crystallization Kinetics of  $ZrWMoO_8$  (a) before treatment, after 6h treatment at (b)  $400^\circ\text{C}$  (c)  $500^\circ\text{C}$  (d)  $600^\circ\text{C}$  (e)  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu K}\alpha$  radiation)

在  $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$  的 DTA 曲线上都存在着  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的结晶转变峰(见图 1),因此,将  $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$  加热能够获得  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  ( $0 < x < 2.0$ ).以  $ZrWMoO_8$  的合成为例.图 2(a)是  $ZrWMoO_7(OH)_2(H_2O)_2$  的 XRD 图谱,经计算其晶胞参数及体积为:  $a = b = 11.42(60)\text{Å}$ ,  $c = 12.477(37)$ ,  $V = 1630.846(46)\text{Å}^3$ .  $ZrWMoO_7(OH)_2(H_2O)_2$  在  $400 \sim 700^\circ\text{C}$  下保温 6 h,其结晶动力学曲线如图 2 所示.由图可见,当烧结温度为  $400^\circ\text{C}$  时,已经有立方  $ZrWMoO_8$  结晶形成;当温度升至  $500^\circ\text{C}$  保温 6 h,立方  $ZrWMoO_8$  结晶已经基本完成,但结晶度不高,表现为 XRD 的峰宽化; $600^\circ\text{C}$  烧结 6 h 可以得到结晶良好的立方  $ZrWMoO_8$ ;但如果继续升高温度,出现类似于三角  $ZrMo_2O_8$  的相,且有  $ZrO_2$ ,  $WO_3$  相出现(见图 2(e)).用类似的方法可以合成其它组份的  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ,只是加热温度随 Mo 含量  $x$  的增加而降低,这与  $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$  的 DTA 分析结果一致.从 DTA 曲线上还可以看到,  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的结晶温度随  $x$  的增加而降低(见图 1).



### 2.3 合成粉体的形貌

图 3 是用本法合成的  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  粉体的 SEM 照片.由图可见,合成样品的形貌基本相似,是由细小的晶粒团聚体组成,小晶粒呈小棒状,尺寸在  $0.5 \sim 1\mu\text{m}$  左右.能谱分析表明,小晶粒的成分与配制化合物的成分相同,说明得到

图3 (a)  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  (b)  $ZrWMoO_8$  (C)  $ZrW_{0.5}Mo_{1.5}O_8$  粉体形貌  
 Fig.3 SEM pictures of (a)  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  (b)  $ZrWMoO_8$  (C)  $ZrW_{0.5}Mo_{1.5}O_8$

的粉体成分均匀,且基本与化合物成分一致.

#### 2.4 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ 热膨胀性能的研究

采用变温 X 射线衍射的方法测定了  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的晶胞参数与温度的变化关系(图 4),由图可见,化合物的晶胞参数均随温度的升高而收缩,表现为“热缩冷胀”的负热膨胀效应,其热膨胀系数如表 1 所示.  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  室温下为  $\alpha-ZrW_2O_8$  相结构,当  $x = 1.0, 1.5$  时,  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  为  $\beta-ZrW_2O_8$  相结构.利用 X 射线衍射的方法可以确定  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  的  $\alpha-ZrW_2O_8$  相 $\rightarrow\beta-ZrW_2O_8$  相转变温度,其转变的标志是衍射峰(111), (310), (322), (331)消失.如图 5 所示,在  $82^\circ\text{C}$  以下,  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  为  $\alpha-ZrW_2O_8$ ,到  $85^\circ\text{C}$ ,衍射峰(111), (310), (322), (331)已经全部消失,表明  $\alpha-ZrW_2O_8$  相已经完全转变为  $\beta-ZrW_2O_8$  相,因此可以确定  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  的相变温度在  $82\sim 85^\circ\text{C}$  之间.用同样的方法可以确定其它组分的  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的有序-无序相转变点.  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  氧化物的负热膨胀特性可由“刚性单元模型”(Rigid Unit Modes)来解释,这在多篇文献中已有详细阐述<sup>[1-4,8]</sup>,这里不再赘述.

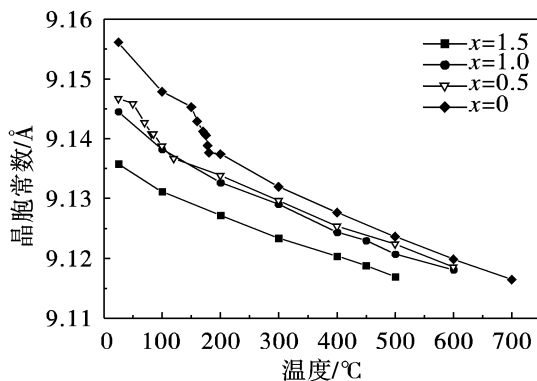


图4  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的晶胞参数与温度的关系, 曲线  
Fig.4 The cell parameters of  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  as a function of temperature

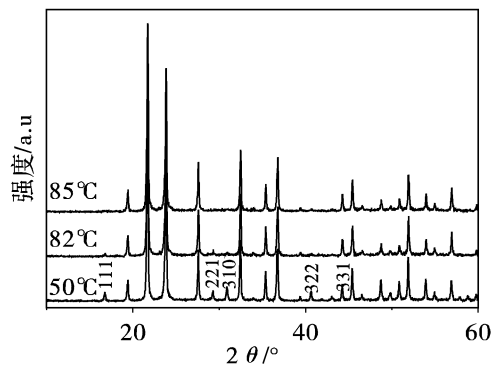


图5  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  在  $50\sim 85^\circ\text{C}$  温区的 XRD 衍射图谱  
Fig.5 X-ray diffraction pattern of  $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$  at  $50\sim 85^\circ\text{C}$

### 3 结论

用水热法成功合成了  $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$  ( $0 < x \leq 2.0$ ), 采用 TG-DTA 分析表明  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  的结晶转变温度随 Mo 含量的增加而降低, 严格控制加热工艺条件可以获得完全固溶的立方  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  氧化物. XRD 分析表明  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  具有明显的负热膨胀效应.

#### 参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T et al, Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $ZrW_2O_8$ [J]. Science, 1996, 272(5): 90~92.
- [2] 沈容, 王聪, 王天民. 新型“负热膨胀氧化物材料”[J]. 材料导报, 2001, 15(8): 35~38.
- [3] 王聪, 王天民, 沈容, 梁敬魁. 新型负热膨胀氧化物材料的研究[J]. 物理, 2001, 12(2): 773~777.
- [4] 沈容, 王聪, 王天民. “负热膨胀”氧化物材料  $ZrW_2O_8$  的研究现状[J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1089~1094.
- [5] Clearfield A, Blessing R H, The preparation and crystal structure of a basic zirconium molybdate and its relationship to ion exchange gels[J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34(8): 2643~2663.
- [6] Closmann C, Sleight A W, Haygarth J C, Low-temperature synthesis of  $ZrW_2O_8$  and Mo-substituted  $ZrW_2O_8$ [J]. J. Solid State Chem, 1998, 139(7): 424~426.
- [7] Dong C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data procession [J]. J. Appl. Cryst, 1999, 78(32): 838~838.
- [8] Pryde A K A, Hammonds K D, Dove M T et al. Rigid unit modes and the negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ [J]. Phase Trans, 1997, 61(6): 141~153.

表1  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$  氧化物的热膨胀系数

Tab.1 The thermal coefficients of  $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$

组分变经	$x = 0$	$x = 0.5$	$x = 1.0$	$x = 1.5$
$\alpha / \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-6.4	-5.4	-5.0	-4.2
温度范围/ $^\circ\text{C}$	25~700	25~600	25~600	25~500