

ZrW_{2-x}Mo_xO₈的合成、表征与热膨胀特性

白海龙¹, 沈容², 周芸¹

(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_{2-x}Mo_xO₈ 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)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, 热重-差热分析(TG-DTA)表明, Zr(W, Mo)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的 DTA 曲线上有明显的 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 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)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 作为前驱体低温合成了 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 系列氧化物材料, 高温 X 射线衍射分析表明 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 具有强烈的负热膨胀效应.

关键词: 负热膨胀; ZrW_{2-x}Mo_xO₈; 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_{2-x}Mo_xO₈

BAI Hai-long¹, SHEN Rong², ZHOU Yun¹

(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_{2-x}Mo_xO₈ 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)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ is prepared. The thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) is employed to determine the transition of ZrW_{2-x}Mo_xO₈, and the results show the crystalline temperature of ZrW_{2-x}Mo_xO₈ decreases with the x value growth. The cubic ZrW_{2-x}Mo_xO₈ is synthesized under controlled heat treatment conditions with Zr(W, Mo)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ as a precursor. X-ray results show the cubic ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 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 ZrW₂O₈ 是最具应用前景的负热膨胀材料^[1-4], Mo 可以替代 W 而成为 ZrW_{2-x}Mo_xO₈, Mo 的加入对 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 结构和负热膨胀效应有着较大影响, 当 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 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 MoO₃, 其熔点为 795℃, 相对于 WO₃ (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_{2-x}Mo_xO₈ 极其困难. 20 世纪 70 年代, A. Clearfield^[5] 等采用水热法在 1-4M 盐酸中制成了 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, 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)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, 将其作为前驱体, 经过低温烧结合成 ZrW_{2-x}Mo_xO₈^[6]. 这种方法合成 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 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)₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 向 ZrW_{2-x}Mo_xO₈ 转变规律目前还未见报道. 本文采用水热法合成了 ZrW_{2-x}Mo_xO₇(OH)₂(H₂O)₂, 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_{2-x}Mo_xO₈ 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

$ZrMo_2O_8$ 前驱体 $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的合成选用分析纯的钼酸钠($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)和氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)作为原料,制备方法参照文献进行^[5].前驱体 $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2(0 < x < 2.0)$ 的合成原料选用钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$),钨酸铵($(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$)和氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$),合成方法参照文献^[6]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 $CuK\alpha$, 衍射用连续扫描方式,扫描速度 $5^\circ/min$;晶胞参数的计算采用 PowderX 软件^[7];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)

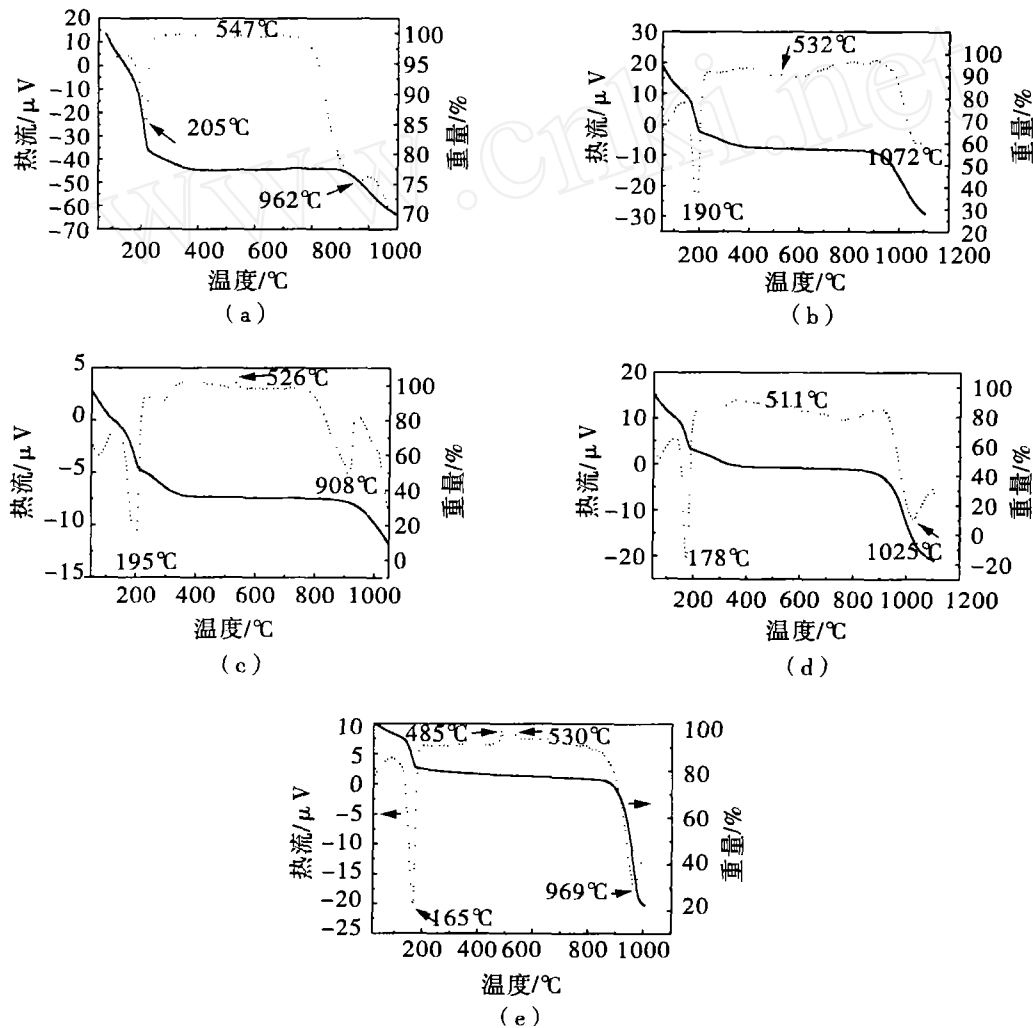


图1 $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的TG-DTA热分析曲线:(a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.2$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$
Fig.1 The TG-DTA curves of $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$: (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.2$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$

$ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2(H_2O)_2$ 的 TG-DTA 热分析曲线如图 1 所示.在 $100 \sim 210^\circ C$ 的温度区间, $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 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 OH^- 脱除引起的;在 $210 \sim 800^\circ C$ 温度区间,剩余的 OH^- 逐渐去除,重量损失较小(约 4%),在 DTA 曲线上于 $547^\circ C(x=0.5)$, $524^\circ C(x=1.0)$, $485^\circ C$ 和 $529^\circ C(x=2.0)$ 处出现小放热峰,这是 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ 的结

晶转变峰. 值得注意的是当 $x = 2.0$ 时在 485°C 、 529°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°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

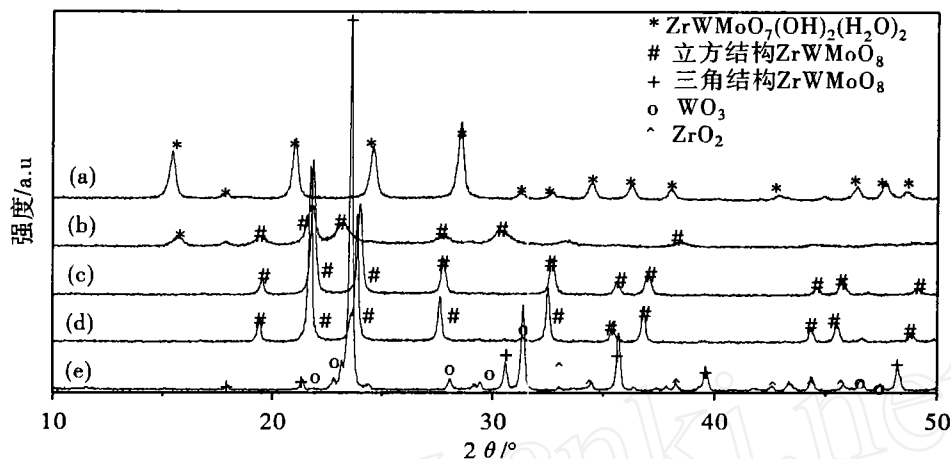


图2 $ZrWMoO_8$ 的结晶动力学曲线 热处理前 (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C (e) 700°C (保温时间: 6h, 辐射源 $\text{CuK}\alpha$)
Fig.2 The curve of crystallization Kinetics of $ZrWMoO_8$ (a) before treatment, after 6h treatment at (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C (e) 700°C ($\text{Cu K}\alpha$ radiation)

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: $a = b = 11.42(60)\text{\AA}$, $c = 12.477(37)$, $V = 1630.846(46)\text{\AA}^3$. $ZrWMoO_7(OH)_2(H_2O)_2$ 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, 当烧制温度为 400°C 时, 已经有立方 $ZrWMoO_8$ 结晶形成; 当温度升至 500°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°C 烧制 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).

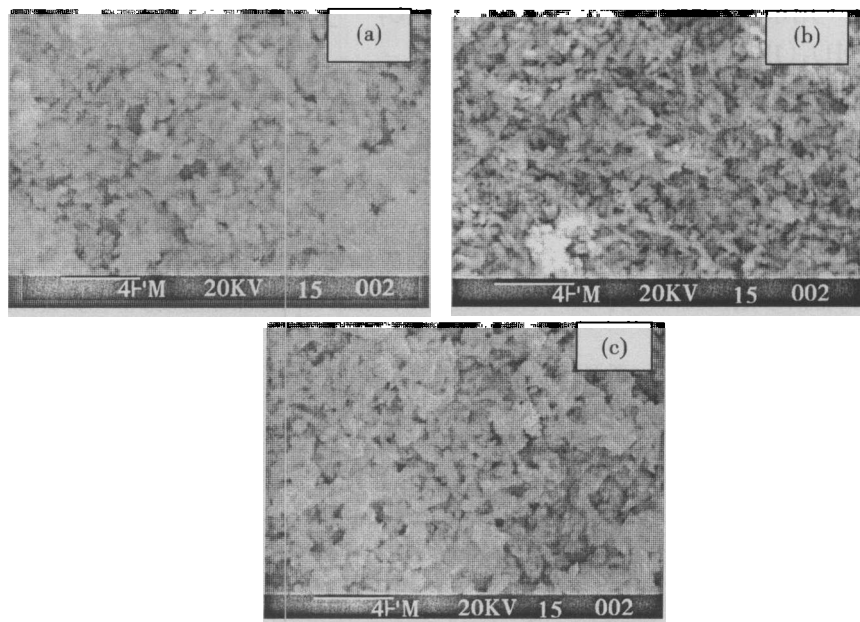


图3 (a) $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$ (b) $ZrWMoO_8$ (c) $ZrW_{0.5}Mo_{1.5}O_8$ 粉体形貌
Fig.3 SEM pictures of (a) $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$ (b) $ZrWMoO_8$ (c) $ZrW_{0.5}Mo_{1.5}O_8$

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

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℃ 以下, $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$ 为 $\alpha-ZrW_2O_8$,到 85℃,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 82~85℃ 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^[1-4,8],这里不再赘述.

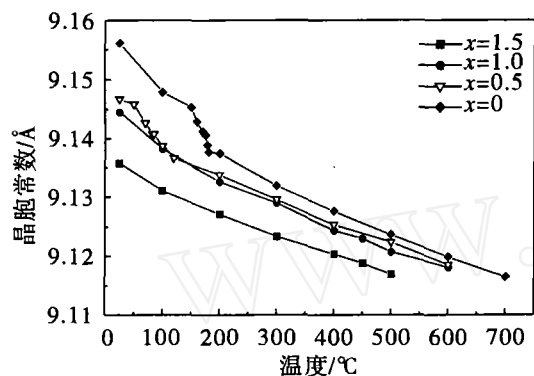


图4 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ 的晶胞参数与温度的关系, 曲线
Fig.4 The cell parameters of $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ as a function of temperature

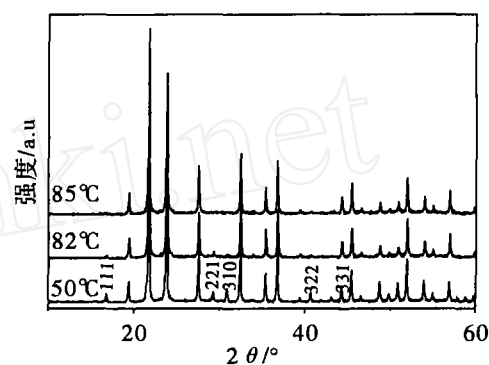


图5 $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$ 在 50~85℃ 温区的 XRD 衍射图谱
Fig.5 X-ray diffraction pattern of $ZrW_{1.5}Mo_{0.5}O_8$ at 50~85℃

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

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.