

制备方法对负热膨胀性 ZrW_2O_8 粉体的颗粒大小 以及负热膨胀性能影响的研究

孙秀娟 杨娟 刘芹芹 程晓农*
(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用共沉淀法、分步固相法和溶胶凝胶法制备负热膨胀性 ZrW_2O_8 粉体。以 XRD、SEM 和 TEM 对产物结构及形貌进行表征, 以原位 X 射线衍射分析粉体的负热膨胀特性。结果表明 3 种方法所制备的粉体均为单一立方结构的 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 相, 共沉淀法制备的粉体颗粒较大, 平均尺寸约为 $2.5\ \mu\text{m} \times 3.0\ \mu\text{m}$, 溶胶凝胶法制备的颗粒最小, 平均尺寸达到 100 nm。所得粉体均表现为较强的负热膨胀特性, 当粉体粒径相差不大时, 负热膨胀系数变化很小, 当颗粒粒径降低到纳米级时, 负热膨胀系数有减小的趋势。

关键词: 负热膨胀; ZrW_2O_8 ; 共沉淀; 分步固相法; 溶胶凝胶法

中图分类号: O614.24⁺1; O614.61⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1635-05

Effect of Preparation Method on Particle Size and Negative Thermal Expansion Property of Negative Thermal Expansion ZrW_2O_8 Powders

SUN Xiu-Juan YANG Juan LIU Qin-Qin CHENG Xiao-Nong*
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

Abstract: Negative thermal expansion (NTE) ZrW_2O_8 powders were synthesized using co-precipitation, solid state reaction and Sol-Gel route. The structure and morphology of the resulting powders were characterized by XRD, SEM and TEM, respectively. *In situ* X-ray diffraction measurements was used to analysis NTE property. The results indicate that the samples are single phase of $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. The powders prepared by co-precipitation were the biggest with an average dimension of $2.5\ \mu\text{m} \times 3.0\ \mu\text{m}$, the powders prepared by Sol-Gel route was the smallest with an average dimension of 100 nm. Powders had strong NTE property. The thermal expansion coefficient of ZrW_2O_8 was about the same when the particle size was in micrometer range and differed not too much. But when the particle size decreased to nanometer range, the thermal expansion coefficient was in a decreased trend with the particle size.

Key words: negative thermal expansion; ZrW_2O_8 ; co-precipitation; solid state reaction; Sol-Gel route

氧化物 ZrW_2O_8 在其热稳定区域(0.3~1 050 K)保持良好的各向同性的负热膨胀特性, 热膨胀系数达到 $-8.7 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ [1-3], 得到人们广泛的关注。该氧化物在光学平面镜、光纤通信领域、医用材料、低温传感器、热电偶及日常生活等方面有巨大的潜在应用价值, 其中单一立方相的获得是关键。从 $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$

相图 [4] 可知: ZrW_2O_8 只在 1 105~1 257 °C 很窄的温度范围内热力学稳定, 当温度在 780~1 105 °C 温度区间时会分解为 ZrO_2 和 WO_3 , 在 780 °C 以下, ZrW_2O_8 处于亚稳态, 这为制备 ZrW_2O_8 带来了困难。一般来说制备粉体的方法包括固相法 [4-6]、共沉淀法 [7,8]、溶胶凝胶法 [9,10]、单晶生长法 [11]、喷雾干燥法 [12] 等等。其中

收稿日期: 2006-04-30。收修改稿日期: 2006-06-16。

国家自然科学基金项目(No.50372027), 江苏省自然科学基金项目(No.BK2003404), 江苏省高新技术项目(No.BG2004026)和江苏省国际合作项目(No.BZ2004034)资助。

*通讯联系人。E-mail: zihesun@163.com

第一作者: 孙秀娟, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机材料的制备和性质。

固相法原理、过程简单、易操作;共沉淀法原料混合均匀、合成工艺简单、合成周期短、易于工业化;溶胶凝胶法能有效地降低反应温度,制备出纳米级粉体。鉴于3种方法的特点,在本工作中分别采用分步固相法、共沉淀法和溶胶凝胶法来制备 ZrW_2O_8 粉体,同时考察不同制备方法对粉体颗粒大小、负热膨胀性能的影响。

1 实验部分

1.1 共沉淀法制备 ZrW_2O_8 粉体

以分析纯硝酸氧锆 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和钨酸铵 $[\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为原料。按 Zr^{4+} 和 W^{6+} 溶液(溶液浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 物质的量的比 1:2 互相混合,混合的同时用磁力搅拌器搅拌。溶液立即析出白色沉淀,用硝酸($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和氨水(26%)调节溶液的 pH 值约为 4。继续搅拌 1 h 后,用离心机离心(不用洗涤),倒掉上层清液后,在 100°C 烘干得 ZrW_2O_8 前驱体。将前驱体在箱式电炉中于 600°C 热处理 2 h,取出空冷,用玛瑙研钵研磨均匀,压片后置于铂金坩锅内,在硅钼棒高温电炉中于 1180°C 热处理 3 h,所得样品以冰水浴淬冷,烘干研磨得到 ZrW_2O_8 粉体。

1.2 固相法制备 ZrW_2O_8 粉体

以市售分析纯 ZrO_2 和 WO_3 为原料,按一定的化学计量比称量。将 ZrO_2 和 WO_3 放入玛瑙研钵中混合研磨 20 min 后放入石英坩锅中,在 600°C 加热 4 h 后取出,置于空气中降温;调温至 800°C 加热 8 h,随炉冷却后取出研磨 40 min;接着在 900°C 加热 12 h,随炉冷却后取出研磨 40 min;于 1220°C 保温 3 h,淬冷得到产物。

1.3 溶胶凝胶法制备 ZrW_2O_8 粉体

以分析纯硝酸氧锆 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和钨酸铵 $[\text{N}_5\text{H}_{37}\text{W}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 为原料。向 15 mL 蒸馏水中缓慢滴加按物质的量的比 1:2 配置的 Zr^{4+} 、 W^{6+} 溶液(溶液浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),同时用磁力搅拌器搅拌,溶液立即析出白色沉淀。搅拌 10 h 后,将 50 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 加入到混合溶液中回流 48 h。静置 21 d,洗涤干燥,经 610°C 热处理后,得到产物。

1.4 表征

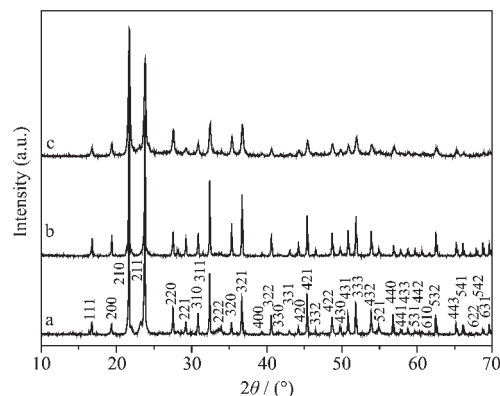
以 Rigaku D/max2500 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相结构,辐射源采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),以 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 速率连续扫描;通过原位 X 射线装置,以 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 速率连续扫描,分别测定室温、 100°C 、 150°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 和

700°C 保温 20 min 样品的衍射图;用 Powder X 软件^[13]计算不同温度下的晶胞参数;以 JXA-840A 和 PHILIPS XL-30ESEM 扫描电子显微镜(电压为 25 kV)、PHILIPS TEMLNAI-12 透射电镜(电压为 120 kV)观察样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

根据 ZrO_2 - WO_3 二元相图,分别选择 1220°C 保温 3 h、 1180°C 保温 3 h 和 610°C 保温 5 h 作为固相法、共沉淀法和溶胶凝胶法的合成温度和时间。图 1 是 3 种不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的 XRD 图。与标准 XRD 图(JCPDS 50-1868)相比,3 种方法制备的粉体均为单一立方结构的 ZrW_2O_8 。在 3 种方法中,采用的分步固相法与传统固相反应(温度 $>1100^\circ\text{C}$,时间 $>24 \text{ h}$,多次焙烧)相比,有效地减少了合成时间,减少了 WO_3 的挥发,提高了产物的纯度(图 1(b)),但是该方法也存在实验过程复杂的不足。溶胶凝胶法有效地降低了反应温度,在低于 ZrW_2O_8 的分解温度(780°C)下合成所需粉体(图 1(c)),使热处理方便,但是溶胶凝胶法实验周期较长。共沉淀法由于合成工艺简单,合成周期短,便于实现工业化而被使用,制备得到的 ZrW_2O_8 粉体纯度较高(图 1(a))。

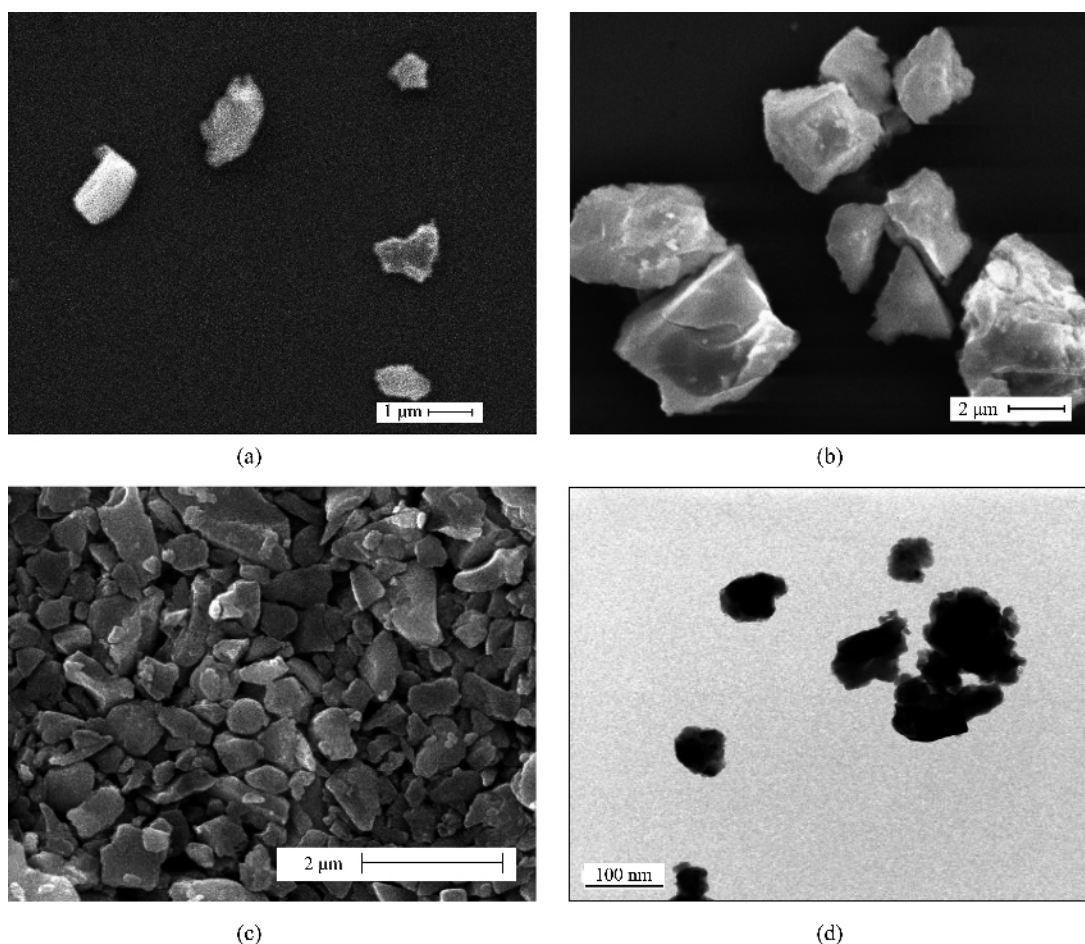


(a) co-precipitation method; (b) solid state reaction; (c) Sol-Gel route

图 1 不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of ZrW_2O_8 powders prepared by different methods

2.2 粉体形貌分析

图 2 是不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的形貌。由图可知,采用共沉淀法制备的粉体颗粒较大(图 2(b)),平均尺寸达到 $2.5 \mu\text{m} \times 3.0 \mu\text{m}$ 。比分步固相法制备的粉体颗粒(图 2(a), $1.5 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$)还大。这



(a) solid state reaction; (b) co-precipitation method; (c) co-precipitation method (PEG); (d) Sol-Gel route

图2 不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的图

Fig.2 Images of ZrW_2O_8 powders prepared by different methods

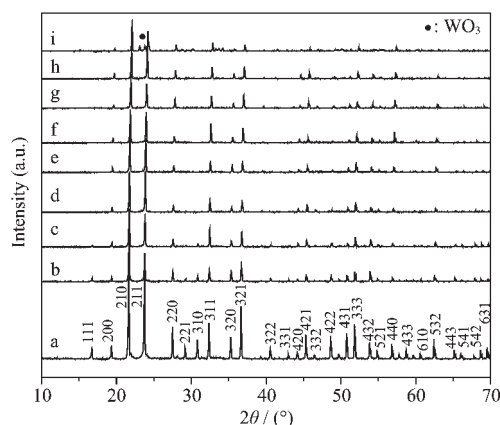
是由于分步固相法虽然采用固态粉体为原料,但在本工作中通过充分研磨从而制备出粒度细、比表面大的反应物原料,通过加压成片使反应颗粒充分均匀接触,因而使 ZrW_2O_8 粉体颗粒减小。为改变共沉淀法颗粒较大的缺点,在工作中加入少量聚乙二醇(PEG)为分散剂。由于 PEG 为高分子聚合物,经过高温处理后挥发,不影响粉体的纯度。图 2(c)是加入 PEG 后制备的 ZrW_2O_8 粉体的 SEM 照片,与图 2(b)相比,粉体粒径降低,平均尺寸约为 $0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$ 。这是因为加入分散剂后增加了离子间的空间位阻,从而有效地防止了粉体的团聚现象。由此可以看出共沉淀法可以有效地控制粉体的粒径。图 2(d)是溶胶凝胶法制备的 ZrW_2O_8 粉体的 TEM 照片。粉体颗粒为絮状,平均尺寸约为 100 nm。该方法比其他方法制备的粉体颗粒都小,这是由于溶胶凝胶法在液相下均匀混合进行反应,反应生成物是稳定的溶胶体系,经过一定时间转化为凝胶,凝胶中含有大量

液相或气孔,使得在热处理过程中粉体颗粒不易产生严重团聚,得到的粉体在原子级水平结合,颗粒细小^[14]。同时溶胶凝胶法的热处理温度较低,减小了颗粒的长大,从而使获得的颗粒细小。

2.3 负热膨胀特性分析

图 3 是固相法制备的 ZrW_2O_8 的原位 XRD 图。由图可知随着温度的升高, ZrW_2O_8 粉体的衍射峰缓慢的向右方移动(图 4, $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$),对于立方结构的粉体, 2θ 角增大, d 值减小,说明晶胞参数减小,这表示 ZrW_2O_8 的体积随着温度的升高而收缩。

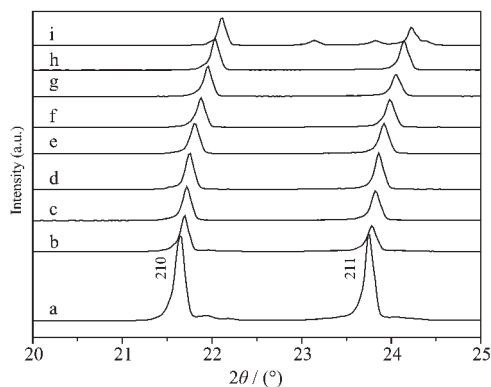
ZrW_2O_8 产生 NTE 的原因与其结构有关。立方 ZrW_2O_8 是 ZrO_6 八面体与 WO_4 四面体通过桥氧原子 O 共顶角连接组成的开放骨架结构。当 Zr-O-W 键的桥氧原子的低能横向振动时,共顶角的 ZrO_6 和 WO_4 多面体发生耦合转动,由于 Zr-O、W-O 键是强键,因此这种多面体的协同耦合的转动不会引起多面体畸变,结果使非键合的 $\text{Zr}\cdots\text{W}$ 距离减小。随温度的增



(a) room temperature; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C; (f) 400 °C; (g) 500 °C; (h) 600 °C; (i) 700 °C

图 3 1220 °C 热处理后 ZrW_2O_8 粉体在不同温度下的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns at different temperatures for ZrW_2O_8 powders after heat treatment at 1220 °C



(a) room temperature; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C; (f) 400 °C; (g) 500 °C; (h) 600 °C; (i) 700 °C

图 4 1220 °C 热处理后 ZrW_2O_8 粉体在不同温度下的局部放大 XRD 图

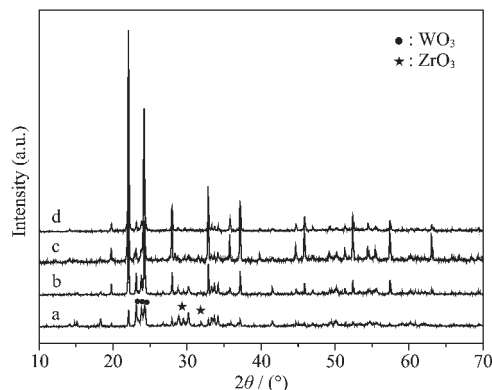
Fig.4 Part of XRD patterns at different temperatures for ZrW_2O_8 powders after heat treatment at 1220 °C

加氧原子的振动振幅加大,因而温度升高时体积不断收缩,导致“冷胀热缩”负热膨胀效应^[15]。

比较图 3 中(c)与(d),发现衍射峰发生了明显的变化,衍射峰(111)、(221)、(310)、(322)、(331)等峰消失,这是由于随着温度的升高, ZrW_2O_8 结构中的 WO_4 四面体沿[111]方向发生有序向无序的转变,变为空间群为 $Pa\bar{3}$ 的 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 。这就证明在 150 °C 与 200 °C 之间发生了 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 相向 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 相的转变。对其它方法制备的粉体进行相同的检测,所得结果一样。

比较图 3 中(h)、(i),发现在 700 °C 有 WO_3 的衍

射峰出现,其他方法制备的 ZrW_2O_8 粉体也发生此现象,由此可知,在 600~700 °C 之间 ZrW_2O_8 粉体发生分解。图 5 是不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体在 700 °C 的 XRD 图。根据 XRD 数据计算^[16]得到各方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的分解率。共沉淀法、固相法、共沉淀(PEG)、溶胶凝胶法的分解率分别为 100%、18.3%、8.3%、7.5%。由此可知,随着粉体的细化,粉体的热稳定性呈上升的趋势。



(a) co-precipitation method; (b) solid state reaction; (c) co-precipitation method (PEG); (d) Sol-Gel route

图 5 不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体在 700 °C 的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns at 700 °C for ZrW_2O_8 powders synthesized by different methods

图 6 是不同方法制备的 ZrW_2O_8 粉体的晶胞参数与温度的关系。由图可知,随着温度的升高,晶胞参数随之减小。在同一温度下,随着粉体颗粒的减小,晶胞参数有减小的趋势。经过直线拟合,计算出不同方法制备的粉体的热膨胀系数,如表 1 所示。由表可知,温度较低时 ZrW_2O_8 的负热膨胀系数较大;随着温度的升高,负热膨胀系数有所降低,这是因为

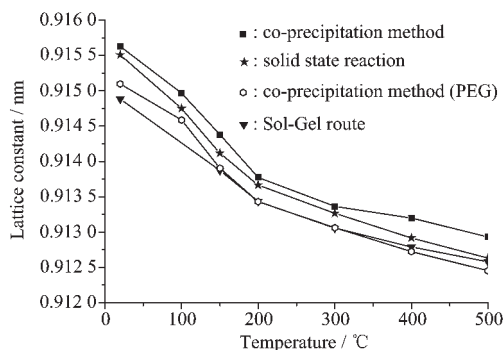


图 6 ZrW_2O_8 粉体的晶胞参数与温度的关系

Fig.6 Temperature effect on lattice constants of ZrW_2O_8 powders

表 1 ZrW_2O_8 粉体的热膨胀系数
Table 1 Negative thermal coefficient of ZrW_2O_8 powders

Sample	Room temp. ~150 °C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	200~500 °C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	Room temp. ~500 °C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Co-precipitation	-10.35	-2.59	-6.02
Solid state reaction	-11.58	-3.77	-6.31
Co-precipitation (PEG)	-9.73	-3.58	-6.00
Sol-Gel	-8.51	-3.09	-5.07

在 150 °C 与 200 °C 之间发生了 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 相向 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 相的转变。但在室温~500 °C 范围内,随着粉体颗粒的逐渐减少,负热膨胀系数基本不变;只有当粉体颗粒变化较大时,负热膨胀系数有减小的趋势。

3 结 论

- (1) 采用分步固相法、共沉淀法和溶胶凝胶法分别在 1 220 °C 保温 3 h、1 180 °C 保温 3 h 和 610 °C 保温 5 h 制备出纯 ZrW_2O_8 粉体。
- (2) 共沉淀法制备的 ZrW_2O_8 粉体颗粒较大,平均尺寸达到 $2.5 \mu\text{m} \times 3.0 \mu\text{m}$,比分步固相法制备的颗粒($1.5 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$)大,当在共沉淀法中加入适量 PEG 后,得到的粉体颗粒明显减小,平均尺寸约为 $0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$ 。溶胶凝胶法制备的粉体平均尺寸达到 100 nm。
- (3) ZrW_2O_8 粉体的负热膨胀系数随着粉体颗粒的逐渐减小,负热膨胀系数基本不变;只有当粉体颗粒变化较大时,负热膨胀系数有减小的趋势。
- (4) ZrW_2O_8 粉体在 150~200 °C 之间发生相变,在 600~700 °C 发生分解,随着粉体颗粒的减小,粉体的热稳定性增加。

参考文献:

[1] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, et al. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**: 2809~2823
[2] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. *Science*, **1996**,**272**:90~92
[3] Evans J S O, David W I F, Sleight A W. *Acta Crystallogr. B*,

1999,**55**:333~340
[4] Chang L L Y, Scroger M G, Philips B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**,**50**(2):211~215
[5] CHENG Xiao-Nong(程晓农), SUN Xiu-Juan(孙秀娟), YANG Juan(杨娟), et al. *Jiangsu Daxue Xuebao(Chinese Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition))*, **2005**,**26**(4): 350~353
[6] Kameswari U, Sleight A W, Evans J S O. *Inter. J. Inorg. Mater.*, **2000**,**2**:333~337
[7] SUN Xiu-Juan(孙秀娟), YANG Juan(杨娟), LIU Qin-Qin(刘芹芹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(9):1412~1416
[8] SHEN Rong(沈容), WANG Tian-Min(王天民), BAI Hai-Long(白海龙), et al. *Cailiao Gongcheng(Chinese Journal of Materials Engineering)*, **2003**,**3**:3~6
[9] Lind C, Wilkinson A P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2002**,**25**:51~56
[10]Wilkinson A P, Lind C, Pattanaik S. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**: 101~108
[11]Kowach G R. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**212**:167~172
[12]Meyer C D, Driessche I V, Hoste S. *Engineering Materials*, **2002**,**206~213**:11~14
[13]Dong C. *J. Appl. Cryst.*, **1999**,**32**:838~838
[14]XU Jian-Mei(徐建梅), ZHANG De(张德). *Dizhi Keji Qingbao(Chinese Geological Science and Technology Information)*, **1999**,**18**(4):103~106
[15]Tao J Z, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**173**:442~448
[16]JIANG Wei-Hui(江伟辉), XIAO Jian-Cheng(肖兴成), ZHOU Jian-Er(周健儿), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Materials)*, **2000**,**15**(1):163~168