



负热膨胀材料研究进展

梁 源^{1,2} 周鸿颖³ 梁二军^{*,1} 袁 斌¹ 晁明举¹

(¹ 郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(² 复旦大学物理系, 上海 200433)

(³ 东华大学应用物理系, 上海 201620)

摘要: 本文介绍了负热膨胀材料的制备技术、结构、性能、应用及热缩机理研究的主要进展。分析了负热膨胀材料合成及其应用中存在的主要问题, 讨论了刚性单元模型及其局限性, 给出了热缩机理理论和实验特别是第一性原理声子谱计算和拉曼光谱研究的最新进展、存在问题及发展趋势。指出了负热膨胀材料研究中应重点解决的一些重要问题。

关键词: 负热膨胀材料; 制备技术; 结构; 热缩机理

中图分类号: O611.6; O614.32; O614.61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1551-07

Progress in Negative Thermal Expansion Materials

LIANG Yuan^{1,2} ZHOU Hong-Ying³ LIANG Er-Jun^{*,1} YUAN Bin¹ CHAO Ming-Ju¹

(¹ School of Physics and Engineering, Key Laboratory of Materials Physics of the Ministry of Education of China, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(² Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(³ Department of Applied Physics, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: This review describes the progress in synthesis techniques, structures, properties, applications and contracting mechanisms on heating of negative thermal expansion materials. Problems related to the synthesis and applications of negative thermal expansion materials are analyzed. The rigid unit mode model and its limitations to explain the mechanisms of negative thermal expansion are discussed. Particular attention has been paid to the recent achievements in understanding the mechanisms of negative thermal expansion from phonon behaviors by first principles calculations and Raman spectroscopic studies. Main challenge and future research interests are suggested.

Key words: negative thermal expansion materials; synthesis method; structure; mechanism of negative thermal expansion

绝大多数材料具有热胀冷缩的性质, 热胀冷缩产生的应力常是器件疲劳、性能下降、失效甚至断裂和脱落的主要原因。虽然人们早就知道几种化合物的负热膨胀现象, 如钙钛矿结构的铁电材料、四面体结构的半导体、冰、石英和沸石, 但这些材料只在低温或很窄的温度范围内出现负热膨胀, 且通常是各向异性的。1996 年美国俄勒冈州立大学 Sleight

研究组报道 ZrW_2O_8 在 0.3~1 050 K 范围具有各向同性的大的负热膨胀系数^[1]。由于涵盖室温范围的负热膨胀材料使剪裁材料的热学性质、制备任意膨胀系数的复合材料成为可能, 因此, 负热膨胀材料在航空航天、微电子、光电子、光通信、精密机械和燃料电池等领域具有广泛的应用前景, 引起了科学家的关注, 使之成为材料科学的研究热点之一。

收稿日期: 2008-06-02。收修改稿日期: 2008-07-31。

河南省杰出人才创新基金与河南省高校创新人才基金资助项目(No.0121001200; No.1999-125)。

*通讯联系人。E-mail: ejliang@zzu.edu.cn

第一作者: 梁 源, 女, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 负热膨胀材料。

1997 年美国 Discover 杂志将 ZrW_2O_8 负热膨胀研究评选为 100 项重大发现之一。

由于之前人们对负热膨胀材料知之甚少,为什么 ZrW_2O_8 系列材料具有如此大的负热膨胀系数,其热缩机理是什么,结构与性能之间有什么联系,还有哪些材料具有类似性质,如何利用负热膨胀材料来制备零膨胀和任意膨胀系数的复合材料和器件等便成为需要回答的科学和技术问题。近年来负热膨胀材料的研究取得了许多重要进展^[2,3],本文结合本课题组的研究,就负热膨胀材料制备技术、结构、性能、热缩机理和应用研究的主要进展、存在问题和发展趋势进行综述。

1 负热膨胀材料制备技术

1.1 固相反应法

固相反应是合成负热膨胀材料的主要方法之一。该方法基于高温下原子在不同原料颗粒之间的扩散反应,一般选用氧化物(如 ZrO_2 和 WO_3)或盐类(如硝酸氧锆和偏钨酸铵)为原料,经过混合-研磨-压块-烧结-快速冷却等过程合成。为了保证纯度,需多次重复这一过程^[4-6]。根据相图,立方相 ZrW_2O_8 只在 1378~1530 K 范围内热力学稳定^[7],但可以通过快速冷却得到室温下稳定的材料。固相反应的主要缺点是:(i)耗时长,耗能高,一般需要 3~5 d 才能得到高纯度的样品,其中净烧结时间一般要 48 h。(ii) WO_3 在长时间烧结过程中的挥发会造成化学比失配。为了解决这一问题,目前主要采取在烧结坯料上覆盖一层 WO_3 ,或把原料密封在石英安泡中烧结,或将坯料夹在两块铂金板间烧结等^[8]。Evans 研究组^[9]将 ZrO_2 和 WO_3 混合原料放入石英安泡中在 1473 K 烧结 14 h 后,立即放入液氮中冷却,得到的样品纯度只有 72%,其余 28% 为 ZrO_2 和 WO_3 。(iii) 固相反应法适于制备部分负热膨胀材料,如 ZrW_2O_8 、 HfW_2O_8 、 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Sc}, \text{Al}, \text{Y}$ 等; $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) 等,但不能合成具有负热膨胀性质的 ZrMo_2O_8 和 HfMo_2O_8 立方相。

1.2 液相合成法

液相合成法主要包括水热法^[5]、共沉淀法^[5]、燃烧法^[5]、溶胶-凝胶法^[5,9]、喷雾干燥烧结法^[10]和前驱体法^[11]等。此法多采用盐类化合物,如以硝酸氧锆和偏钨酸铵等为原料,在溶剂(需加酸类试剂)中反应。一般是先配制溶液、混合、加酸类试剂、在一定温度下搅拌反应、然后进行过滤、水洗、烘干和烧结。液相合成法的高温反应时间短,成分均匀,但其制备过

程一般较长,步骤多,如溶胶-凝胶法至少需 1~3 周时间。燃烧法合成速度快,但以尿素和硝酸为燃料,将液体反应物在热炉中加热产生大量氨气和氮化合物。立方相 ZrMo_2O_8 和 HfMo_2O_8 目前只能通过前驱体法合成^[12]。

1.3 激光快速反应合成法

激光快速反应法是我们研究组发展的一种负热膨胀材料的快速合成技术。它以激光为加热源,原料吸收激光能量,迅速熔化并在熔池中反应。目前已用该技术合成了 ZrW_2O_8 、 HfW_2O_8 、 $\text{Y}_2(\text{MO}_4)_3$ 、 $\text{La}(\text{MoO}_4)_3$ 等材料^[13-17]。激光合成的负热膨胀材料表现出许多新的特点:一般为非常致密的块体;微观结构为纳米颗粒或纳米线。如 ZrW_2O_8 和 HfW_2O_8 等凝固为由定向生长的纳米线组成的致密块体。由于激光合成材料快速凝固的特点,快速凝固过程中产生的压应力大小与合成工艺条件有关,因此,可以控制生成 ZrW_2O_8 的 γ 相、 α 相或二者的混合相^[13,14]。该方法是目前最快的合成方法,合成一个样品仅需几秒钟。激光合成负热膨胀材料属于非平衡态下的合成技术,不完全遵从平衡态下材料合成的规律,激光与材料相互作用规律还有待于进一步研究。激光合成负热膨胀材料的工艺还需要进一步优化和改进,如双光束错位扫描、样品旋转、分时控制激光功率等。

1.4 快速烧结合成技术

这是在激光快速合成法基础上发展的一种快速合成负热膨胀材料的技术,介于传统固相反应与激光合成之间。先在高温下反应,再在较低适当温度范围内保温反应,可一次得到高纯度样品。图 1 是用该方法合成的 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 、 $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ 、 $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$ 和 $\alpha\text{-HfMo}_2\text{O}_8$ 的 XRD 图。

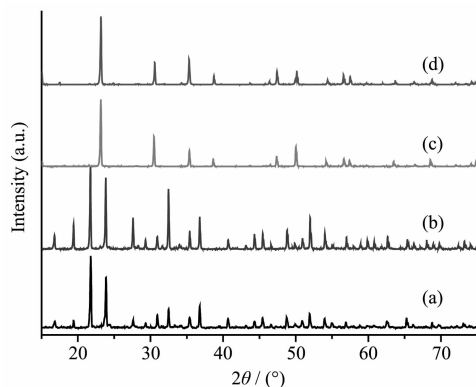


图 1 快速烧结合成(a) $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 、(b) $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ 、(c) $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$ 和(d) $\alpha\text{-HfMo}_2\text{O}_8$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, (b) $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$, (c) $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$ and (d) $\alpha\text{-HfMo}_2\text{O}_8$ synthesized by rapid sintering method

HfMo₂O₈ 的 XRD 图,烧结时间仅 20 min。表明该方法能够快速合成负热膨胀材料。目前该技术已用于合成 ZrW₂O₈、HfW₂O₈、Sc₂(WO₄)₃ 等系列负热膨胀材料,并申请了专利^[18]。该方法的主要特点是快速和节能。

2 负热膨胀材料的结构和性能

2.1 AM₂O₈(A=Zr, Hf; M=W, Mo)系列负热膨胀材料

AM₂O₈ 系列负热膨胀材料具有各向同性的膨胀性质。立方相(α 相)ZrW₂O₈ 可以看作由 WO₄ 四面体和 ZrO₆ 八面体组成的框架结构,ZrO₆ 八面体每个顶角的 O 原子与 WO₄ 四面体共享,而 WO₄ 四面体只有 3 个顶角的 O 原子与 ZrO₆ 八面体共享,第 4 个 O 原子只与 W 相连。ZrW₂O₈ 有 3 种基本晶体结构:常压下从 0~440 K 为立方结构(α 相,膨胀系数 -9.0×10^{-6} K⁻¹),440~1 050 K 转化为另一立方相(β 相,膨胀系数 -5.4×10^{-6} K⁻¹)。 α -ZrW₂O₈ 在 0.21 GPa 压力下开始向正交相(γ 相,膨胀系数 -1.0×10^{-6} K⁻¹)转变,约在 0.5 GPa 完全转变为正交相,当压力>2.4 GPa 时开始向非晶转化,到 7.6 GPa 时完全转化为非晶态^[4]。HfW₂O₈ 与 ZrW₂O₈ 有相同的结构和类似性能,但它从 α 相向 γ 相转变的起始压力为 0.6 GPa^[19]。激光合成的 γ 相 ZrW₂O₈ 致密块体在 389 K

转变为 α 相,在 440 K 转变为 β 相,但 α 相仅在 389 K 以上稳定,当温度回到室温时又恢复为 γ 相,这与其他方法制备的样品不同^[13,14]。ZrMo₂O₈ 一般结晶为单斜(β 相)或三角相(α 相),而 HfMo₂O₈ 一般只能结晶为三角相(α 相)。三角相为由 MoO₄ 四面体和 AO₆ 八面体组成的层状结构,AO₆ 八面体每个顶角的 O 原子与 MoO₄ 四面体共享,而 MoO₄ 四面体只有 3 个顶角的 O 原子与 AO₆ 八面体共享,只与 Mo 相连的第 4 个 O 原子指向层间,这种结构不具有负热膨胀性质。立方相(γ 相)ZrMo₂O₈ 和 HfMo₂O₈ 的结构与 α -ZrW₂O₈ 相同,具有各向同性的负热膨胀性质。

2.2 M(CN)₂(M=Zn, Cd)系列负热膨胀材料

M(CN)₂(M=Zn, Cd 等)是目前知道的具有最大各向同性负热膨胀系数的材料[Zn(CN)₂: -16.9×10^{-6} K⁻¹;Cd(CN)₂: -20.4×10^{-6} K⁻¹],有 3 种可能的构型(见图 2),即由 MC₄ 和 MN₄ 2 个四面体构成,或由 MC₃N 和 MCN₃ 2 个四面体构成,或由 MC₂N₂ 2 个四面体构成,但目前实验上尚无法确定其准确构型^[20]。为了解决这一困难,我们最近利用第一性原理计算了 M(CN)₂ 的能量与构型关系^[21],确定最可能的构型为由 MC₄ 和 MN₄ 构成的立方结构,由于各种构型能量差别很小,可以预言一般制备样品应该为 3 种构型的混合体^[20]。

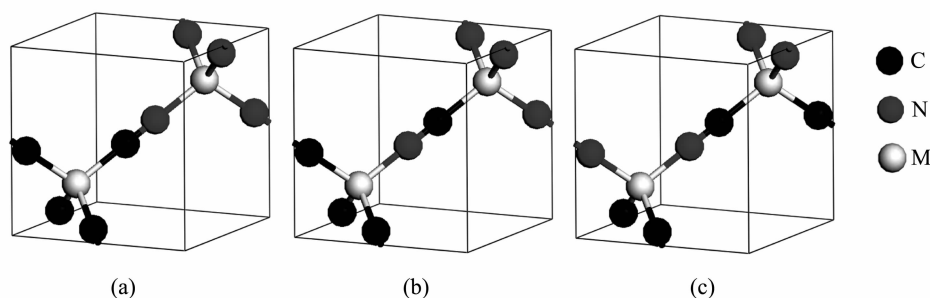


图 2 M(CN)₂ (M=Cd, Zn)的 3 种可能构型

Fig.2 Three possible configurations of M(CN)₂ (M=Cd, Zn)

2.3 A₂(MO₄)₃(A=Sc, Y, Lu 等; M=W, Mo)系列负热膨胀材料

A₂(WO₄)₃ 系列材料的结构与 A³⁺的离子半径有关^[22]。当 A³⁺的离子半径位于 La³⁺到 Dy³⁺离子半径之间时结晶为单斜相(空间群 C2/c),形成 WO₄ 四面体和 AO₈ 多面体共边结构;而当 A³⁺的离子半径位于 Ho³⁺到 Al³⁺离子半径之间时结晶为正交相(空间群 Pnca),形成 WO₄ 四面体和 AO₆ 八面体共享顶角的框架结构。A₂(MoO₄)₃ 系列材料与 A₂(WO₄)₃ 系列材料

有类似性质,当 A³⁺的离子半径位于 La³⁺到 Gd³⁺离子半径之间时结晶为四面体结构;而当 A³⁺的离子半径位于 Y³⁺到 Lu³⁺离子半径之间时结晶为正交相结构^[23]。只有正交结构才具有负热膨胀性质。Sumithra 等研究了 A₂(MoO₄)₃(A=Y, Er, Yb, Lu)的负热膨胀系数与稀土离子半径的关系,发现负热膨胀系数随离子半径减小而减小^[23]。Filho 等用高压拉曼光谱研究了 Sc₂(MoO₄)₃ 的压力相变,发现在 0.27 GPa 压力下 Sc₂(MoO₄)₃ 开始由正交相向单斜相转变,在 6~12

GPa 下转变为非晶^[24]。Varga 等^[25]用同步辐射 XRD 研究了 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的压力相变, 发现在 0.3 GPa 和 2.8 GPa 分别发生正交-单斜和单斜-未知相的相变。

该系列材料的主要特点是具有各向异性的负热膨胀性质(见表 1), 且室温下具有很强的吸水性, 只有当结晶水被释放后才表现出负热膨胀性质^[16,22,23]。

表 1 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列材料的热膨胀系数

Table 1 Thermal expansion coefficients of $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ family materials

Materials	$\alpha_a / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_b / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_l / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Temperature / K
$\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$	-9.78	-5.13	-6.68	-7.34	473~1 073
$\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$	-10.14	-3.35	-6.70	-6.74	473~1 173
$\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$	-10.20	-2.65	-6.41	-6.38	473~1 073
$\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$	-9.70	-2.89	-5.74	-6.18	473~1 173
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$	-6.5	5.63	-5.74	-2.2	10~450
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	3.02	3.02	12.83	6.36	R.T.~1 173
$\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$	-11.69	-6.57	-10.04	-9.36	R.T.~1 073
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$	-10.84	-3.34	-8.57	-7.56	R.T.~1 073
$\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$	-10.02	-2.29	-5.21	-6.04	R.T.~1 073
$\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$	-8.69	-1.64	-7.75	-6.02	R.T.~1 073
$\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	-8.41	10.82	-8.73	-6.30	200~300

2.4 其他系列负热膨胀材料

已发现的负热膨胀材料还有 $\text{A}_2\text{O}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Ag}_2\text{O})$ ^[26]、 AM_2O_7 (ZrV_2O_7 , ZrP_2O_7 等)^[27]、 AO_2 (zeolites, AlPO_4 -17)^[28]、 AMO_3 (NbOPO_4)^[29]等。 Cu_2O 在 240 K 以下为负热膨胀, 膨胀系数为 $-2.4 \times 10^{-6} \text{ K}$, Ag_2O 在 10~500 K 范围为负热膨胀, 膨胀系数为 $-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。 AM_2O_7 是由 AO_6 八面体和 MO_4 四面体共享顶角的框架结构, 只不过 2 个 MO_4 四面体共享第 4 氧原子。 ZrV_2O_7 和 HfV_2O_7 从 375~1 075 K 为负热膨胀。 ZrP_2O_7 在 566 K 以上为低热膨胀, $\text{ZrP}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ 固溶体负热膨胀温度范围可扩展到室温。

3 热缩机理研究进展及发展趋势

3.1 刚性单元模模型及其局限

负热膨胀机理是最基本的科学问题, 也是目前该领域讨论和研究的热点之一。为了解释负热膨胀现象, Pryde 等^[30]提出了刚性单元模(RUM)模型, 即把 ZrW_2O_8 看作是由 ZrO_6 八面体和 WO_4 四面体刚性单元组成, 2 个刚性单元通过共顶角氧原子连接, 认为连接 Zr-O-W 的氧原子的横向振动使 Zr 与 W 之间距离拉近, 导致负热膨胀。Cao 等^[31,32]通过对 X 射线吸收的精细结构分析, 认为氧原子的横向运动不是引起负热膨胀的原因, 负热膨胀来自 WO_4 与其最近的 3 个 ZrO_6 的关联振动。Trucker 等^[33]对 X 射线散射数据进行 Monte Carlo 模拟, 研究了 α - ZrW_2O_8 的低温局域结构, 其结果支持 RUM 模型, 而不支持关

联振动模机制。RUM 模型导致的一个直接结论是负热膨胀只与 $<10 \text{ meV}$ 的声子模有关。因此, 一些研究组用中子散射来研究 ZrW_2O_8 的低温声子谱随压力和温度的变化, 有些结果支持 RUM 模型^[3,33,34], 但有些结果与 RUM 模型不符。低温拉曼光谱也显示高频光学声子模对负热膨胀有贡献^[35]。Tao 等^[36]研究了 RUM 在负热膨胀中的作用, 认为负热膨胀与是否存在 RUM 没有直接联系, 但氧原子的横向运动对产生负热膨胀是重要的。Catherine 等^[37]通过热导率的研究认为高非谐性低能声子-声子耦合是导致负热膨胀的原因, RUM 与负热膨胀有些关系, 但不是负热膨胀的标志。最近, Goodwin 提出了线性桥式框架结构 RUM 的数目和性质的计算方法^[38]。

太赫兹时域频谱研究表明 α - ZrW_2O_8 和 α - HfW_2O_8 分别在 1.233 THz(41 cm^{-1})和 1.172 THz(39 cm^{-1}) 有明显的声子吸收, 但三角相 ZrMo_2O_8 和 HfMo_2O_8 均不存在相应的声子模; 而变温 Raman 光谱研究则表明, α - ZrW_2O_8 和 α - HfW_2O_8 在 100 cm^{-1} 以下存在 3 个振动模, 且均对负热膨胀有贡献。随着从 α 相向 β 相的转变, 40 cm^{-1} 附近的声子模消失。这些结果表明, 在 β 相中引起负热膨胀的声子数目减少是导致 β 相比 α 相负热膨胀系数小的直接原因, 而且表明 RUM 与负热膨胀之间存在直接联系。我们用变温 Raman 光谱研究了 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x < 3$), 发现结晶水不仅阻碍其天平动、平移动和晶格振动, 而且抑制

伸缩振动和弯曲振动,所有对称和反对称伸缩振动和多数弯曲振动模的 Grüneisen 参数均为负值,证明高频光学声子模对 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的负热膨胀有明显贡献,这是难以用简单的 RUM 模型解释的^[16]。

RUM 模型假设在弯曲振动中 M-O (M 为金属)键长基本保持不变,因此预言 M-O-M 为线性链时低温下 O 原子的横向振动引起负热膨胀。这一模型的问题是:(i)一般情况下,M-O-M 为非线性链,如对于 ZrM_2O_7 , $\angle \text{M-O-M}=130^\circ \sim 160^\circ$ (M=P);对于 AW_2O_8 , $\angle \text{A-O-W}=154.3^\circ$ (A=Zr), 171.8° (A=Hf),与这一模型的假设不符;(ii)大多材料的负热膨胀性质并不限于低温(如 ZrW_2O_8 为 0.3~1 050 K; $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 可到 1 150 K),在室温及以上温度 M-O 键的键长随温度升高而伸长,这也与 RUM 模型假设不符。RUM 模型虽然可以解释部分框架结构材料的负热膨胀现象,但并不能适用所有的负热膨胀材料,如 Cu_2O 和 Ag_2O 的负热膨胀不能用 RUM 模型解释,这类材料成为最近理解金属原子动力学及其与负热膨胀现象之间关联性的焦点^[26,39]。

3.2 热缩机理的理论研究及其发展趋势

热膨胀的物理基础是声子模的非简谐振动。Mittal 等^[3,34,40,41]用晶格动力学方法研究了 ZrW_2O_8 的声子谱,认为只有小于 10 meV 的声子对负热膨胀有贡献,这与许多实验结果不符。晶格动力学计算基于经验势,不能准确描述声子模随体积的变化,导致计算的 Grüneisen 参数过大(~ -40),热膨胀系数值过低。该计算方法得到的声子态密度及频率与中子散射实验结果相差甚远,高频段与实验结果完全不符。要深入理解负热膨胀的机理,还需要更为精确的声子谱的理论计算(特别是第一性原理从头计算)。我们计算了 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 的弹性模量、键序、每个光学声子模频率及其 Grüneisen 参数。在 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 中, $\text{C}\equiv\text{N}$ 、Zn-C 和 Zn-N 的键序分别为 1.82、0.53 和 0.39;而在 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ 中, $\text{C}\equiv\text{N}$ 、Cd-C 和 Cd-N 的键序分别为 1.76、0.43 和 0.30,这表明不能把 $\text{ZnC}_{4-x}\text{N}_x$ 和 $\text{CdC}_{4-x}\text{N}_x$ 四面体看作刚性单元,但可以把 $\text{C}\equiv\text{N}$ 看作准刚性单元。图 3 是计算得到的对 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 有重要贡献的几种振动模式^[21,42]。利用第一性原理从头计算来揭示热缩机理已成为一个新动向^[21,42-44]。

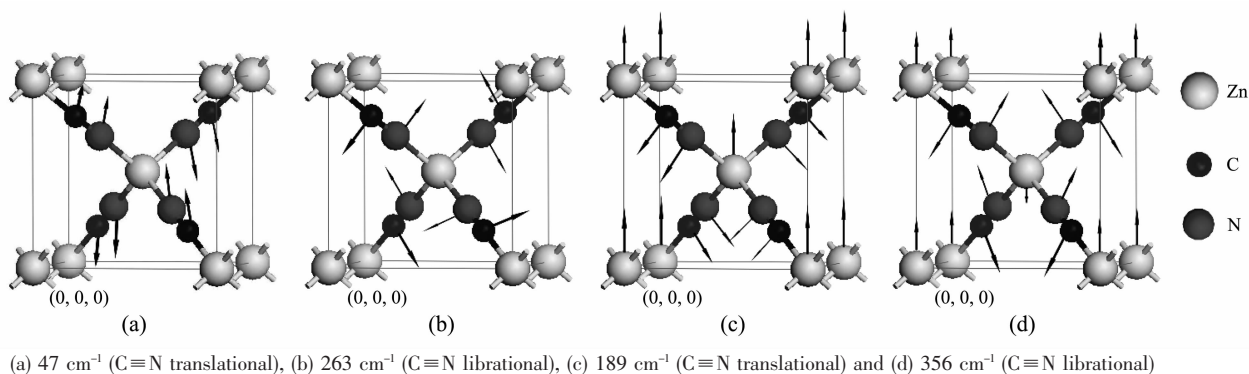


图 3 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 中对负热膨胀有主要贡献的振动模式

Fig.3 Typical vibrational manners of the phonon modes contributing to NTE in $\text{Zn}(\text{CN})_2$

4 负热膨胀材料的应用及其相关问题

4.1 任意膨胀系数复合材料的制备及应用

零膨胀和任意膨胀系数金属、陶瓷、高分子等复合材料在工程、精密机械和器件等方面具有重要应用,如既有高的导电性又能与硅的热胀系数匹配的导电材料、与航天器承力壳体热胀系数相匹配的隔热壳体材料、稳定光纤 Bragg 光栅和光纤激光器中心波长的光通信器件、热胀系数相匹配的高温固体燃料电池的电极、电解质及密封材料等。 $\text{Cu}/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ^[45,46]、 $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ^[47,48]、 $\text{Al}/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ^[49]、polyimide/

ZrW_2O_8 ^[50]和混凝土/ ZrW_2O_8 等复合材料的制备和性能研究已有报道。美国、日本、欧洲及台湾等研究者在利用负热膨胀材料制作光通信器件、光波导、硬盘驱动器读写头、印刷电路板、电子器件、电子封装、LCD(液晶显示)投影器、信息处理用电子陶瓷等方面已申请了许多专利。零膨胀和任意膨胀系数金属、陶瓷、高分子等复合材料制备技术及器件研发必将成为今后研究的主要方向。

4.2 负热膨胀材料应用的相关问题

多数负热膨胀材料在复合材料制备的压力和温度范围内存在相变,且相变前后的膨胀系数差别

较大,这是复合材料制备和应用必须考虑的。如 ZrW_2O_8 在 0.21 GPa 开始由 α 相向 γ 相转变, $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 在 0.25 GPa 由正交相(负热膨胀)转变为单斜相(热膨胀)。Cu/ ZrW_2O_8 的研究表明^[45],由于 α - ZrW_2O_8 在复合材料的制备过程中转化为 γ - ZrW_2O_8 ,使复合材料膨胀系数与设计的理论预期有较大偏差。我们对激光制备的 γ - ZrW_2O_8 致密块体温度相变研究表明^[14], γ - ZrW_2O_8 致密块体在 390K 以上可以转化 α - ZrW_2O_8 ,但当温度回到室温时,它又恢复为 γ - ZrW_2O_8 。也就是说,在致密块体环境中, ZrW_2O_8 一旦转化为 γ 相,难以恢复为室温下稳定 α 相,这与疏松环境中 α 相可以在室温下稳定是不同的。 ZrW_2O_8 在 440 K 会发生 α 到 β 相的转变,这两个相具有不同的膨胀系数;它在 770~1 050 K 之间还会部分分解为 ZrO_2 和 WO_3 。

Yamamura 等^[51]制备了 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$) 固溶体,发现当 Sc 的掺杂为 4% 时, α 相向 β 相的转变温度为 360 K,比 ZrW_2O_8 低 80 K。Allen 等^[52]制备了 $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ 固溶体,发现当 $x=0.5$ 时 α 相向 β 相的转变温度为 270 K,比 ZrW_2O_8 低 170 K。Nakajima 等^[53]制备了 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{W}_2\text{O}_8$ 固溶体,发现相变温度随 x 的增大而上升。赵新华研究组^[54]制备了 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Er}$) 固溶体,研究了固溶度与掺杂离子半径的关系,发现固溶度随替代离子半径的增大而下降,并研究了相变温度与掺杂浓度的关系。胡中波研究组^[55-58]也开展了 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 系列材料固溶体 $\text{A}_{2-x}\text{B}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ 的制备、结构和热膨胀性质研究。能否将负热膨胀材料的压力相变点进一步提高、温度相变点进一步远离使用的温度范围,同时兼顾其负膨胀性质是一个具有挑战性的课题。

5 结 语

负热膨胀材料使零膨胀和任意膨胀系数的金属、陶瓷、高分子等复合材料及器件制备成为可能,在工程材料、精密机械、光通信器件、硬盘驱动器读写头、印刷电路板、电子器件、电子封装、LCD 投影机、电子陶瓷甚至发光器件和离子电池等方面具有重要的应用前景。传统制备方法过程复杂和成本过高是制约其大量应用的主要瓶颈,进一步发展快速节能且环境友好的批量制备技术具有重要意义。负热膨胀材料的结构、性能研究已取得大量进展,但仍有许多问题有待研究。零膨胀和任意膨胀系数金属、陶瓷、高分子等复合材料和器件制备技术、负热

膨胀材料压力/温度相变行为对复合材料压力/温度变化行为的影响等还需要进一步研究。热缩机理一直是该领域研究的热点和难点之一,揭示热缩机理是负热膨胀材料研究的最基本的科学问题,仍将是今后研究的主要方向之一。

参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. *Science*, **1996**,**272**:90~92
- [2] Barrera C D, Bruno J A O, Barron T H K, et al. *J. Phys: Condens. Mat.*, **2005**,**17**:217~252
- [3] Mittal R, Chaplot S L, Choudhury N. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**,**52**:211~286
- [4] Varga T, Wilkinson A P, Jupe A C, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**,**72**:024117
- [5] Kameswari U, Evans J S O, Sleight A W. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**,**2**:333~337
- [6] Hampson M R, Allen S, King I J, et al. *Solid State Sci.*, **2005**,**7**:819~826
- [7] Chang L L Y, Scroger M G, Phillips B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**,**4**:211~215
- [8] Chen J C, Huang G C, Hu C. et al. *Scripta Materialia*, **2003**,**49**:261~266
- [9] Noailles L, Dunn B, Larson D, et al. *Eur. Ceram. VIII*, **2004**,**264**:363~366
- [10] Meyer C D, Driessche I V, Hoste S. et al. *Eur. Ceram. VII*, **2002**,**206**:11~14
- [11] Lind C, Wilkinson A P, Rawn C J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:990~994
- [12] Lind C, Wilkinson A P, Rawn C J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:3354~3359
- [13] Liang E J, Wu T A, Yuan B, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2007**,**40**:3219~3223
- [14] Liang E J, Wang S H, Wu T A, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**,**38**:1186~1192
- [15] Liang E J, Wang J P, Xu E M, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2008**,**39**:887~892
- [16] Liang E J, Huo H L, Wang J P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:6577~6581
- [17] Liang E J, Huo H L, Wang Z, et al. *Solid State Sci.*, Published on Line: doi:10.1016/j.solidstatesciences.**2008**.04.008.
- [18] LIANG Er-Jun (梁二军), ZHOU Hong-Ying (周鸿颖). *Chinese Patent No.*200610107012.X.
- [19] Chen B, Muthu D V S, Liu Z X, et al. *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2002**,**14**:13911~13916
- [20] Chapman K W, Chupas P J, Kepert C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:7009~7014

- [21]Ding P, Liang E J, Jia Y, et al. *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2008**,**20**:275224
- [22]Sumithra S, Umarji A M. *Solid State Sci.*, **2004**,**6**:1313~1319
- [23]Sumithra S, Umarji A M. *Solid State Sci.*, **2006**,**8**:1453~1458
- [24]Paraguassu W, Maczka M, Filho A G S, et al. *Vibr. Spectrosc.*, **2007**,**44**:69~77
- [25]Varga T, Wilkinson A P, Lind C, et al. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**:214106
- [26]Artioli G, Dapiaggi M, Fornasini P. et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**,**67**:1918~1922
- [27]Stinton G W, Hampson M R, Evans J S O. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:4352~4358
- [28]Tao J Z, Sleight A W. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**:1473~1479
- [29]Amos T G, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**160**:230~238
- [30]Pryde A K A, Hammonds K D, Dove M T, et al. *J. Phys.: Condens. Mat.*, **1996**,**8**:10973
- [31]Cao D, Bridges F, Kowach G R, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**,**89**:215902
- [32]Cao D, Bridges F, Kowach G R, et al. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**:014303
- [33]Tucker M G, Goodwin A L, Dove M T, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**,**95**:255501
- [34]Mittal R, Chaplot S L, Kolesnikov A I, et al. *Phys. Rev. B*, **2003**,**68**:054302
- [35]Ravindran T R, Arora A K. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**,**86**:4977
- [36]Tao J Z, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**173**:442~448
- [37]Kennedy C A, White M A. *Solid State Commun.*, **2005**,**134**: 271~276
- [38]Goodwin A L. *Phys. Rev. B*, **2006**,**74**:134302
- [39]Sanson A, Rocca F, Dalba G, et al. *Phys. Rev. B*, **2006**,**73**: 214305
- [40]Mittal R, Chaplot S L, Schober H, et al. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**:214303
- [41]Chaplot S L, Mittal R. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**,**86**:4976
- [42]DU Zhi-Yong(杜志勇), LIANG Er-Jun(梁二军), DING Pei (丁 佩), et al. *Chinese J. Light Scatter. (Guang Sanshe Xuebao)*, **2008**,**20**:145~150
- [43]Ravindran T R, Arora A K, Chandra S, et al. *Phys. Rev. B*, **2007**,**76**:054302
- [44]Zwanziger J W. *Phys. Rev. B*, **2007**,**76**:052102
- [45]Yilmaz S. *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2002**,**14**:365~375
- [46]Balch D K, Dunand D C. *Metallurg. Mater. Trans.*, **2004**, **35A**:1159~1165
- [47]Lommens P, De Meyer C, Bruneel E, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**,**25**:3605~3610
- [48]Yang X B, Cheng X N, Yan X H, et al. *Compos. Sci. Techn.*, **2007**,**67**:1167~1171
- [49]Matsumoto A, Kobayashi K, Nishio T, et al. *Mater. Sci. Forum*, **2003**,**426**:2279~2283
- [50]Sullivan L M, Lukehart C M. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:2136~2141
- [51]Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T, et al. *Phys. Rev. B*, **2004**,**70**:104107
- [52]Allen S, Evans J S O. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**4**:151~156
- [53]Nakajima N, Yamamura Y, Tsuji T. *J. Therm. Anal. and Calorim.*, **2002**,**70**:337~344
- [54]Li H H, Han J S, Ma H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**:835~840
- [55]Wu M M, Peng J, Cheng Y Z, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**,**137**:144~148
- [56]Wang H, Peng J, Chen D F, et al. *Solid State Sci.*, **2006**,**8**: 1144~1151
- [57]Wu M M, Peng J, Cheng Y Z, et al. *Solid State Sci.*, **2006**,**8**: 665~670
- [58]Peng J, Wu M M, Wang H, et al. *J. Alloy Compd.*, **2008**, **453**:49~54