

Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2}: 多元素同/低价取代立方 ZrW₂O₈ 结构类型热收缩固溶体的合成、结构与性质

马 辉 郭富丽 董丽娜 邓学彬 赵新华*

(北京师范大学化学学院与分析测试中心, 北京 100875)

摘要: 利用酸蒸气水热法合成了 Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{7-x/2}(OH)₂·2H₂O ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$) 四方晶相固溶体。以此为前驱体, 通过高温脱水 and 相转变法合成了立方相 Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22$) 固溶体。立方 Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} 固溶体具有 $Pa\bar{3}$ 空间群。Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} 的平均晶体结构描述为按照化学计量的 ZrV₂O₇ 结构与 β -ZrW₂O₈ 结构的叠加。ZrV₂O₇ 在立方 ZrW₂O₈ 中的固溶度为 11mol%; 立方 Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} 固溶体的相变温度低于 200 K; 在 200 K~573 K 温度范围内具有负热膨胀系数; 线热膨胀系数近似为常数。

关键词: 热收缩性质; 晶体结构; Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2}; 固溶度

中图分类号: O614.41⁺2; O614.51⁺1; O614.71⁺2; O614.71⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2083-08

Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2}: Synthesis, Structure and Properties of Thermal Contracting Solid Solutions Substituted by Multi-elements with Different Valences in ZrW₂O₈ Type Structure

MA Hui GUO Fu-Li DONG Li-Na DENG Xue-Bin ZHAO Xin-Hua*

(College of Chemistry, Analysis and Test Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The tetragonal precursors, Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{7-x/2}(OH)₂·2H₂O ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$) were synthesized by acidic steam hydrothermal (ASH) method, and then the cubic Zr (WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22$) was prepared from the precursors by high-temperature dehydration and phase transition method. The cubic Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} possesses the space group $Pa\bar{3}$ and the average crystal structures are described stoichiometrically as the superposition of ZrV₂O₇ and β -ZrW₂O₈ structures with a limited solubility of ZrV₂O₇ of 11mol% in cubic ZrW₂O₈. The cubic Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} also possesses thermal contraction property at the temperature range of 200~573 K and the linear thermal expansion coefficients are almost the same in the above temperature range. The phase transition temperature for Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2} is lower than 200 K.

Key words: thermal contraction property; crystal structure; Zr(WMo)_{1-x/2}V_xO_{8-x/2}; solid solubility

立方 ZrW₂O₈ 结构类型化合物在非常宽的温度范围内具有各向同性的热收缩性质, 非常适合作为调节零膨胀和低膨胀复合材料膨胀系数的添加剂^[1]。但是由于 ZrW₂O₈ 在 440 K 由有序结构(α 相的空间群: $P2_13$)转变为无序结构(β 相的空间群: $Pa\bar{3}$)^[1],

相变前后其膨胀系数不连续变化, 可能导致复合材料在加工与应用过程中应力集中, 从而产生裂纹, 降低材料的强度。合成立方 ZrW₂O₈ 结构类型固溶体是改善立方 ZrW₂O₈ 结构化合物性质的有效方法。目前已合成了立方 ZrW₂O₈ 结构类型的固溶体

收稿日期: 2011-11-01。收修改稿日期: 2012-06-07。

国家自然科学基金(No.20471010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xinhua@bnu.edu.cn; 会员登记号: S06N0813M1202。

有: $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{M}: \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$)^[2-10] 和 $\text{ZrW}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_{8-z}$ ($\text{M}': \text{Mo}, \text{V}$)^[12-18] 单一元素取代型有限固溶体以及合成了立方 $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_{8-z}$ ^[19] 多元素同/低价取代型有限固溶体。这些固溶体在保持优良的各向同性的热收缩性质的同时, 降低了立方 ZrW_2O_8 结构类型化合物的有序-无序的相变温度^[7]; 提高了立方 ZrW_2O_8 类型化合物介稳态的热稳定性^[12]; 提高了立方 ZrW_2O_8 结构类型热收缩材料的电导性^[9-10] 和可加工性^[19]。然而由于 Zr 位置异价取代固溶体 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_{8-z}$ 的固溶度很小, 即使对固溶度相对较大的 $\text{Zr}_{0.96}\text{Sc}_{0.04}\text{W}_2\text{O}_{7.98}$, 其相变温度与 ZrW_2O_8 相比也只降低了 80 K^[5]。

立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ 是连续固溶体^[12], 其相变温度随着 Mo 含量的增加线性地连续下降^[16]。立方 ZrWMoO_8 是其中研究得最广泛的立方 ZrW_2O_8 结构类型热收缩化合物, 其相变温度降低到 270 K 附近, 热稳定性显著提高到 1 473 K^[15,17,20]。因此, 在 ZrWMoO_8 的基础上引入低价金属元素, 是继续降低相变温度, 同时提高氧空位缺陷浓度的有效途径之一。目前已见报道的结构新颖的低价元素取代晶体结构中 W 位置的固溶体有立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体^[18,21]; 在此固溶体中 ZrV_2O_7 在 ZrW_2O_8 中的固溶度高达 16 mol%^[22]。立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体仍然具有优良的各向同性热收缩性质; V 的有效掺杂能够较大幅度地降低立方 ZrW_2O_8 结构类型化合物的有序-无序的相变温度 ($x=0.20, T_c=377 \text{ K}$), 并且引入了大量的氧空位缺陷浓度。

本工作以立方 ZrWMoO_8 为基质, 采用酸蒸气水热的方法合成了一系列水合四方晶相化合物 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$); 并以此为前驱物, 在中等温度下合成了一系列立方晶相 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22$) 化合物。该合成方法可以避免高温反应时 WO_3 和 V_2O_5 的升华。本文还精修了立方 $\text{Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 化合物的平均晶体结构; 测定了该立方相陶瓷体的热膨胀系数。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及测试条件

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 均为国药集团化学试剂有限公司的 AR 级试剂, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为天津市巨能化学有限公司的 AR 级试剂。水合晶体的含水量通过重量分析方法确定。

X 射线粉末衍射 (XRD) 图在 Philips X'Pert MPD X 射线粉末衍射仪上收集, 使用 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154 1874 \text{ nm}$), Ni 滤波片滤波, 管压 40 kV, 管流 40 mA。XRD 衍射用 PowderX 程序^[23] 进行指标化, 以 SiO_2 为内标, 校正测量的衍射位置, 使用 Unitcell 程序^[24] 计算晶胞参数。使用 GSAS 软件包^[25] 配置的 Rietveld 方法对 $\text{Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 固溶体的 $10^\circ \sim 120^\circ (2\theta)$ 衍射图进行全谱拟合, 精修其平均晶体结构。

法国产 JYULTIMA 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP) 测定溶液中金属元素的浓度。立方 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20$) 粉末在 6~8 MPa 的压力下保持 5 min, 制成直径约 10 mm, 厚度约 2 mm 的圆片, 用热机械分析仪 (TA 公司, Q400EM) (带有低温附件) 对圆片的尺寸 (直径) 随温度的变化进行测量。载荷 0.5 N, 温度范围为 200 K~580 K, 加热速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用标准物质 Al 柱校正 TMA 曲线的峰值温度, 准确到 $\pm 1 \text{ K}$ 。

1.2 合成

按照合成 $0.01 \text{ mol } \text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$) 的化学计量关系, 在搅拌和加热的同时, 将氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 水溶液滴加到仲钨酸铵 ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 和钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的混合水溶液中, 得到乳黄色的悬浊液; 搅拌约 5 h 后, 再边搅拌边浓缩, 蒸干, 得到淡黄色的固体粉末。先用 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 作为气源溶液, 按照酸蒸气水热合成方法^[26-27] 处理该固体粉末, 合成 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体; 再用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 作为酸蒸气的气源溶液重复上述操作, 提高 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶化程度。合并酸蒸气水热合成反应使用过的气源溶液, 用于检测反应中金属元素的损失量。

将 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$) 置于铂坩埚中, 分别在 778 K ($x=0.04, 0.08$) 和 773 K ($x=0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26$) 和空气气氛下保温 2 h, 淬冷至室温, 得到黄色 (颜色随 V 含量的增加而逐渐加深) 固体产物。将所得产物进行 XRD 相分析及其他性质测定。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的表征

ICP 分析结果表明, 酸蒸气水热合成过程中损失在气源溶液中的金属元素的物质的量都小于

表 1 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

x	0	0.04	0.08	0.14	0.20	0.22	0.26	0.32
a / pm	1 143.51(8)	1 143.35(8)	1 143.24(8)	1 143.02(5)	1 143.30(6)	1 142.91(8)	1 142.79(8)	1 142.91(10)
c / pm	1 247.17(11)	1 247.33(12)	1 247.45(11)	1 247.75(7)	1 246.81(11)	1 247.60(12)	1 247.71(12)	1 247.22(12)

0.5%, 即酸蒸气水热合成产物中各金属组成物质的量之比仍为 $\text{Zr}:\text{W}:\text{Mo}:\text{V}=1:(1-x/2):(1-x/2):x(x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32)$ 。酸蒸气水热法的优点是使反应物与产物和挥发性酸蒸气源溶液脱离, 可以有效地避免金属元素损失在溶液中, 从而可以控制产物中元素的化学计量比。

图 1 为以四方晶系 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为模型(空间群 $I4_1cd$)^[28]对酸蒸气水热合成产物的 XRD 衍射指标化的图。水热合成产物的晶胞体积随 V^{5+} 离子掺杂量 x 的增加连续减小(如图 2 所示; 其晶胞参数列于表 1 中)。图 1 表明, 酸蒸气水热合成产物与四方 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为异质同构化合物。由于 V^{5+} 取代 $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$, 水热合成产物的化学式为 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。为了保持晶体结构的电中性, V^{5+} 离子对 $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ 离子的低价取代, 产生了具有形式正电荷的氧空位缺陷。类似的详细研究在文献中也有报道^[21]。

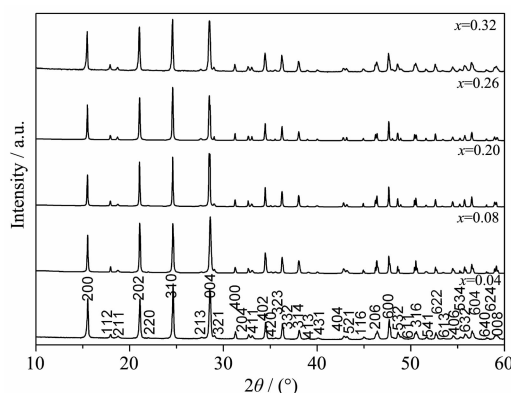


图 1 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图及其指标化结果

Fig.1 Indexed XRD patterns of $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.2 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的表征

图 3 中的 TG-DSC 曲线表明, $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(x=0.04, 0.10, 0.14, 0.22)$ 在 400 K~600 K 范围内有一个吸热过程, 在 473 K 附近的吸热峰被指认为化合物的脱水峰。当 $x=0.04, 0.10, 0.14, 0.22$ 时, 失重分别为 $9.83\text{wt}\% \pm 0.03\text{wt}\%$ (理论值: 9.87%), $10.02\text{wt}\% \pm 0.01\text{wt}\%$ (10.01%), $10.14\text{wt}\% \pm$

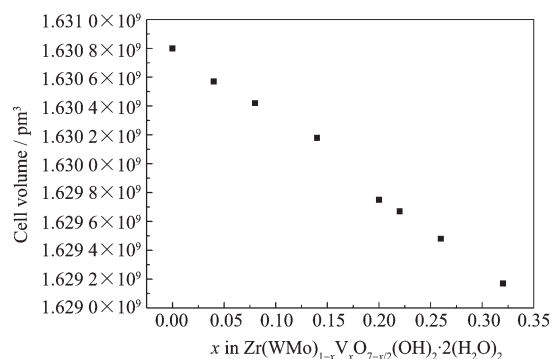
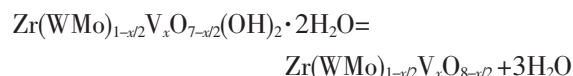


图 2 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞体积(pm^3)与掺杂量 x 的关系图

Fig.2 Cell volume (pm^3) of $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solid solution as a function of V content x

0.04wt%(10.11%), $10.34\text{wt}\% \pm 0.03\text{wt}\%$ (10.31%)。失重量与 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去 3 分子水的理论失重量相符合, 这说明 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按以下的方程式进行脱水^[21]。



脱水后, 在中等温度的灼烧下, 没有进一步失重, 表明本实验的合成产物化学组成为 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}(x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22)$ 。

2.3 立方 $\text{Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 固溶体的平均晶体结构

$\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 固溶体的平均晶体结构模型可以类似 $\beta\text{-ZrW}_{1.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$, 由 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 和 ZrV_2O_7 两部分晶体结构重叠而成^[18]。在 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 晶体结构中, W/Mo 统计原子平均地占据 W1 和 W2 的位置(记为 $\text{M1}=\text{W1/Mo1}$; $\text{M2}=\text{W2/Mo2}$), 形成 2 个配位四面体 $\text{O4M1}(\text{O1})_3$ 和 $\text{O3M2}(\text{O1})_3$ (O3 和 O4 分别为 MO_4 四面体的端基氧)。O3 与 M1 首尾相连, 存在次级键作用力(次级键作用力表示为...), 构成 $\text{O4M1} \cdots \text{O3M2}(\text{O1})_3$ 四面体对(记为 $2[\text{MO}_4]$)。2 $[\text{MO}_4]$ 四面体对以相同的几率分别指向立方晶胞 $\bar{3}$ 轴的 2 个相反的方向, 构成 2 $[\text{MO}_4]$ 四面体对取向无序的晶体结构^[20], 因此在晶胞体心产生对称中心。2 个 2 $[\text{MO}_4]$ 四面体对沿着 $\bar{3}$ 轴, 分布在对称中心的两侧

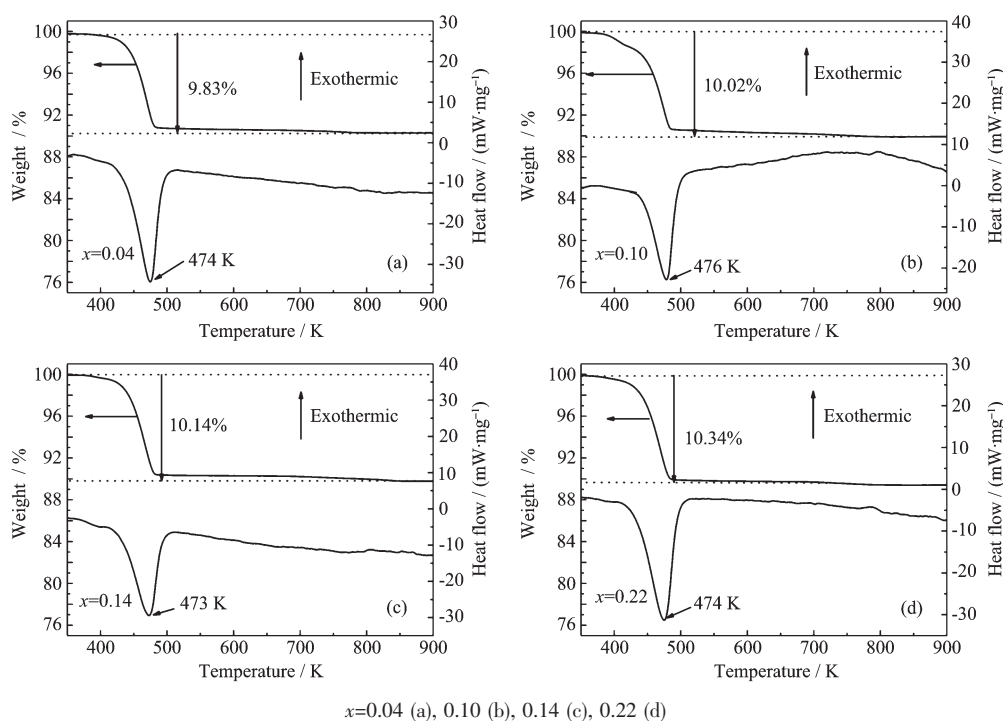


图 3 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 曲线
Fig.3 TG-DSC curves of $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[(\text{O4M1}(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M2}'\text{O3}' \bullet \text{O3M2}(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M1}'\text{O4}')]_n$, $\bullet$ 表示对称中心; $\text{M}=\text{W}/\text{Mo}$; 2 个相互反演对称的四面体 $[\text{M2O}_4]$ 和 $[\text{M2}'\text{O}_4]$, 其端基氧原子 ($\text{O3}, \text{O3}'$) 在对称中心上重叠^[20], 如图 5 所示。由于 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 平均晶体结构中有 0.90 的 $(\text{WMo})\text{O}_8^{4-}$ 晶格, 因此图 5 中位于 $\bar{3}$ 轴上的原子位置 ($\text{M}=\text{W}/\text{Mo}, \text{M}', \text{O4}, \text{O4}', \text{O3}$ 和 $\text{O3}'$) 占有率都为 0.45; 而 O1 位置的占有率为 0.9。

$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 基团在 ZrV_2O_7 结构中 WMoO_8^{4-} 基团在 ZrWMoO_8 结构中十分相似, 其区别只是前者结构中的四面体对通过 1 个桥氧原子作为对称中心连接起来, 形成焦钒酸根基团 $[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2^{4-}$; ZrV_2O_7 结构中的桥氧原子位置位于 $\bar{3}$ 轴的对称中心上^[20]。在 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的平均晶体结构中, $[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2^{4-}$ 和 $[\text{W2}(\text{O1})_3\text{O3}]_2^{4-}$ 具有相同的电荷和类似的配位多面体。0.10 $[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2^{4-}$ 基团中的原子以立方晶胞的体心为对称中心重叠在 $[(\text{O1})_3\text{M2}'\text{O3}' \bullet \text{O3M2}(\text{O1})_3]^{4-}$ 基团中相应的原子位置上, 其中 V 原子位置重叠在 M2 和 M2' 位置上, 桥氧原子位置重叠在对称中心上 (也记为 O3), 拓扑关系表现为焦钒酸根基团 $[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2^{4-}$ 的原子, 选择性地占据了 $[\text{W2}(\text{O1})_3\text{O3}]_2^{4-}$ 基团相应的原子位置。因此, 类似于 $\beta\text{-ZrW}_{1.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ ^[18], $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 平均晶体结构中 O3 的晶体学位置

坐标是 $[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2^{4-}$ 中的桥氧和 $[\text{W2}(\text{O1})_3\text{O3}]_2^{4-}$ 中 O3 位置的平均位置坐标。 $[\text{V}(\text{O1})_3(\text{O3})_{1/2}]_2^{4-}$ 和 2 个 $2[\text{MO}_4]$ 四面体对中的 O1 共同占据了 O1 的位置, 其占有率为 1。在 O4 和 O4' 的位置分别留下 0.05 的空位缺陷。

在用 Rietveld 全图拟合方法拟合 XRD 图的过程中, 为了实现上述结构模型采取了相应的条件限制, 使同一晶体学位置上不同金属原子的原子坐标和原子位移参数分别限制为相等。所有原子的原子坐标和各向同性的原子位移参数设定为可精修的变量。以室温下 ZrWMoO_8 的晶体结构参数为初始值, 精修的最终结果为 $R_p=0.049\ 1$; $wR_p=0.061\ 9$ 。Zr

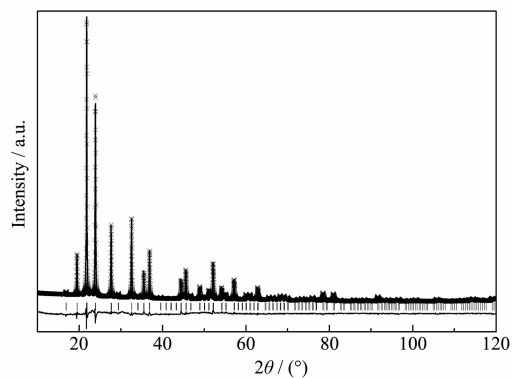


图 4 立方 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的 XRD 图精修结果
Fig.4 Refined results of $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ solid solution

表 2 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的结构参数
Table 2 Structure parameters of $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$

Atom	Occupancy	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{nm}^2$
Zr	1.0	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.006 5(5)
M1	0.45	0.336 59(19)	0.336 59(19)	0.336 59(19)	0.010 1(8)
M2	0.45	0.605 76(14)	0.605 76(14)	0.605 76(14)	0.002 1(8)
V	0.1	0.605 76(14)	0.605 76(14)	0.605 76(14)	0.002 1(8)
O1	1.0	0.209 2(6)	0.424 5(7)	0.449 1(6)	0.031 6(27)
O3	1.0	0.5	0.5	0.5	0.033(4)
O4	0.45	0.238 2(16)	0.238 2(16)	0.238 2(16)	0.002 0(5)

M shows the site occupied by W and Mo statistically.

表 3 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 和 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ ^[20] 的部分键长和键角
Table 3 Selected bond length (pm) and bond angles (°) of $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ and $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ ^[20]

	Bond length / pm			Bond angle / (°)	
	$\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$	$\beta\text{-ZrWMoO}_8$		$\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$	$\beta\text{-ZrWMoO}_8$
M1-O1	174.4(5)	175.36	O1-M1-O1	115.28(20)	115.528
M2-O1	178.1(5)	179.89	O1-M1-O4	102.73(27)	102.389
M2-O3	166.99(22)	163.69	O1-M2-O1	111.67(22)	111.091
M1-O4	155.4(25)	167.02	O1-M2-O3	107.17(25)	107.798
Zr-O1	208.0(5)	207.14	O1-Zr-O1	88.55(22)	88.447
			O1-Zr-O1	91.45(22)	91.553

$(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的 XRD 图拟合结果如图 4 所示, 表 2、表 3 分别为其结构参数和部分键长及键角。

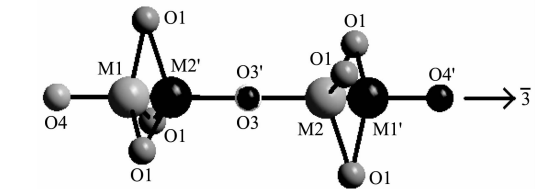
晶体结构分析结果表明, 立方 $\text{Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的平均晶体结构是由 90% $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 晶体结构与 10% ZrV_2O_7 重叠形成, $Pa\bar{3}$ 空间群(因此, 记为 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$)。立方晶胞中, 每个 ZrO_6 八面体分别与 6 个 MO_4 ($\text{M}=\text{W}/\text{Mo}$ 或 $\text{W}/\text{Mo}/\text{V}$) 四面体共享顶点氧原子, 而每个 MO_4 四面体只用 3 个氧原

子与 3 个 ZrO_6 八面体共顶点相连, 构成骨架结构^[1]。

$\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 在室温的晶胞参数为 911.62 pm, 比室温下 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 的晶胞参数 (914.00 pm) 要小, 其原因是由于 V^{5+} 离子的有效半径比 Mo^{6+} 和 W^{6+} 的有效离子半径都小 ($r_{\text{V}^{5+}}=35.5$ pm; $r_{\text{Mo}^{6+}}=41.0$ pm; $r_{\text{W}^{6+}}=42.0$ pm) 和氧离子空位缺陷的缔合作用的结果^[18]。在 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 和 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 的平均晶体结构中, $\text{M1}\cdots\text{O3}$ 的距离分别为 258.0 pm 和 256.3 pm, 表明在前者的结构中 $\text{O}_4\text{M1}\cdots\text{O3M2O}_3$ 的次级作用力要弱于后者的。因此在 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的 $\text{O}_4\text{M1}$ 四面体中 O4-M1 的键长较短, 键长畸变常数增加; $\text{O}_4\text{M1}\cdots\text{O3M2O}_3$ 2 个配位四面体中, 相邻配位氧原子的远离又使得键角畸变常数减小。 ZrV_2O_7 结构的引入使得 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 中 M2O_4 四面体中 M2-O1 的键长缩短, 键长畸变减小; 键角畸变增加。根据表 3 中 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 和 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 的键长和键角, 计算出两种结构中四面体的畸变参数^[30-31]见表 4。

2.4 $c\text{-Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 系列固溶体的表征与性质

如图 6 所示, $\text{Zr}(\text{WMo})_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14$) 与 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 具有完全相同的 XRD



M=W/Mo in $\beta\text{-ZrWMoO}_8$; M1, M1'=W/Mo; M2, M2'=W/Mo/V in $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$; Light gray and black balls are overlapped at symmetrical center! Please see the text for details

图 5 $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 的晶体结构中 $[\text{O4M1}(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M2O3}\cdot\text{O3M2}(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M1}'\text{O4}']$ 的原子配置

Fig.5 Atomic configuration of $[\text{O4M1}(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M2O3}\cdot\text{O3M2}'(\text{O1})_3(\text{O1})_3\text{M1}'\text{O4}']$ in the structure of $\beta\text{-Zr}(\text{WMo})_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$

表 4 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 和 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 结构中四面体的畸变参数Table 4 Distortion parameters in MO_4 tetrahedron of $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ and $\beta\text{-ZrWMoO}_8$

	$\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$		$\beta\text{-ZrWMoO}_8$	
	M1O_4	M2O_4	M1O_4	M2O_4
Distortion index (bond length)* / D	0.0420	0.0238	0.0180	0.0345
Bond angle variance** / σ^2	41.975	7.4233	44.717	3.980

* $D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$, where n is the coordination number of the central atoms, l_i is the distance from the central atom to the i th

coordinating atom, and l_{av} is the average bond length; ** $\sigma^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\varphi_i - \varphi_0)^2$, where m is the number of bond angles, φ_i is the i th bond angle, and φ_0 is the ideal bond angle for a regular polyhedron.

衍射, 全部 XRD 衍射都能用空间群 $Pa\bar{3}$ 指标化。因此 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14$) 与 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{0.90}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 具有相同的取向无序平均晶体结构(表示为 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$)。当 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的名义组成 $x=0.22, 0.26$ 时, 主要的 XRD 衍射图仍可以用空间群 $Pa\bar{3}$ 指标化, 但是出现了微弱的三方相特征衍射, 表明 ZrV_2O_7 溶解在 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 中的浓度达到饱和, 因此 ZrV_2O_7 在 $\beta\text{-ZrWMoO}_8$ 中的固溶度为 11mol%。

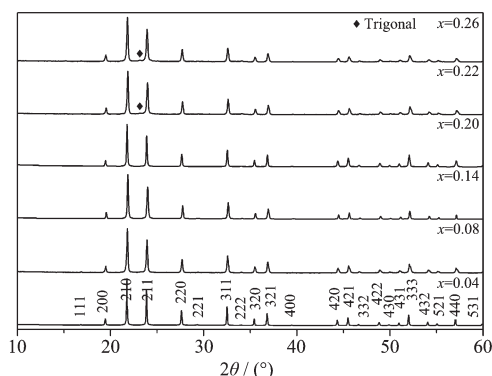


图 6 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26$) 的 XRD 图及其指标化结果

Fig.6 Indexed XRD patterns of $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26$)

如图 7 所示, V^{5+} 离子取代 M^{6+} ($\text{M}=\text{W}/\text{Mo}$) 离子, 使 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的晶胞参数 a 随 x 的增加而减小, 并且可以用 Vegard 方程表示为

$$a = a_0 - 0.101 \cdot 2x \quad (x \leq 0.22)$$

其中 $a_0 = 913.64 \text{ pm}$, 接近 ZrWMoO_8 在室温的晶胞参数 914.0 pm [20]。

V^{5+} 离子的浓度大于阈值 ($x \leq 0.22$) 后, 晶胞参数随 x 的增加, 保持为常数, 其阈值与在 XRD 衍射观察到的固溶度一致。

$\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的晶胞参数随 x 增大而减

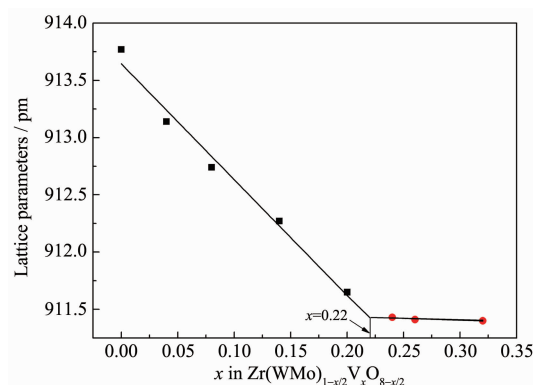


图 7 常温下固溶体 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的晶胞参数 a 与掺杂量 x 的关系图

Fig.7 Lattice parameters in $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ solid solutions (pm) as a function of V(V) substitution

小, 一方面是由于 V^{5+} 离子半径 (35.5 pm) 小于 M^{6+} ($\text{M}=\text{W}/\text{Mo}$) 离子的平均半径 ($r_{\text{M}^{6+}} = (r_{\text{W}^{6+}} + r_{\text{Mo}^{6+}})/2 = 41.5 \text{ pm}$) 的结果; 另一方面是由于 V^{5+} 对 M^{6+} 离子的低价取代, 产生氧离子空位。氧离子空位的相互作用, 导致晶胞收缩所致。这种低价取代导致晶胞收缩的现象在立方 $\beta\text{-ZrW}_{1.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_{7.90}$ 中已有报道 [18]。

在 $200 \sim 573 \text{ K}$ 温度范围内, $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的陶瓷体尺寸随温度升高而减小如图 8 所示, 其平均线膨胀系数和陶瓷体的相对密度列于表 4 中。由图 8 和表 4 可以看出, 随着 V 含量的增加, 固溶体的平均线膨胀系数逐渐变小, 并且当达到固溶度的时候基本保持不变。更为可喜的是, $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 在 200 K 的低温都没有相变的发生, 这比以往任何异价取代的立方 ZrW_2O_8 固溶体相变温度的降低幅度都大。在 $200 \sim 573 \text{ K}$ 相当宽的温度范围内, 热收缩固溶体 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的平均线膨胀系数保持为常数。这就为制备良好的抗热冲击性能的近零热膨胀复合陶瓷提供了必要条件。

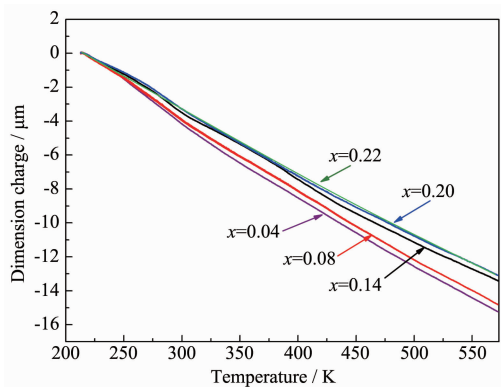


图 8 $c\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22$) 陶瓷体的尺寸变化与温度的关系图

Fig.8 Dimension change curves of $c\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22$) ceramics vs temperature

表 4 $c\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20$) 陶瓷体的平均线膨胀系数(LATEC) (200 K~573 K) 和相对密度(ρ_R)

Table 4 Linear average thermal expansion coefficient (LATEC, 200 K~573 K) and relative density (ρ_R) of $c\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.14, 0.20, 0.22$) ceramics

x	0.04	0.08	0.14	0.20	0.22
TEC / (10^{-6} K^{-1})	-4.28	-4.15	-3.85	-3.73	-3.70
ρ_R / %	69.7	69.2	69.2	68.5	69.0

3 结 论

利用酸蒸气水热法合成了四方相 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22, 0.26, 0.32$) 固溶体。以此为前驱体, 通过加热脱水和相转变合成了立方相 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0.04, 0.08, 0.10, 0.14, 0.20, 0.22$)。立方 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的空间群为 $Pa\bar{3}$ 。 $\text{Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的平均晶体结构描述为按照化学计量的 ZrV_2O_7 结构与 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 结构的叠加。 ZrV_2O_7 在立方 ZrW_2O_8 的固溶度为 11mol%。立方 $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的晶胞参数随 x 的增大, 线性减小。在 66%~70% 相对密度条件下, $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 陶瓷体的平均线膨胀系数随着 V 含量的增加逐渐增大, 当达到固溶度后线膨胀系数几乎不变。尤其值得关注的是, $\beta\text{-Zr(WMo)}_{1-x/2}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的相变温度低于 200 K, 并且在 200~573 K 温度范围内的平均线膨胀系数近似为常数。因此这些固溶体可以作为热循环性良好的超低膨胀复合材料调节热膨胀系数添加剂。

参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. *Science*, **1996**, *272*:90-92
- [2] Meyer C D, Bouree F, Evans J S O, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*:2988-2994
- [3] Buysser K D, Driessche I V, Putte B V, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*:2310-2315
- [4] Buysser K D, Driessche I V, Putte B V, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*:736-741
- [5] Yamamura Y, Masago K, Kato M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*:10118-10122
- [6] Nakajima N, Yamamura Y, Tsuji T. *Solid State Commun.*, **2003**, *128*:193-196
- [7] Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T, et al. *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*:104107-1-104107-6
- [8] Yamamura Y, Kato M, Tsuji T. *Thermochim. Acta*, **2005**, *431*:24-28
- [9] Li H H, Xia H T, Jing X P, et al. *Solid State Commun.*, **2007**, *142*:434-436
- [10] Li H H, Xia H T, Jing X P, et al. *Solid State Sci.*, **2008**, *10*:1037-1041
- [11] Li H H, Han J S, Ma H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*:852-857
- [12] Huang L, Xiao Q G, Ma H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *2005*:4521-4526
- [13] Shi Y F, Chen X, Zhao X H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*:2030-2035
- [14] Closmann C, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **1998**, *139*:424-426
- [15] Allen S, Evans J S O. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*:151-156
- [16] Zhao R Q, Yang X J, Wang H L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*:3160-3165
- [17] Evans J S O, Hanson P A, Ibberson R M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*:8694-8699
- [18] Chen X, Tao J Z, Zhao X H, et al. *Acta Cryst.*, **2009**, *C65*:i74-i76
- [19] Zhao R Q, Tao J Z, Yang X J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *470*:379-382
- [20] Kameswari U, Sleight A W, Evans J S O. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**, *2*:333-337
- [21] Chen X, Deng X B, Ma H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, *184*:1090-1095
- [22] CHEN Xi(陈希). *Thesis for the Doctorate of Beijing Normal University*(北京师范大学博士论文). **2010**.
- [23] Dong C. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*(4):838-838
- [24] Holland T J B, Redfern S A T. *Mineral. Mag.*, **1997**, *61*:65-77
- [25] Larson A C, Von Dreele R B. *General Structure Analysis*

- System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR*, **2000**:86-748
- [26]DENG Xue-Bin(邓学彬), ZHAO Xin-Hua(赵新华), HAN Jing-Sa(韩京萨). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):1357-1362
- [27]GUO Shu-Rong(郭树荣), ZHAO Xin-Hua(赵新华), DENG Xue-Bin(邓学彬). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(3):410-414
- [28]Clearfield A, Blessing R H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**,**34**(8):2643-2652
- [29]Khosrovani N, Sleight A W, Vogt T. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**132**:355-360
- [30]Baur W H. *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci.*, **1974**,**30**(5): 1195-1215
- [31]Robinson K, Gibbs G V, Ribbe P H. *Science*, **1971**,**172**(3983):567-570