

ZrW_2O_8 结构类型取代固溶体的 合成、结构及性质研究

陈 希 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

ZrW_2O_8 结构类型取代固溶体的 合成、结构及性质研究

陈 希 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书在总结过去研究工作的基础上,选取最新的研究成果,探讨钨酸锆类型化合物的制备方法、性能改进和应用实践。全书共分7章,主要章节内容包括:文献综述、实验部分、四方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0\sim 0.2$) 固溶体的表征及相转变过程、立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.3$) 固溶体的结构和性质、异价取代 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.4$) 固溶体的合成、结构及性质研究、立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($0<y\leq 0.7, 0\leq x\leq 0.4$) 系列固溶体的结构和性质研究、结论与展望等。本书提供了丰富热收缩钨酸锆类型化合物的元素相容性,调整其负热膨胀系数、相变温度和改善其加工性能的方法,为实际应用该类材料积累重要的基础数据。

本书适合于材料类专业的无机非金属材料工程、材料科学与工程、复合材料与工程、粉体材料科学与工程等专业方向的学生作为参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

ZrW₂O₈结构类型取代固溶体的合成、结构及性质研究 /
陈希著. — 北京:中国水利水电出版社, 2017.7
ISBN 978-7-5170-5770-3

I. ①Z… II. ①陈… III. ①膨胀性—功能材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第197912号

书 名	ZrW₂O₈ 结构类型取代固溶体的合成、结构及性质研究 ZrW ₂ O ₈ JIEGOU LEIXING QUDAI GURONGTI DE HECHENG JIEGOU JI XINGZHI YANJIU
作 者	陈希 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京京华虎彩印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 8.75印张 207千字
版 次	2017年7月第1版 2017年7月第1次印刷
定 价	39.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

立方 ZrW_2O_8 类型化合物是一类在很宽的温度范围内都具有优良的各项同性负热膨胀性质的化合物,对固溶体晶体结构和性质进行研究,深入认识物质微观结构和宏观性质之间的关系,具有重要的理论意义和应用价值,有助于扩宽材料应用领域,为优化材料性能提供理论支持。研究由前驱物合成立方 ZrW_2O_8 结构类型异价取代固溶体过程的相转变,对指导新的取代固溶体的合成也有着重要的指导意义。

本书研究了 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 向立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的相转变过程。研究表明, $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 固溶体是合成立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的前驱物。前驱物也可以以部分水合的 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-8}$ 形式存在,两者都是具有完好结晶度的四方相取代固溶体。在相转变的整个过程中,V元素的固溶状态始终得到保持,没有发生V元素的组成分离,是成功合成立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的重要因素。正交相 $\text{LT}-\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体作为中间产物,是生成介稳态的立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的关键途径。本书还详细研究了立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 、正交 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 和四方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0\sim 0.2$) 固溶体之间存在的相变关系。

结合 XRD 和 NPD 数据,本书解析了 $\beta-\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 和 $\alpha-\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 的晶体结构。两者的平均晶体结构都是由 10% 具有两种相反取向的 $\text{Zr}[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2$ 亚晶格与 90% 两种相反晶格取向的 ZrW_2O_8 亚晶格叠加构成的。由于 $\text{Zr}[\text{VO}_3\text{O}_{1/2}]_2$ 亚晶格的存在,立方 $\alpha-\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 固溶体的饱和有序度 $\omega_s=0.9$ 。 $\beta-\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 固体的平均结构存在着 V^{5+} 离子取代缺陷 V'_{W} 、填隙 V^{5+} 离子和 W^{6+} 离子空位缔合的 $[\text{V}'_i \cdots \square'''_{\text{W}}]$ 缺陷对以及 O^{2-} 离子空位缺陷 $\square_{\text{O}}$; $\alpha-\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 晶体结构中存在填隙缺陷基团 $[\text{V}(\text{O}_2)_3(\text{O}_3)]'_i$ 和金属基团空位 $\square_{[\text{W}_1(\text{O}_1)_3\text{O}_4]}$ 共同构成的缔合缺陷 $[\text{V}(\text{O}_2)_3(\text{O}_3)]'_i \square_{[\text{W}_1(\text{O}_1)_3\text{O}_4]}$ 和取代缺陷 V'_{W} 。

本书利用酸蒸气-前驱物热脱水-相转变法合成了立方 ZrW_2O_8 结构类型 W 位置异价取代的系列立方固溶体 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.3$),确定了其固溶度为 16mol%,比以往报道的 Zr 位置异价取代立方 $-\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 固溶体的固溶度都

大。衍射数据表明,在室温,当 $x=0\sim 0.24$ 时,立方固溶体 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 是 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 的异质同构体,空间群为 $P2_13$; 当 $x=0.3$ 时,固溶体是 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 的异质同构体,空间群为 $P\bar{a}3$ 。

本书还就压力和溶质的浓度对立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的有序-无序相变温度和室温下 $\alpha\text{-ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 有序度的影响和有序化的速率进行了讨论。建立了利用 XRD 超结构衍射相对强度,计算 $\alpha\text{-ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 晶体有序度参数的方法;建立了有序度参数与约化温度的经验方程;分析了 $\alpha\text{-ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 晶胞参数与有序度的关系;推算出 $\alpha\text{-ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 固溶体在饱和有序度条件下的热膨胀系数;建立了 $\alpha\text{-ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的晶胞参数与溶质浓度的关系;测定了 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的热膨胀系数。

本书用高温固相法合成了立方 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{WMoO}_{8-x/2}$ ($M=\text{Er}$ 、 Tm 、 Yb 、 Sc 、 In 、 Ga 、 Al) 和立方 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($M=\text{Eu}$ 、 Er 、 Yb 、 Sc 、 In 、 Ga 、 Al) 两个系列的固溶体,通过 DSC 测试确定了其立方相形成的温度。对 XRD 图指标化的结果表明,前者具有 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 结构类型(简称 β 相);后者具有 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 结构类型(简称 α 相)。建立了 β 相和 α 相的晶胞参数与 M^{3+} 离子浓度的 Vegard 方程,测定了上述固溶体的固溶度。通过对 M^{3+} 离子的化学性质与 Vegard 斜率关系的分析,揭示了两个系列固溶体的晶胞参数与基质的晶体结构的关系;还揭示了晶胞参数与基质-取代杂质的离子半径差、元素电负性有关。对于 α 相固溶体晶胞参数还与晶体取向的有序度有关。

本书采用酸蒸气水热法成功合成了 V 异价取代的一系列四方水合前驱物 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 0.34 、 0.38 、 0.40)。通过 ICP、红外光谱和热重差热分析对四方水合前驱物进行了表征。研究了以 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 0.34 、 0.38 、 0.40) 为前驱物,随着温度升高脱水,生成相应的正交 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 和立方 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的过程。利用变温 XRD 和 TMA 方法测定了立方 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的热膨胀系数。结果表明,该系列固溶体都具有优良的负热膨胀性质,其有序无序相变温度和负热膨胀系数随着 V 含量的增加而减小。

本书在出版过程中,得到华北水利水电大学高层次人才科研启动项目的资助,在此表示衷心的感谢!

编者

2016 年 12 月

目 录

前言

第1章 文献综述	1
1.1 ZrW_2O_8 化合物的制备、结构和相行为	1
1.2 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 水合前驱物研究现状	5
1.3 ZrV_2O_7 的研究现状	8
1.4 ZrW_2O_8 取代固溶体的研究现状	9
1.5 Rietveld 方法精修晶体结构研究进展	12
1.6 拉曼光谱研究 ZrW_2O_8 类化合物和红外定量分析方法进展	14
1.7 本书的选题思想和目标	19
参考文献	20
第2章 实验部分	25
2.1 试剂和试剂预处理	25
2.2 主要分析测试方法、仪器及测试条件	25
参考文献	34
第3章 四方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x=0\sim 0.2$) 固溶体的表征及相转变过程	36
3.1 含有 NH_4Cl 的四方前驱物的合成和表征	36
3.2 四方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的合成、结构和性质	37
3.3 正交 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的制备和结构	43
3.4 不饱和 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-\delta}$ ($x=0.08, 0.2$) 的制备、表征和相分析	45
3.5 四方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的脱水过程	46
本章小结	57
参考文献	58
第4章 立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.3$) 固溶体的结构和性质	60
4.1 立方相 $\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 的制备	60
4.2 立方 $\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ 的组成、结构和性质	60
4.3 立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.3$) 的制备、表征和性质	76
本章小结	82
参考文献	83

第5章 异价取代 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.4$) 固溶体的合成、结构及性质研究	85
5.1 水合前驱物的合成与表征	85
5.2 正交 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 的合成和表征	92
5.3 立方 $\text{HfW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($x=0\sim 0.4$) 固溶体的合成、结构及性质	93
本章小结	103
参考文献	104
第6章 立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($0<y\leq 0.7$, $0\leq x\leq 0.4$) 系列固溶体的结构和性质研究	106
6.1 立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 系列固溶体的合成和数据收集	106
6.2 四方前驱物 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{7-x/2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($y=0.6, 0.7$, $0\leq x\leq 0.3$) 的相行为	107
6.3 立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($y=0.6, 0.7, 0.8$, $x\leq 0.4$) 系列固溶体的表征	114
6.4 立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($y=0.6, 0.7$, $x\leq 0.3$) 系列固溶体的晶胞参数及其固溶度	116
6.5 富钨区、 WMo 区和富钼区立方 $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的负热膨胀性质	117
本章小结	121
参考文献	121
第7章 结论与展望	123
附录	126
附录1 四方 $\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{6.9}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的制备过程及 XRD 图谱	126
附录2 指标化的未饱和的四方相水合前驱体	127
附录3 立方 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 结构的 XRD 数据拟合结果	127
附录4 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $\text{ZrW}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{6.9}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在高于 453K 温度下保温所得样品红外图谱 (附图 4)	130
附录5 部分低价离子取代立方 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{WMoO}_{8-x/2}$ 和 $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ 固溶体的合成方法	131

第1章 文献综述

大多数物质在压力恒定的条件下,受热体积膨胀,显示出热胀冷缩的性质。但负热膨胀(Negative Thermal Expansion)化合物宏观上体积随着温度的升高而减小,表现出“热缩冷胀”的特点。负热膨胀材料和常规正膨胀材料根据实际需求按一定配比和方式制成复合材料,以期达到精确调控材料的体膨胀系数的目的,可以广泛应用于航天、精密仪器、光器件和低温传感器等方面。常见负热膨胀材料往往是各向异性的,即在不同晶格方向具有不同的膨胀性能,在应用中容易产生应力和微裂纹,影响材料寿命,若由其制备复合材料,也会因为膨胀性能复杂而影响膨胀系数的调节。

各向同性负热膨胀材料的代表化合物——立方钨酸锆(ZrW_2O_8),不仅具有很宽的负热膨胀响应温度区域,且其各向同性负热膨胀系数较大^[1,2],与一般的正膨胀材料具有相同的数量级,有利于制成复合材料;其有序-无序相变中的氧迁移在很多方面也有潜在应用。因此,立方 ZrW_2O_8 及其类似结构类型化合物成为了当前研究负热膨胀材料的热点。

在立方 ZrW_2O_8 结构基础上进行同异价金属掺杂,形成掺杂固溶体,可以改变体系负热膨胀性质和有序-无序相变温度,从而拓宽材料的应用范围^[46-52,55,56]。研究掺杂固溶体的结构,有助于更深刻地理解 ZrW_2O_8 类化合物结构与性质之间的关系。本书着重介绍了 ZrW_2O_8 类型化合物的合成方法、晶体结构、有序-无序相变和同异价金属离子取代固溶体的研究现状。另外,对 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 水合前驱物的研究现状、利用拉曼光谱研究 ZrW_2O_8 负热膨胀机理以及红外定量分析的进展也做了简单的介绍。

1.1 ZrW_2O_8 化合物的制备、结构和相行为

1959年,J. Graham首次使用高温固相法合成了 ZrW_2O_8 ^[3]。1996年,A. W. Sleight教授研究组^[1]发现立方 ZrW_2O_8 在0.3K到其分解温度1050K区间内都具有良好的负热膨胀性质,并对其负热膨胀机理进行了分析^[4,5]。随后, ZrW_2O_8 系列化合物引起了人们的广泛关注,在制备方法、结构、相行为以及在材料领域的应用等方面都开展了大量的研究。

1.1.1 立方 ZrW_2O_8 的制备

ZrO_2-WO_3 的二元体系相图^[6]表明,立方 ZrW_2O_8 在1105~1257℃区间是热力学稳定相,当温度低于1105℃时, ZrW_2O_8 分解为相应的氧化物。而立方 ZrW_2O_8 动力学稳定区间很宽,在0.3~1050K内都可以稳定存在,因此制备立方 ZrW_2O_8 ,根据合成温度区间的不同,既可以采取高温合成的方法,也可以在它的动力学稳定区间用前驱物相转变法



进行制备。

高温法包括固相氧化物直接焙烧法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、燃烧法^[8]、共沉淀法^[9,10]、气溶胶法^[11]和微波法^[12]等。这些方法的共同之处是在合成过程中,都要经历在立方 ZrW₂O₈ 的热力学稳定区间煅烧保温后淬冷过程。

前驱物相转变法是要先通过回流法^[8,13]、水热法^[9]、回流和水热联用^[14]或酸蒸气水热法^[15]合成四方相前驱物,然后将四方相在约 600℃ 时保温后得到立方 ZrW₂O₈。Kenji 等人^[16]通过溶胶-凝胶法,以 WCl₆ 和 ZrOCl₂ · 8H₂O 分别溶解在乙醇和 2-丁醇、乙醇、蒸馏水的混合溶液中,搅拌 72h 后在 351~358K 之间保温并在 343K 下干燥也得到了 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂。

1.1.2 ZrW₂O₈ 体系的结构和相行为

1. 立方 ZrW₂O₈ 的晶体结构和有序-无序相变

立方 ZrW₂O₈ 在室温下为 α 相结构^[1],图 1-1 是 α-ZrW₂O₈ 晶体结构多面体模型。该结构是由 ZrO₆ 八面体和 WO₄ 四面体共顶点相连而成的网络结构,每个 ZrO₆ 八面体的 6 个氧原子分别与相邻的 WO₄ 四面体共用,而每个 WO₄ 四面体只有 3 个氧原子和 ZrO₆ 八面体共用,剩余一个端基氧原子。在晶胞里具有 2₁ 螺旋轴,在 (1/2, 1/2, 1/2) 处不存在对称中心,因此 α-ZrW₂O₈ 空间群是手性空间群 P2₁3,晶体属于手性晶体结构。如图 1-2 (a) 所示,WO₄ 四面体并不是孤立的,而是两两成对,形成 W₂O₈ 单元。W 原子和端基氧原子形成 O₄—W₁…O₃—W₂,排列在 ZrW₂O₈ 晶胞体对角线(三次轴)上,与端基氧 O₄ 不同,O₃ 不仅与 W₂ 存在着键合作用,还与其相邻距离约为 2.3Å 的 W₁ 原子之间存在着弱的相互作用。W₂O₈ 单元中 W—O_{terminal} 向量都指向 [1 1 1] 或 [-1 -1 -1] 方向。

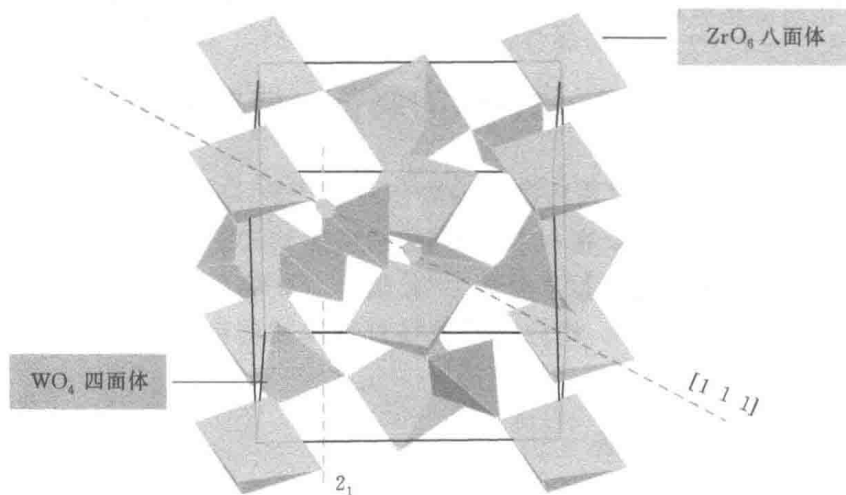


图 1-1 立方 α-ZrW₂O₈ 的晶体结构示意图^[1]

随着温度的升高,W₂O₈ 单元发生翻转,在 430K 左右,W₂O₈ 对的 W—O_{terminal} 统计性的以相同比例指向 [1 1 1] 和 [-1 -1 -1] 方向(以及它们的等价方向)(图 1-2),



$\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 发生有序-无序相变, 转变为无序的 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ [2,17], 晶体结构中出现对称中心, 空间群由非中心对称的 $P2_13$ 空间群变为中心对称的 $P\bar{a}3$ 空间群。

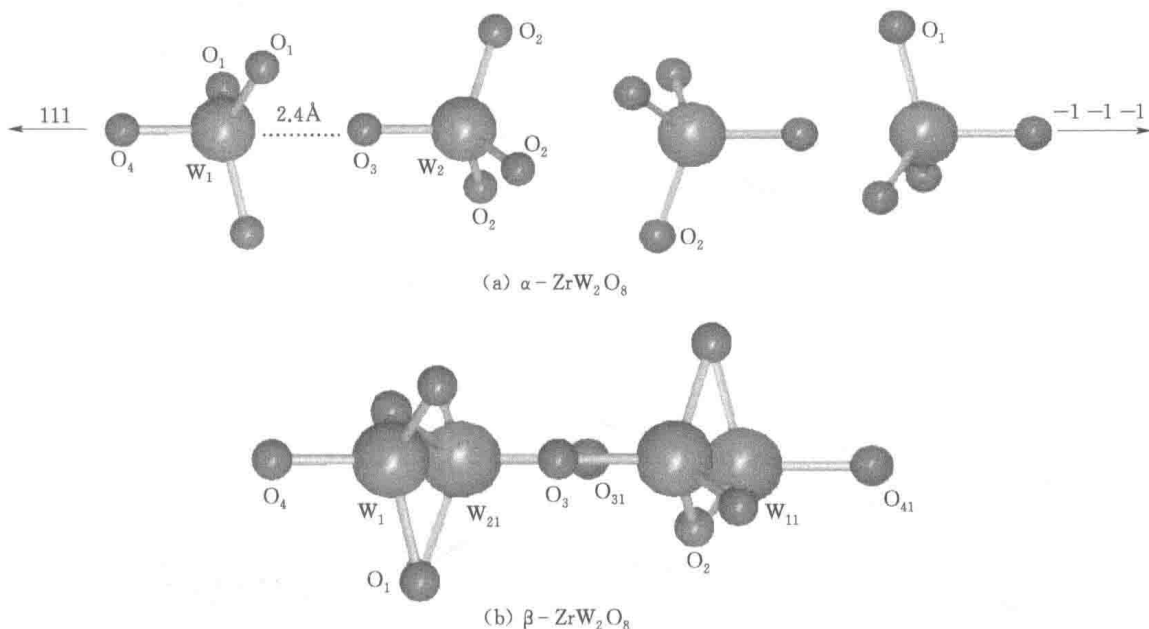


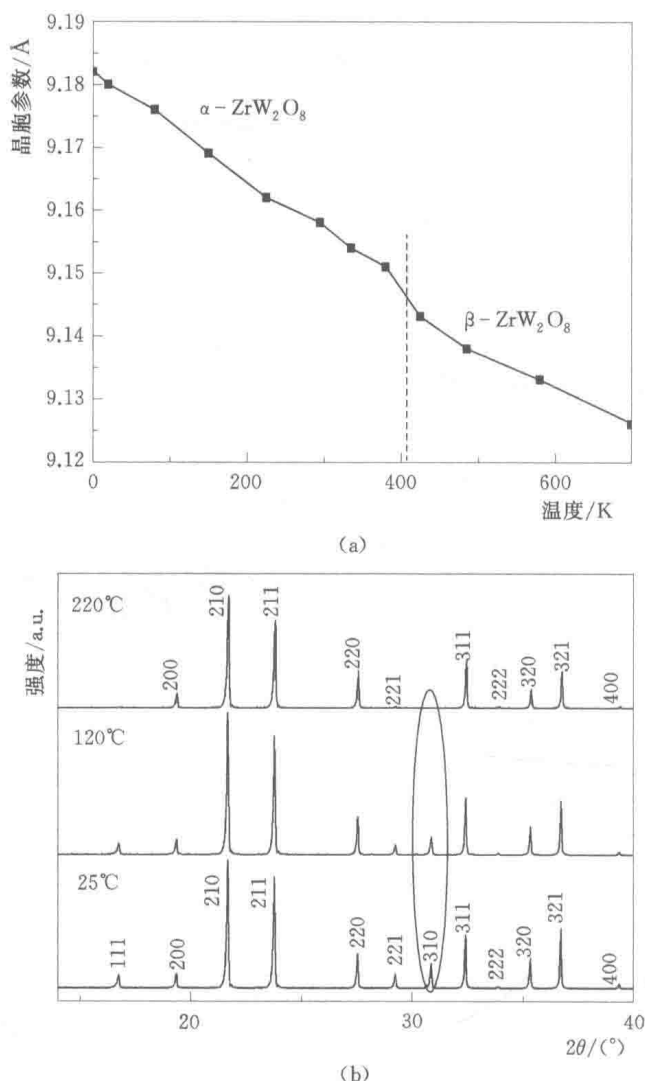
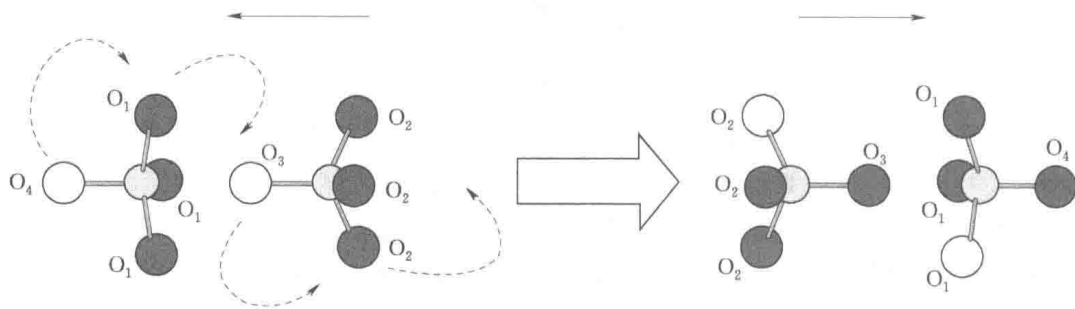
图 1-2 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 和 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 中的 W_2O_8 单元 [2]

立方 ZrW_2O_8 的热膨胀数据 [图 1-3 (a)] 中在 430K 左右发生了转折。这说明了由 α 相转变为 β 相, 晶胞参数和负热膨胀系数都有了较大的变化, 平均线胀系数由 -9×10^{-6} 变为 $-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。因为 $0kl$ ($k \neq 2n$) 在 $P\bar{a}3$ 空间群中发生消光, 所以 111、221、310、410 在 $P2_13$ 存在的衍射峰, 随着温度的升高, 衍射峰逐渐减弱, 反映了晶胞由非对称空间群 $P2_13$ 逐渐转化为存在对称中心的空间群 $P\bar{a}3$ 。从变温 X-衍射数据 [图 1-3 (b)] 中可以看出, 温度升高, 310 峰的强度逐渐降低, 直至完全转化为 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, 至 310 衍射峰完全消失。

2. 立方 ZrW_2O_8 的有序-无序相变机理

固态 ^{17}O MAS NMR 可以反映氧原子的局部信息, 是动力学过程的有力表征手段, 也是反映长程平均信息的 XRD 数据的有力补充 [18-20]。Hampson 等人 [21] 用它研究了立方 ZrW_2O_8 在 $0 \sim 230^\circ\text{C}$ 之间氧原子位置, 分析了相变过程及低温下氧迁移的情况, 表明无论是在相变的过程中还是低温时, 所有的氧原子位置都不断发生着动态的交换, 因此认为, W_2O_8 单元发生翻转是通过“棘轮”机理实现的, 如图 1-4 所示。“棘轮”机理是指相邻的 WO_4 协同翻转, 以“棘轮”的转动作为一个整体运动, 在这个过程中, 所有的氧原子位置都发生了相互的交换, 而不是按照另一种假设机理—— W_2O_8 和 W_1O_4 键断裂的 $\text{S}_\text{N}2$ 机理, 只有端基氧的位置发生变化, 而不存在所有氧位置的互换。

^{17}O 交换速率表明, 即使在低温相中, W_2O_8 的局部翻转也在发生, 但是发生翻转的单元浓度很小, 局部的无序在衍射时间数量级内, 在衍射数据中显示为长程有序的结构。随着温度的升高, 发生翻转的单元区域增加, 晶体有序度逐渐减小, 直至达到有序-无序

图 1-3 立方 ZrW₂O₈ 热膨胀和变温 X-衍射数据^[2]图 1-4 W₂O₈ 基团按照“棘轮”机理翻转示意图 (箭头指示 W₂O₈ 翻转方向)^[21]

相变温度, 发生翻转和未发生翻转的单元比例相等, 产生了平均时间上的无序 β -ZrW₂O₈ 结构, 空间群为中心对称的 $P\bar{a}3$ 。

3. ZrW₂O₈ 体系的相行为

除前面提及的立方 ZrW₂O₈ 发生有序-无序相变中存在的立方 α -ZrW₂O₈ 和 β -



ZrW₂O₈ 外, ZrW₂O₈ 还存在正交、三方、六方等多种同质异构体。用非水溶胶凝胶法或气凝胶法制备 ZrW₂O₈ 过程中, 得到了三方相 ZrW₂O₈^[22,23], 在 1473K 下煅烧得到稳定的立方 ZrW₂O₈。在由前驱物脱水制备 ZrW₂O₈ 的过程中, 四方相 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 前驱物首先脱水生成正交 ZrW₂O₈^[54], 空间群为 *Pmn*2₁, 升温至 873K, 得到立方 ZrW₂O₈。改变温度和压力, 可以得到 ZrW₂O₈ 各种同质异构体: 在室温和 0.21GPa 的压力下, 立方 ZrW₂O₈ 转变为正交 γ -ZrW₂O₈ (空间群为 *P*2₁2₁2₁)^[24-26]; 将 γ -ZrW₂O₈ 加热到 393K 时, 转化为立方相, 室温和 1.5GPa 压力下, γ -ZrW₂O₈ 转化为无定形固体^[27]; 在 2.2~2.5GPa 压力下温度为 1042K 时, γ -ZrW₂O₈ 可转化为六方 ZrW₂O₈ (空间群为 *P*6̄2m)^[28]。

1.2 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 水合前驱物研究现状

1.2.1 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的制备和结构

利用水合前驱物脱水制备立方 ZrW₂O₈, 可以降低合成温度, 避免高温合成造成的氧化物挥发和产物在降温过程中的分解或转化。1972 年和 1974 年, Clearfield^[29] 采取相似的方法, 用回流法即将氧氯化锆和钼酸钠/钨酸钠溶液按化学式量比混合搅拌均匀后, 调节体系 [H⁺] 为 3.5mol/L, 加热回流 2d, 充分陈化并离心洗涤, 最终制备了 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 和 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂^[30], 并得到了 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的单晶。通过 X 射线衍射分析, 两者是同晶型化合物, 都属于四方晶系, 空间群为 *I*4₁cd, ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的晶胞参数为 $a = 11.45\text{\AA} \pm 0.01\text{\AA}$ 、 $c = 12.49\text{\AA} \pm 0.01\text{\AA}$ (25℃)。

使用水热合成法即将锆盐和钨盐溶液混合加入适量盐酸搅拌 3h 后转移至反应釜中于 180℃ 反应 15h, 也可以得到四方相前驱物。Dadachov 等人^[31] 研究了四方相晶化的水热条件, 随后, Colin^[32] 研究了 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的晶化动力学, 发现水合氢离子和氯离子浓度增加, 有利于晶相的形成。L. C. Kozy^[33] 通过改变水热合成的温度、酸的种类和浓度、反应时间和在溶液中添加有机溶剂, 得到了不同颗粒度和不同形貌的前驱物。

邓学彬^[15] 对回流-水热法进行了改进, 提出了酸蒸气水热法 (Acidic Stream Hydrothermal, ASH)。该方法将酸溶液和固体反应物分离, 反应釜中固体反应物在酸蒸气的环境下进行反应, 避免了反应物在酸液中因溶解造成的元素损失, 也缩短了反应时间。郭树荣^[34] 在 ASH 的基础上, 将反应物由钠盐换为铵盐, 免去前驱物洗涤过程, 简化了制备流程。

单晶 X 射线结构解析得到了 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 的原子坐标和结构^[30]。如图 1-5 所示, 四方相水合前驱物是由 [ZrO₃(OH)₂O₂] 五角双锥和畸变的 MoO₄(OH)(H₂O) 八面体通过共用氧原子组成的交联链构成的三维网状结构。交联链平行于 *z* 轴方向, 沿 [0 0 *z*]、[1/2 0 *z*]、[0 1/2 *z*] 和 [1/2 1/2 *z*] 所在的二次轴延展。在结构中, 只存在 3 个不取决于对称性的氢键, 因此只存在 3 个不对称 H。O₃ 和 O₄ 不是桥氧, 并且是 Mo—O 端基氧, 有可能形成氢键。其中, O₃ 不可能形成氢键, 因为 Mo—O₃ 键很短 (O 的 p π → W 的 d π 多重键), 而 Mo—O₄ 的键长表明了 O₄ 是配位 H₂O 的供电子原子。O₈ 不能组成氢键 (平面 ZrOMo₂ 中三配位氧), O₅、O₆、O₇ 都是构成 M—O—M 的氧原子桥, 从键角

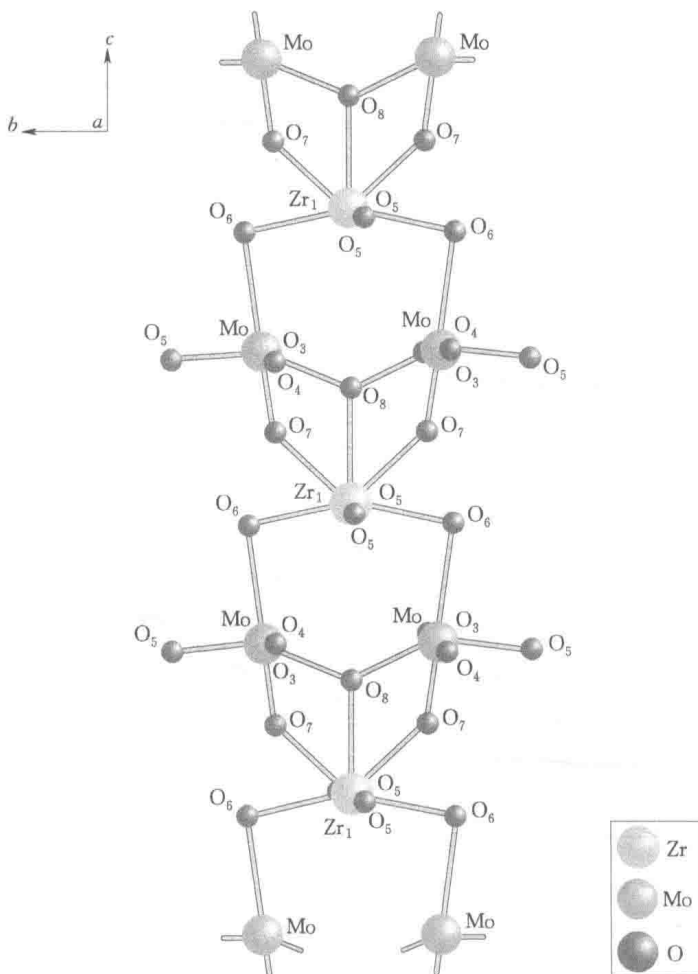


图 1-5 ZrO₃(OH)₂O₂ 和 MoO₄(OH)(H₂O) 构成的交联链的一部分^[30]

Zr—O₅—Mo 为 168.8°、Zr—O₆—W 为 159.8°、Zr—O₇—W 为 106.9°判断，O₇ 是 OH 氧。

ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 与 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 结构类似。1997 年，M. S. Dadachov^[31] 将 11.8mol/L 盐酸滴入 500mLNa₂WO₄·2H₂O、ZrOCl₂·8H₂O 溶液中，于 95℃ 下搅拌几小时，用水洗去附着的 Na⁺ 和 Cl⁻，然后在 4mol/L 盐酸酸性条件下 170℃ 水热反应 5d，得到 ZrW₂O₇(OH, Cl)₂(H₂O)₂，并用 XRD 数据精修了其结构，得到其晶胞参数 $a=11.4454(4)$ Å， $c=12.4851(7)$ Å。曹义龙^[35] 通过酸蒸气水热法得到 ZrW₂O₇(OH_{1-x}, Cl_x)₂(H₂O)₂，通过电化学方法和 ICP 得到氯元素的准确含量，并根据 XRD 图谱进行拟合，得到了其晶胞参数和原子坐标。

近年，有文献报道了 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 在紫外光照射下分别以 CH₃OH 为电子给体和以 AgNO₃ 为电子受体时的光解水产氢产氧性能，证实包含羟基的 ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 具有光解水产氢产氧能力，是一种新型的光解水材料^[36]。

ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 最主要的用途还是作为前驱物最终制得立方相 ZrW₂O₈，关于它向立方相转化的过程可以参照与其结构类似的化合物 ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ 转化为中间产物正交相，然后最终转化为立方相的机理。



1.2.2 四方相转化为立方相过程机理研究

Evans 等人^[37]制备得到 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ，通过 EI 质谱测定了加热过程中失去 H_2O 中 H 和 D 的比例，Rietveld 方法拟合了 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 的 XRD 和中子衍射数据，确定了 D_2O 和 OD 的位置。 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 加热至 400 K 左右，失去 3 分子水，生成正交 ZrMo_2O_8 。正交相 ZrMo_2O_8 结构的成功确定解释了 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 脱水后生成立方 ZrMo_2O_8 而不是热力学稳定的三方相 ZrMo_2O_8 的原因。立方 ZrMo_2O_8 与正交相的拓扑结构更加相似，从动力学的角度来看，正交→立方相的转化要比需要原子重组的形成三方相的过程要快得多。 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 是由正交相 ZrMo_2O_8 和 D_2O 在聚四氟乙烯衬里的高压反应釜中 373K 反应 1d 得到的，Evans 等人根据脱水反应的可逆性和 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ 中 OH 和 H_2O 基团位置的确定，提出了由四方相前驱物转化为立方相的拓扑学原理，如图 1-6 所示，脱水步骤为：① MoO_6 八面体脱去 1 分子水；

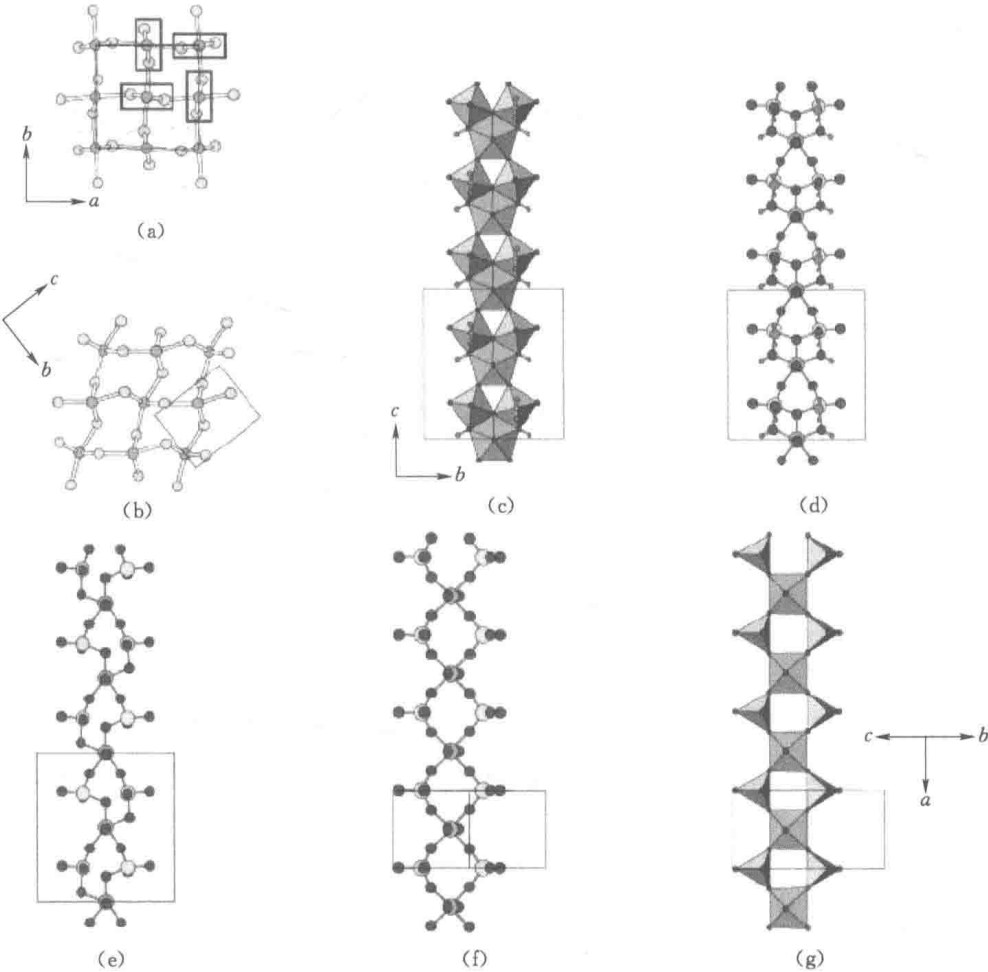


图 1-6 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水得到正交相 ZrMo_2O_8 过程示意图^[37]
(a)、(b) 是 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和正交相 ZrMo_2O_8 的拓扑分析；(c)、(g) 是 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和正交相 ZrMo_2O_8 的多面体结构示意图；(d)~(f) 是从 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到正交相 ZrMo_2O_8 过程原子骨架示意图



②ZrO₇ 和 MoO₅ 多面体脱去 OH 和 H, Mo—O 键断裂, 形成六配位和四配位的 Zr 和 Mo 位置; ③ZrO₆ 和 MoO₄ 多面体共同扭转, 形成正交相 ZrMo₂O₈。

Hampson 制备了¹⁷O 富集的 ZrW₂O₈ 和 ZrMo₂O₈, 用 XRD 和固体¹⁷O NMR 研究了 ZrMo₂O₇(OH)₂ · 2H₂O → LT - ZrMo₂O₈ → 立方 ZrMo₂O₈ → [ZrMo₂O₇(OH)₂ · 2H₂O]* → (LT - ZrMo₂O₈)* → (立方 ZrMo₂O₈)* (* 表示为用 H₂¹⁷O 制得的富含¹⁷O 的化合物) 一系列变化过程^[38], 得出用 ZrMo₂O₇(OH)₂ · 2H₂O 以 16K/h 的速率加热制备立方 ZrMo₂O₈ 过程中各个相的变化, 如图 1-7 所示。其中, ◇、●、△ 分别表示 ZrMo₂O₇(OH)₂ · 2H₂O、LT - ZrMo₂O₈ 和立方 ZrMo₂O₈ 的在体系中的占有率。

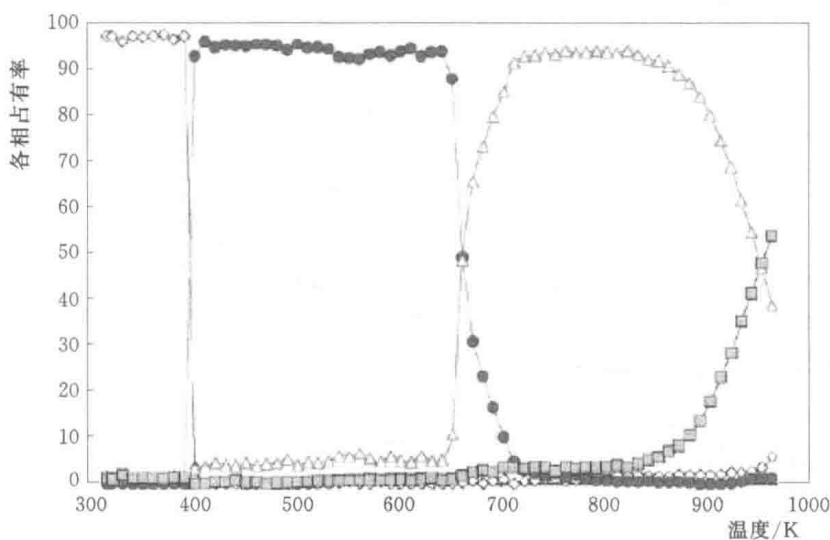


图 1-7 ZrMo₂O₇(OH)₂ · 2H₂O 制备立方 ZrMo₂O₈ 过程中各相比比例随温度的变化^[38]

1.3 ZrV₂O₇ 的研究现状

AM₂O₇ (A = Zr⁴⁺、Hf⁴⁺ 等; M = P⁵⁺、V⁵⁺) 焦磷酸盐和焦钒酸盐化合物在一定温度范围内也具有各向同性负热膨胀性质。它们的结构是 NaCl 结构, 空间群一般为 Pa $\bar{3}$ 。当 M = P 时, A 可以是 Th、U、Pu、Ce、Hf、Zr、Ti、Mo、W、Re、Pb、Sn、Ge 或 Si, 而当 M = V 时, 只有 ZrV₂O₇。

ZrV₂O₇ 的制备方法分为两种: 固相法以 ZrOCl · H₂O 和 NH₄VO₃ 为初始反应物, 充分研磨两者混合物, 在 750℃ 反应 24h 后取出研磨, 再放入铂金坩埚中 750℃ 反应 24h 即得 ZrV₂O₇; 将 ZrOCl · H₂O 和 NH₄VO₃ 水溶液 (其 pH 值用 HNO₃ 调节至 2.0) 混合, 在 90℃ 加热搅拌 1h 后, 产物在 120℃ 下干燥 10h 后研磨, 在 700℃ 保温 4h, 也可以得到 ZrV₂O₇。

ZrV₂O₇^[39,40] 在 150~800℃ 区间也具有热收缩性质, 其晶体结构中原子排列的空间对称性与高温无序立方 ZrW₂O₈ 类似, ZrO₆ 八面体和 VO₄ 四面体共顶角连接, 但是每两个 VO₄ 四面体共用一个氧桥原子连接构成 [V₂O₇]⁴⁻ 基团 (图 1-8), 这个桥氧原子位于反演中心, 所以 ZrV₂O₇ 属于具有对称中心的 Pa $\bar{3}$ 空间群。室温下, 晶胞为 3a × 3a × 3a 的



超结构, 在 72°C 左右立方 ZrV_2O_7 发生第一次相变, 变为非对称的 $\approx 3a \times \approx 3a \times \approx 3a$ 结构; 在 102°C 发生第二次相变, 变为对称的 $a \times a \times a$ 立方结构。

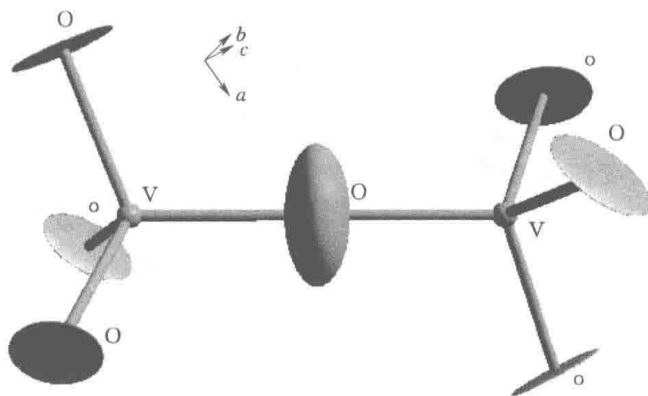


图 1-8 ZrV_2O_7 中 V_2O_7 结构单元^[39]

Korthuis^[41]等人利用固相法制备了固溶体 $\text{ZrP}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$, 其晶胞参数随着 x 的增大而减小。用 DSC 测定了其相变温度, ZrV_2O_7 从低温到高温有两个相变, 温度分别为 77°C 和 102°C , 当 $x=0.1$ 时, 相变温度降低为 66°C 和 89°C , 当 $x=0.2$ 时, 相变温度降低为 48°C 和 67°C 。随着 x 的增加, DSC 的峰增宽减弱, 当 $x=0.3$ 时, 只存在 53°C 的峰。

1.4 ZrW_2O_8 取代固溶体的研究现状

近几年, 大量文献论述了对 ZrW_2O_8 的改性工作, 其中主要的途径是合成 Zr 位置和 W 位置的同/异价取代固溶体。一般来说, 化学亲和力较弱的固体之间易形成取代固溶体, 晶体结构类似也有利于固溶体的形成^[42]。对 Zr 位置的取代有同价取代和异价取代固溶体。已见报道的 Zr 晶体学位置的同价取代有连续固溶体 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ^[43,44] 和有限固溶体 $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{W}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ^[45-47] 等, 异价取代包括 $\text{Zr}_{1-x}\text{A}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($\text{A} = \text{Sc}^{3+}$ 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Eu^{3+} 、 In^{3+})^[48-52] 等有限固溶体。目前报道的对 W 位置的取代集中在连续固溶体 $\text{ZrMo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_8$ ^[53-56]。周建丽^[57]用酸蒸气水热法制备得到了 W 位置异价取代的固溶体 $\text{ZrW}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ 。

1.4.1 对 Zr 晶体学位置的取代

1. 对 Zr 晶体学位置的同价取代

由于 Zr 和 Hf 离子半径的接近和元素化学性质的相似性, HfW_2O_8 和 ZrW_2O_8 在晶体结构和性质上都非常类似, 用 Hf 元素同价取代 Zr, 得到连续固溶体 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{W}_2\text{O}_8$, 随着固溶体中 Hf 浓度的增加, $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{W}_2\text{O}_8$ 相变温度线性增加, 晶胞参数线性减小。

用半径比 Zr^{4+} 小的 Ti^{4+} 和 Sn^{4+} 取代 Zr^{4+} 位置, 得到有限固溶体, 均保持了强的负热膨胀性质, 固溶体的晶胞参数比 ZrW_2O_8 的晶胞参数小, 且随取代离子浓度的增加而线性降低, 有序-无序相变温度随取代离子浓度的增加而降低。



De Meyer^[47]等人采用固相法以 ZrO₂、SnO₂、WO₃ 为原料合成了负热膨胀材料 Zr_(1-x)Sn_xW₂O₈, 并通过中子衍射方法, 对 293K 时 α -Zr_{0.7}Sn_{0.3}W₂O₈ 和 473K 时 β -Zr_{0.7}Sn_{0.3}W₂O₈ 的结构进行了研究, 用 X 射线衍射方法通过精修结构中的占有率, 研究了其相变过程。他们比较了 Hf—O、Zr—O、Sn—O、W—O 和 Mo—O 键的强度和 HfW₂O₈、ZrW₂O₈、ZrMo₂O₈ 和 Zr_{0.7}Sn_{0.3}W₂O₈ 的相变温度, 发现 M—O 键越强相变温度越高。在用 DSC 测定了 Ti⁴⁺ 和 Sn⁴⁺ 取代固溶体的相变中的焓变和熵变后, 认为之所以 M—O 键的强度对于相变温度起了决定性的作用, 是因为 M—O 键参与了刚性模型和有序-无序相变, 键强的不同使翻转中 Zr (M)—O—W 的断裂难易度发生了变化。

2. 对 Zr 晶体学位置的异价取代

以 ZrW₂O₈ 为基质在 Zr 位置上的异价取代, 不仅可以有效改变立方相的相变温度, 而且在掺杂的过程中, 为了保持电中性而产生了氧空位, 有可能提高固溶体的电导率, 有利于材料的广泛应用。

李海花^[50,52]通过传统的固相法制备了立方相 (Ln=Er, Er: $x=0.01$ 、 0.02 、 0.03 ; $y=0$; Ln=Yb: $x=0.02$ 、 0.03 ; $y=0.4$) 负热膨胀材料, 研究了固溶体的相变过程, 发现随着稀土离子含量的增加, 相变温度线性下降。她在 Vegard's 公式中引入二级相变有序度参数对晶胞参数的修正变量 $\Delta a'$, 建立了适合描述 Zr_{1-x}Ln_xW_{2-y}Mo_yO_{8-x/2} 固溶体晶胞参数与各影响因素物理量的定量关系的数学模型, 其中, 固溶体的晶胞参数受到取代与被取代离子的半径差 Δr_k 、价态差和固溶体的有序度参数因素的影响。通过 SEM 和 EDX 确定了陶瓷块体的形貌和断面组成。通过 AC 阻抗能谱研究了陶瓷块体的电导率和电导活化能, 该材料在 673K 下的电导率为 10^{-4} S/cm。W 位置 Mo 的取代使 ZrW₂O₈ 的热稳定性增加, 因此, 可测得 873K 下 Zr_{0.98}Yb_{0.02}W_{1.6}Mo_{0.4}O_{7.99} 陶瓷体的电导率为 5.9×10^{-4} S/cm。用镧系元素异价取代 Zr 位置的固溶体, 由于异价取代产生了氧空位, 通过研究其电导性质可以对材料氧空位作宏观的描述。同时, 氧空位加速了元素的迁移, 促进了晶粒的生长, 明显提高了材料块体的烧结性。

Tsuji 等人^[48,49]用 M³⁺ (M=Sc、Y、In、Lu) 取代 Zr 位置, 得到低价取代的固溶体。研究发现, 虽然 M³⁺ 的有效离子半径比 Zr⁴⁺ 的大, 但是得到的固溶体的晶胞参数比同温度下 ZrW₂O₈ 的晶胞参数小。这是由于体系为了保持电中性产生了氧离子空位, 空位使 ZrW₂O₈ 晶胞中配位多面体的局域结构发生畸变, 晶胞参数存在缩小的趋势, 这种晶胞参数缩小的趋势比大的阳离子半径使晶胞参数增大的趋势要强烈, 最终表现为晶胞参数减小。固溶体的 X 射线衍射结果表明, 固溶体晶体结构的基础衍射 (如 210 峰) 的强度和半高宽 (FWHM) 不随 M 的含量发生变化, 而超结构衍射峰 (如 310 峰) 的衍射强度随 M 含量的增加而减弱, 其 FWHM 随 M 含量的增加变宽。这些现象说明, M 离子均匀地分布在固溶体中, 不会影响晶胞的周期性, 但是会干扰一些衍射面堆积的周期顺序, 使得固溶体的局部发生变形。由于变形区域的存在使得相同温度下处于无序状态的 WO₄ 的比例增加, 相变温度下降的幅度比渗透理论预言的还要大。根据这些实验结果, Tsuji 等人提出了一种理论模型, 在这个模型中, 方向无序的 WO₄ 对簇合、定域存在于 3 价取代离子周围, 这些区域在低温下能够以玻璃态存在, 这些玻璃态区域的性质可能类似于在磁性