

氧化物可控热膨胀材料 制备与功能化

YANGHUAWU KEKONG REPENGZHANG CAILIAO
ZHIBEI YU GONGNENGHUA

袁保合 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

氧化物可控热膨胀材料 制备与功能化

袁保合 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,是人类用于制造生活物品、器件、构件、机器及其他高科技产品的原料。本书分别对氧化物负热膨胀材料的制备、氧化物低热膨胀相变及吸水性、氧化物低热膨胀材料的功能化等内容进行了分析。全书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,是一本值得学习研究的著作,可供从事材料研究与应用工作的科技人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

氧化物可控热膨胀材料制备与功能化/袁保合著

—北京:中国水利水电出版社,2019.1

ISBN 978-7-5170-7454-0

I. ①氧… II. ①袁… III. ①氧化物—热膨胀—材料
制备 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 031183 号

书 名	氧化物可控热膨胀材料制备与功能化 YANGHUAWU KEKONG REPENGZHANG CAILIAO ZHIBEI YU GONGNENGHUA
作 者	袁保合 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
经 售	电话:(010)68367658(营销中心) 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	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市华晨印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 24.75印张 444千字
版 次	2019年4月第1版 2019年4月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	120.00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

目 录

绪 论	1
0.1 材料的热膨胀	1
0.2 负热膨胀材料的研究进展	5
0.3 材料的常规表征手段	15
参考文献	17
第 1 章 负热膨胀材料的常见制备方法	27
1.1 固相法	27
1.2 湿化学法	27
参考文献	28
第 2 章 $\text{ZrO}_2\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 复合材料的制备及性能	30
2.1 引 言	30
2.2 实验过程	31
2.3 结果与讨论	32
2.4 本章小结	37
参考文献	38
第 3 章 $\text{Fe}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的制备过程控制及其低热膨胀性能	41
3.1 引 言	41
3.2 实验过程	42
3.3 结果与讨论	42
3.4 本章小结	47
参考文献	48
第 4 章 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 的快速制备	51
4.1 引 言	51
4.2 实验过程	52
4.3 结果与讨论	53
4.4 本章小结	61
参考文献	61

第 5 章 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ 的快速制备	64
5.1 引 言	64
5.2 实验过程	65
5.3 结果和讨论	66
5.4 本章小结	76
参考文献	77
第 6 章 $\text{Zr}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{15}$ 的制备及负热膨胀性能	79
6.1 引 言	79
6.2 实验过程	80
6.3 结果与讨论	81
6.4 本章小结	88
参考文献	88
第 7 章 $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$ 的制备及负热膨胀性能	92
7.1 引 言	92
7.2 实验过程	93
7.3 结果与讨论	94
7.4 本章小结	98
参考文献	98
第 8 章 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 制备、负热膨胀、电学和光学性能	102
8.1 引 言	102
8.2 实验过程	103
8.3 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 的反应控制	104
8.4 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 的负热膨胀性能及光学性能	107
8.5 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 的晶体结构、负热膨胀及低温发光机理	108
8.6 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 晶体结构随压强的变化	113
8.7 $\text{ZrScMo}_2\text{VO}_{12}$ 的交流阻抗性能研究	114
8.8 本章小结	119
参考文献	120
第 9 章 $\text{ZrScW}_2\text{PO}_{12}$ 的制备及负热膨胀和发光性能	126
9.1 引 言	126
9.2 实验过程	127
9.3 结果与讨论	128
9.4 本章小结	134
参考文献	135

第 10 章 $\text{Er}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ 相变及负热膨胀性能	138
10.1 引 言	138
10.2 实验过程	139
10.3 结果与讨论	139
10.4 本章小结	144
参考文献	144
第 11 章 $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ 固溶体的相变与热膨胀性质的研究	147
11.1 引 言	147
11.2 实验过程	148
11.3 结果与讨论	149
11.4 本章小结	159
参考文献	159
第 12 章 Cu^{2+} 对 Zr^{4+} 替代对 $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$ 的相变温度和热膨胀的影响	162
12.1 引 言	162
12.2 实验过程	163
12.3 结果与讨论	164
12.4 本章小结	171
参考文献	172
第 13 章 Fe^{3+} 替代 Zr^{4+} 对 $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$ 相变及热膨胀性能影响	174
13.1 引 言	174
13.2 实验过程	175
13.3 结果与讨论	176
13.4 本章小结	183
参考文献	184
第 14 章 Fe/Mo 双替代 ZrV_2O_7 中 Zr/V 对其相变及热膨胀 性能影响	186
14.1 引 言	186
14.2 实验过程	187
14.3 结果与讨论	188
14.4 本章小结	198
第 15 章 Al/Mo 双替代 ZrV_2O_7 中 Zr/V 对其相变及热膨胀 性能影响	201
15.1 引 言	201
15.2 实验过程	202
15.3 结果与讨论	202

15.4 本章小结	207
参考文献	208
第 16 章 C_3N_4 包裹 $Y_2Mo_3O_{12}$ 对吸水性的影响	211
16.1 引言	211
16.2 实验过程	212
16.3 结果与讨论	213
16.4 本章小结	218
参考文献	218
第 17 章 $Al_{2-2x}(ZrMg)_xW_3O_{12}$ 相变、吸水性及热膨胀性能	221
17.1 引言	221
17.2 实验过程	222
17.3 结果与讨论	223
17.4 本章小结	234
参考文献	234
第 18 章 $HfMnMo_3O_{12}$ 相变及负热膨胀性能	239
18.1 引言	239
18.2 $HfMnMo_3O_{12}$ 负热膨胀材料的制备与表征	240
18.3 实验结果与分析	241
18.4 本章小结	248
参考文献	249
第 19 章 ZrV_2O_7 的光致发光及相变	252
19.1 引言	252
19.2 实验过程	253
19.3 结果与讨论	254
19.4 本章小结	259
参考文献	259
第 20 章 ZrV_2O_7 的阻抗和介电性能	263
20.1 引言	263
20.2 实验材料和方法	264
20.3 结果和讨论	264
20.4 本章小结	269
参考文献	270
第 21 章 $\alpha-Cu_2V_2O_7/Al$ 的可控热膨胀及导电性能	273
21.1 引言	273
21.2 实验过程	274

21.3 结果与讨论	275
21.4 本章小结	281
参考文献	282
第 22 章 $\text{Al-Zr}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{15}$ 低热膨胀及电学性能	284
22.1 引 言	284
22.2 实验过程	285
22.3 结果与讨论	286
22.4 本章小结	294
参考文献	295
第 23 章 $\text{MgO-doped Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 热膨胀及致密化	297
23.1 引 言	297
23.2 实验过程	298
23.3 结果与讨论	299
23.4 本章小结	305
参考文献	305
第 24 章 $\text{Al-Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 低热膨胀及其电学性能	308
24.1 引 言	308
24.2 实验过程	309
24.3 结果与讨论	310
24.4 本章小结	314
参考文献	315
第 25 章 $\text{Ce-Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 低热膨胀及其光学性能	317
25.1 引 言	317
25.2 实验过程	318
25.3 结果与讨论	319
25.4 本章小结	333
参考文献	334
第 26 章 $\text{Al-ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$ 低热膨胀及其电学性能	337
26.1 引 言	337
26.2 实验过程	338
26.3 结果与讨论	338
26.4 本章小结	346
参考文献	346
第 27 章 $(1-x)\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2-x\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2$ 热膨胀及光学性能	349
27.1 引 言	349

27.2 晶体结构	350
27.3 实验过程	350
27.4 结果与讨论	352
27.5 本章小结	363
参考文献	364
第 28 章 $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{MgMo}_3\text{O}_{12}$ 材料的制备及性能研究	368
28.1 引言	368
28.2 $\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{MgMo}_3\text{O}_{12}$ 负热膨胀材料的制备与表征	369
28.3 实验结果与分析	370
28.4 本章小结	383
参考文献	384

绪 论

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,是人类用于制造生活物品、器件、构件、机器及其他高科技产品的原料。开发性能优异的材料关系到国民经济建设、国防建设和人民生活的方方面面。可以说新型高性能材料的开发是人类科技发展的直接动力,一个国家和一个民族能否站在世界发展的前列,新型材料的开发占有举足轻重的地位。所以在去年政府工作报告中专门提到中国要在新材料发展方面赶超先进,引领未来。

材料世界丰富多彩,性质多种多样。对材料的分类方法很多,从用途方面,材料可分为建筑材料、能源材料、电子材料、航空航天材料、生物材料和核材料等;从物理化学属性方面,材料可分为高分子材料、无机非金属材料、金属材料和复合材料等;从热膨胀性质方面,材料可分为高热膨胀、中热膨胀、低热膨胀和负热膨胀材料。

0.1 材料的热膨胀

0.1.1 简谐振动和非简谐振动

固体热膨胀是一种取决于原子间势能本征的物理性质。如果原子势能采用理想的谐振子模型,晶格振动之间相互独立,不发生耦合等相互作用,单个振动的波形不会随着时间和温度的变化而变化,那么固体的弹性模量就不依赖于温度和压力。这些都导致了当固体温度从 T_1 升高到 T_2 过程中,除了原子振动的振幅增大外,原子间的平均距离不会发生任何变化,如图 0.1(a)。这就意味着固体体积不随温度的增加而变化,即不存在热膨胀。但实际上原子的热振动是一个非简谐过程,振动之间通过耦合发生相互作用,两个声子之间相互作用产生第三个声子。产生第三个声子过程会迫使晶格势能发生变化,此处引入晶格势能中的三次项,该项是势能的非对

称相,非对称相会引入一个非对称势能。当温度从 T_1 升到 T_2 的过程中,由于非简谐过程的存在会导致固体中原子间的平均距离增大,如图 0.1 (b)。原子间的平均距离增大就会导致固体膨胀。固体中原子间键强的强弱决定了原子非简谐振动的强弱:键强越强,非简谐振动对原子间的平均距离影响越弱,原子间的平均距离随温度变化就越小,就会表现出较为不明显的热膨胀。

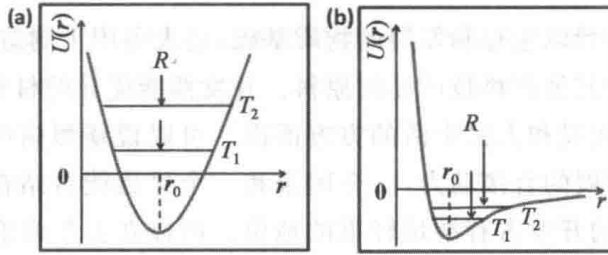


图 0.1 势能图

(a) 简谐振子模型 (b) 非简谐振子模型

0.1.2 材料的热膨胀系数

材料的长度和体积随着温度变化而发生改变时,材料的热膨胀系数可以分别用线膨胀系数和体膨胀系数来表示。当材料的温度由 T_1 升高到 T_2 时,在材料所处环境的压强保持不变的情况下,材料的长度由 L_1 变为 L_2 ,在该温度区间内,该材料的平均线热膨胀系数可以表示为

$$\alpha_L = \frac{d(\ln L)}{dT} = \frac{L - L_0}{L_0 (T - T_0)} \quad (1.1)$$

材料的体积由 V_1 变为 V_2 ,则在该温度区间内材料的平均体热膨胀系数可表示为

$$\alpha_V = \frac{d(\ln V)}{dT} = \frac{dV}{V_T dT} \quad (1.2)$$

关于热膨胀的理解,可以借助于在温度 T 下经典振子势能中非简谐振动对原子间平均距离的影响进行讨论。

如果考虑两个原子间的平衡距离为 r_0 ,它们之间的相互作用势能为

$$U(r_0 + \delta) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial r^4} \right)_{r_0} \delta^4 + \dots \quad (1.3)$$

则晶体的自由能是

$$F = U + \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (1.4)$$

在简谐近似下晶体内部的压强为

$$p = -\frac{dU}{dV} = \sum_i \left[\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{\exp(-\hbar \omega_i / k_B T) - 1} \right] \frac{1}{V} \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \quad (1.5)$$

令 $\gamma = -\frac{\ln \omega_i}{\ln V}$, 定义格林爱森参数 γ_i 为与晶格振动模有关的一个量。

晶格的平均振动自由能为

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{\exp(-\hbar \omega_i / k_B T) - 1}$$

则有

$$p = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V} \quad (1.6)$$

当晶体处于压强为零的情况下则有

$$\frac{dU}{dV} = \gamma \frac{\bar{E}}{V} \quad (1.7)$$

原子在平衡位置附近做微振动时, $\frac{\Delta V}{V}$ 很小, 可以按泰勒级数展开, 则有

$$\frac{dU}{dV} = \left(\frac{dU}{dV} \right)_{V_0} + \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} \Delta V + \dots \quad (1.8)$$

第一项为零代入式(1.6)则有

$$\left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} \Delta V = \gamma \frac{\bar{E}}{V} \rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0} \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} \frac{\bar{E}}{V} \quad (1.9)$$

$B_0 = V_0 \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}$ 为 0 K 下的体弹模量, 则晶格的体膨胀系数为

$$\alpha_V = \frac{dV}{V_T dT} = \frac{\gamma}{B_0} \frac{C_V}{V} \quad (1.10)$$

对于该理论下各向同性线膨胀系数为

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \alpha_V = \frac{1}{3} \frac{\gamma}{B_0} \frac{C_V}{V} \quad (1.11)$$

0.1.3 正热膨胀材料和负热膨胀材料

热膨胀材料按照线热膨胀系数可以分为三类^[1]:

- 1) 高热膨胀: $\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 2) 中热膨胀: $2 < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;
- 3) 低热膨胀: $\alpha < 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

绝大部分材料都具有“热胀冷缩”的性质。对于热膨胀性质, 需要提前

做出预留空间以免造成危害,比如在烧水时水不能加得太满、门的尺寸要比门框小一些、夏天架设高压输电线时要松一些、水泥路面每隔一段要开一个槽等。材料间热膨胀系数失配,在温度变化较大的环境中会产生热冲击而导致器件疲劳、性能下降,造成临时性或永久性失效而带来严重后果;航天器飞行的阴面和阳面的温差在 300 K 以上,不论是结构部件还是功能部件都面临着严峻的热冲击考验;卫星天线和天线支架的热膨胀系数不匹配,在热冲击作用下会变形导致指向精度变差、增益下降甚至天线脱落等严重后果;导弹制导、通信和传输系统的元器件,以及高性能发动机的主动间隙控制技术、进气阀、涡轮发动机的内外环、密封环等精密部件对热膨胀系数都有严格的要求。高性能电动机定子与转子之间的间隙控制技术,密封环、绝缘漆与线圈的部件对热膨胀系数的匹配度有很严格的要求;激光的热效应会导致激光器中谐振腔变形,热透镜效应导致激光频率漂移、功率下降甚至器件损坏,因此庞大复杂的冷却系统对高功率激光器来说是不可或缺的一部分;光纤 Bragg 光栅对应力和温度交叉敏感,实现光纤 Bragg 光栅传感器的温度与应变同时测量的传感技术,一直是光纤 Bragg 光栅传感领域的一个关键问题。利用低热膨胀系数材料或零热膨胀系数材料制造的器件具有较强的抗热冲击能力和较高的稳定性(特别是在极端条件下的稳定性)。

性能优异、涵盖室温及宽温度范围内具有负热膨胀性质的材料是制备零膨胀和任意可控膨胀材料的基础,也是解决现代科学技术面临的许多难题、走向工程应用的关键所在。涵盖室温及宽温度范围且具有负热膨胀、零膨胀与任意可控膨胀性质的材料是精密仪器装备制造的基础,在光电子、微电子、高性能发动机和航天航空等领域具有重要的应用前景。

低热膨胀(或负热膨胀)材料以其广阔的应用前景受到广泛关注,早在 20 世纪 50 年代人们就发现了几个系列具有低热膨胀性质的材料,如堇青石氧化物($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、 ZrSiO_4 、二氧化硅玻璃(SiO_2)以及因瓦合金($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$)。Hummel 等发现了 β -锂霞石(LiAlSiO_4)和 β -锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)等一系列新的具有低热膨胀或负热膨胀的材料^[2,3]。随着 20 世纪 80 年代早期 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP) 系列材料的发现^[4],人类开始逐渐对负热膨胀材料研究产生兴趣,在 1996 年 Sleight 等人制备出宽温度范围内(0.3~1050 K)呈现稳定的各向同性的负热膨胀性质的材料 ZrW_2O_8 之后^[5],世界范围内逐渐展开了对负热膨胀材料的研究。

具有负热膨胀性质的材料,其结构一般都具有以下特点之一:①三维空间是具有原子间结合力很强的强键组成的刚性多面体结构;②通过桥原子连接开放的柔性网状结构;③空间区域内具有可转动的铁电或铁磁微畴。经典的负热膨胀材料 ZrW_2O_8 的结构特点——开放的柔性结构就是通过桥

氧原子连接刚性 ZrO_6 八面体和 WO_4 四面体,当温度升高时,桥氧原子振动加剧带动刚性多面体旋转,根据振动特点可知该振动的格林爱森参数 $\gamma = -\frac{\ln \omega_i}{\ln V}$ 一定是负值,当该振动的格林爱森参数 γ 的值足够大时会引起较大负热膨胀。根据这些特点,负热膨胀材料大致分类见表 0.1。

表 0.1 负热膨胀材料常见的类型

负热膨胀材料	常见的类型
含强键的多面体 结构化合物系列	A_2O (H_2O , Ag_2O , Cu_2O) AO_2 (CuScO_2) AMO_5 (NbVO_5 , TaVO_5) AMO_7 (ZrVO_7) AM_2O_8 (ZrW_2O_8 , ZrMo_2O_8) $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ (A : Sc, Y; M : W, Mo) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ZnF_2 , TiF_3 , ScF_3
具有开放,柔性网状 结构化合物	石墨烯 二苯环辛二烯的聚芳基酰胺
含有铁电或铁磁 微畴化合物	AMO_3 (BiNiO_3 , PbTiO_3) $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ 反钙钛矿锰氮化物 Mn_3xN (x : Zn, Ga, Cu); 磁性化合物 $\text{Y}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$, $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

0.2 负热膨胀材料的研究进展

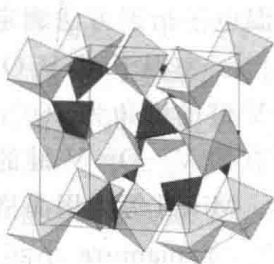
人类在 300 多年前就已经知道水在 277 K 时密度最大,并采用水的缔合作用来解释这一现象。水分子间距离随着温度的升高而增大,但由于水分子中含有氢键,水分子之间在氢键的作用下出现 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 缔合。 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 缔合分子越多,排列越紧密,水的密度就越大。当温度降到 277 K 时,水的密度达到最大值。随着温度的继续降低, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 缔合转化为 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 缔合分子冰的结构。由于 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 缔合分子较大,结构比较松散,所以在 277 K 以下,水的密度随温度降低而减小,就展示出负热膨胀性质。

0.2.1 负热膨胀材料的近期研究

1. AM_2O_8 系列

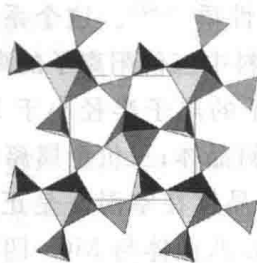
早在 1959 年就已经制备出具有立方相结构的 ZrW_2O_8 ($\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$)^[6]。1968 年,有报道称立方相结构的 ZrW_2O_8 在 323~973 K 较小温度范围内具有负热膨胀现象^[7],随后研究发现 ZrW_2O_8 在很大的温度区间 (0.3~1050 K) 内同样具有负热膨胀性质,并且其负热膨胀系数较大 (0.3~430 K, 膨胀系数为 $-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 430~950 K, 膨胀系数为 $-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[5,8-12]。在 448 K 的温度下, ZrW_2O_8 立方相由 α 相转变为 β 相。由于氧离子的无序迁移运动,在不是很大的压力 (0.27 GPa) 作用下,立方相 $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ 会转变为正交相的 $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$,在 1050 K 以上的温度下, ZrW_2O_8 会开始发生部分分解。 ZrW_2O_8 是亚稳相,容易发生温度和压力相变以及分解。立方相 ZrW_2O_8 对制备条件要求很苛刻。由于在 1050~1473 K 温度范围内立方相 ZrW_2O_8 会发生分解,所以要制备出纯立方相的 ZrW_2O_8 晶体,必须在 1473 K 以上对材料进行淬火处理。在国内,江苏大学的程晓农课题组对 ZrW_2O_8 进行了深入而系列的研究,得到各种形貌的 ZrW_2O_8 微单晶及薄膜,并将制备的负热膨胀材料与金属、金属氧化物以及高分子材料复合得到近零热膨胀材料^[13-18]。

立方相 ZrW_2O_8 结构是由 ZrO_6 八面体与 WO_4 四面体通过多面体顶点上的桥氧原子连接而成(图 0.2)。每个 ZrO_6 八面体周围有六个 WO_4 四面体,它们通过氧原子连接在一起,而每个 WO_4 四面体周围只有三个 ZrO_6 八面体,留下一个氧悬空。由于 W—O 键和 Zr—O 键的键很强,这些多面体可看成是刚性单元(多面体的体积随温度变化很小),由于 WO_4 四面体中存在一个氧悬空,在温度升高时有利于 ZrO_6 八面体的旋转,使得 (111) 方向 WO_4 横向运动和 WO_4 四面体发生扭转,所以对于 ZrW_2O_8 桥氧振动和刚性多面体的转动来说这种结构是一个开放的柔性结构。 ZrW_2O_8 中负热膨胀性质与晶格振动模的关系可以通过 Raman 光谱^[19]、低温热容测量^[20]、声子态密度^[21,22] 等方法进行研究。有研究结果表明 ZrW_2O_8 中负热膨胀来源于低频振动模^[23,24],这与刚性单元模(RUMs)模型的负热膨胀机理完全吻合。 HfW_2O_8 和 ZrW_2O_8 具有相同的热膨胀性质和结构特点^[25,26]。立方相的 HfMo_2O_8 和 ZrMo_2O_8 在其所能存在的温度区间内也具有负热膨胀性质^[27]。

图 0.2 ZrW_2O_8 结构图

2. AM_2O_7 系列

具有立方相结构的 AM_2O_7 以及 MO_4 四面体中 M 位阳离子可以是 P、V 或 As, AO_6 八面体中 A 位阳离子可以是 Si、Ti、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、W、Re、Pb、Ce、Th、U 或 Pu。大部分具有这类立方相结构的化合物的空间群都是 $\text{Pa}\bar{3}$, 并且呈现出各向同性的热膨胀性质。 ZrP_2O_7 和 ZrV_2O_7 是这类材料中的典型代表^[28-37]。在室温下, ZrV_2O_7 是 $3 \times 3 \times 3$ 的超结构立方相, 展示出很强的正热膨胀性质; 在高温 (375 K 以上) 条件下, ZrV_2O_7 是一般的立方相结构, 并展示出膨胀系数为 $-4.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右的各向同性的负热膨胀性质。温度从室温升高到 375 K 的过程中, ZrV_2O_7 会从 $3 \times 3 \times 3$ 的超结构立方相 ($a = 8.77 \times 3 = 26.31 \text{ \AA}$) 向 $1 \times 1 \times 1$ 的一般结构立方相转变, 但到目前为止, 在 350 ~ 375 K 相转变过程的机理还不清楚。 ZrP_2O_7 和 ZrV_2O_7 有着同样的晶体结构和相变性质, 但是 ZrP_2O_7 在高温相变完成以后也不具有热收缩性质, 而是表现出比相变前较低的正热膨胀性质。由于 ZrP_2O_7 和 ZrV_2O_7 的结构和性质十分相似, 因此可形成连续固溶体, 可以利用 P 来替代 ZrV_2O_7 中的 V 来降低材料的相变温度。图 0.3 所示是 ZrV_2O_7 的高温相结构图。

图 0.3 ZrV_2O_7 高温相结构图

从 1995 年起, 几个小组就对 AM_2O_7 系列材料相变温度进行了研究。采用变温磁共振^[28-33]测定了 AP_2O_7 的晶体结构和 P—O—P 的键角, 采用高分辨中子衍射^[34,35]和变温电子衍射^[36,37]测定了 ZrV_2O_7 和 ZrP_2O_7 的相

变温度, Sleight 小组利用变温电子衍射方法测定出 ZrV_2O_7 的两个相变温度点分别是 350 K 和 375 K^[36]。室温下, ZrV_2O_7 是 $3 \times 3 \times 3$ 超结构相, 在此结构中有 89% 的 V—O—V 键的键角为 160° , 另外 11% 的 V—O—V 键的键角为 180° ^[34], 只有当所有的 V—O—V 键的键角伸展到 180° 时, 材料才呈现出负热膨胀性质^[33-36]。Mittal 等人用晶格动力学计算了 ZrV_2O_7 和 HfV_2O_7 的负热膨胀性质^[38], Yamamura 小组应用热分析方法测定了 ZrV_2O_7 和 HfV_2O_7 的相变温度点^[39]。由于 ZrV_2O_7 的 $3 \times 3 \times 3$ 的超结构立方相与一般结构立方相的结构差别很小, 所以在相变过程中材料的吸热放热变化量很少。在用差热分析方法来测量 ZrV_2O_7 的相变时, 对实验仪器的精度要求很高, 一般热分析测试仪都难以测量出该材料在相变过程中吸热放热的变化。材料的结构发生变化会引起晶格振动的变化^[40,41]。拉曼光谱法是测量晶格振动的常用方法之一, 应用变温拉曼光谱法测定材料的相变温度具有反应灵敏、测量方便、数据处理简单等优点。Kruger 小组应用拉曼光谱与红外光谱法研究了 ZrV_2O_7 ^[40] 和 ZrP_2O_7 ^[41] 的压力相变, 研究表明, ZrV_2O_7 在大于 1.6 GPa 压力下才发生相变^[40], 也就是具有较好的抗压能力, 对于应用来讲是有现实意义的。降低 ZrV_2O_7 的相变温度点^[29,42-44] 和将其与正热膨胀材料复合制备可控热膨胀材料^[45,46] 是这类材料研究的热点。

3. $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 系列

该系列材料的化学通式是 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, 其中 A^{3+} 为过渡金属元素或稀土元素^[47-50], 如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Y^{3+} 、 In^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 等, M^{6+} 为 Mo^{6+} 、 W^{6+} 或为二者的混合物。该系列材料有单斜和正交两种晶体结构, 只有当材料的晶体结构从单斜转变为正交之后才有可能呈现出负热膨胀性质^[51-53], 如 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 在常温下是单斜结构, 当温度升高到 473 K 转变为正交结构后才呈现出负热膨胀性质^[48,51]。这个系列在室温范围内呈现单斜结构或者正交结构取决于材料中三价阳离子的离子半径的大小, 以 Lu^{3+} 的离子半径为界, 三价金属离子的离子半径小于 Lu^{3+} 的离子半径时形成的 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 晶体在室温下是单斜晶体; 三价金属离子的离子半径大于 Lu^{3+} 的离子半径时形成的 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 晶体在室温下是正交结构晶体。在单斜结构中, 材料的晶体结构是由 AO_6 八面体与 MO_4 四面体边边相连而成; 而在正交结构中材料的晶体结构则是由 AO_6 八面体与 MO_4 四面体通过多面体顶角上的桥氧原子角对角相连而成, 每个 AO_6 八面体周围连着 6 个 MO_4 四面体, 每个 MO_4 四面体周围连着 4 个 AO_6 八面体。由于 A—O 和 M—O 键键强较大, 随着温度的升高键长变化不大, AO_6 八面体和 MO_4 四面体就