

$A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 型稀土钨酸盐 的高温 XRD 研究及结构精修

黄远辉¹, 杨海涛¹, 尚福亮¹, 吴国根², 汪晓²

(1. 深圳大学, 广东 深圳 518060)

(2. 株洲硬质合金集团公司, 湖南 株洲 412000)

摘要: 用高温固相反应法制备出 $A_2W_3O_{12}$ 型稀土钨酸盐材料 ($A=Y, Er, Ho, Yb$), 用室温及高温 XRD 测定其在不同温度下的结构、晶胞参数及晶胞体积, 并用 TOPSA 软件对其结构进行精修。发现除 $Ho_2W_3O_{12}$ 外, 都具有较大的负热膨胀系数。据 A. W. Sleight 预测, $Ho_2W_3O_{12}$ 具有较大的负热膨胀特性, 但本实验却发现它并没有负热膨胀性, 反而具有非常大的正热膨胀系数。

关键词: 稀土钨酸盐; 高温 XRD; $Ho_2W_3O_{12}$

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2131-05

通常情况下, 大多数材料随外界温度的变化表现为热胀冷缩, 但也有极少数材料随温度的升高反而收缩, 即具有负热膨胀行为。美国 Oregon State University 的 Sleight 研究小组报道了 ZrW_2O_8 在一个很宽的温度范围内具有较大的负热膨胀系数^[1,2]。随后在 1998 年底他们又报道了 $Sc_2(WO_4)_3$ 及 $Lu_2(WO_4)_3$ 也具有较大的负热膨胀系数, 分别为 $-2.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 和 $-6.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ^[3,4], 从而使负热膨胀材料的研究倍受关注。根据稀土钨酸盐的结构特征, Sleight 等曾预计 $Ho_2W_3O_{12}$ 的负热膨胀系数会更高, 但随后并没有对其进行报道。

国内对负热膨胀材料的研究也非常重视, 但主要集中在对 ZrW_2O_8 的研究中。江苏大学的程晓农等研究了负热膨胀 $ZrW_{1.7}Mo_{0.3}O_8$ 粉体的水热合成, 用固相法制备了超细 ZrW_2O_8 粉体和磁控溅射法制备了 ZrW_2O_8 薄膜^[5,6]; 北京航空航天大学的王天民、中科院物理所梁敬魁等研究了用湿化学法共沉淀合成 ZrW_2O_8 和 $ZrMo_2O_8$ ^[7,8]; 清华大学的张中太、北京科技大学的方克明等对复合氧化物负热膨胀材料进行了研究^[9]; 上海交大的孔向阳等研究了 ZrW_2O_8 的微波合成、表征及负热膨胀行为^[10]; 北京师范大学赵新华等研究了 ZrW_2O_8 和 $ZrMo_2O_8$ 化合物的拟二元体系的相行为及生成的固溶体和复合材料的热收缩行为^[11,12]; 中南大学的陈康华等研究了铝基 ZrW_2O_8 复合材料^[13]; 另外大连理工大学刘书田, 曹先凡对零膨胀材料设计

与模拟验证进行了研究^[14]。负热膨胀材料的潜在应用领域包括光学、电子学、光纤通信、医学等各个方面。目前负热膨胀材料除了以 ZrW_2O_8 为代表的 AM_2O_8 和以 $Zr(Hf)V_2O_7$ 为代表的 AV_2O_7 外, 最重要的就是以 $Sc_2W_3O_{12}$ 为代表的 $A_2W_3O_{12}$ 型负热膨胀材料^[15,16]。 A^{3+} 可以是 Al^{3+} ($r=0.0535$ nm) 到 Ga^{3+} ($r=0.1075$ nm) 的任何三价阳离子及其离子组合, 这意味着可以有更多的选择空间去发现新的负热膨胀材料进而探讨其负热膨胀机制。目前还未见对 $A_2M_3O_{12}$ 类型钨酸盐的高温 XRD 研究和结构精修的系统报道, 本研究用固相反应法制备 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$), 并对其在高温 XRD 研究及进行结构精修, 从而得出它们的本征线热膨胀系数。

1 实验

$A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 粉体的制备采用高温固相法: 选用分析纯试剂 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 和 WO_3 为原料。先将原料放入马弗炉中预烧, 以除去原料中的水分、 CO_2 等挥发性物质。然后按照 $A_2O_3:WO_3=1:3$ 的摩尔比称量样品, 将原料混合后放入滚筒机上进行球磨, 时间为 1~2 d。充分细化、混合均匀后将混料放入马弗炉中, 在 1050 °C 烧结 24 h, 炉冷至室温后再将样品球磨 1 d 左右, 然后压制成 $\phi 20$ mm 的小片。重复上述烧结过程, 二次烧结后得到所

收到初稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2009-11-27

基金项目: 深圳大学科研启动基金 (200827)

作者简介: 黄远辉, 男, 1982 年生, 硕士生, 深圳大学材料科学与工程学院, 广东 深圳 518060; 通讯作者: 杨海涛, 教授, 研究员, 电话: 0755-26536011, E-mail: yanght63@tom.com

需的样品。

室温及高温 XRD 分析采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪完成, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 。晶胞参数的计算和结构精修用 TOPAS 软件进行。根据精修结果可得到各稀土钨酸盐的晶胞参数和晶胞体积随温度变化的曲线图。

2 结果与分析

2.1 室温 X 射线衍射分析

固相反应法制备的 $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Ho, Yb}$) 稀土钨酸盐材料的室温 X 射线衍射图谱如图 1 所示。从室温 XRD 图谱可以看出, $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Er}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的特征衍射峰基本都在相同的角度。这是因为它们具有相似的结构, 皆为正交相(空间群为 pnca)。对比 JADE5.0 的 PDF 卡片, 在它们的 XRD 图谱上并没有发现 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 及 WO_3 等杂峰, 说明本实验中用固相反应法制备出了纯度较高的稀土钨酸盐单一相。本实验采用二次球磨二次烧结的方法, 不仅可以使原料充分混合, 而且可以获得粒度小、分布集中的粉体, 大大提高了粉体的纯度。对于 $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, 其 XRD 图谱明显不同于上述三者, 它的结构为单斜相(空间群为 C2/c), 在 JADE5.0 上也没有发现 Ho_2O_3 和 WO_3 的杂峰, 制备出了纯度较高的粉体。

2.2 高温 X 射线衍射分析

$\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Ho, Yb}$) 稀土钨酸盐的高温 XRD 图谱如图 2 所示。从它们的高温 X 射线衍射图谱可以看出, 它们在不同的温度下具有相同的结构, 其结构没有发生变化, 这说明它们在很宽的温度范围

内保持了室温相。由它们的高温 XRD 局部放大图(如图 3 所示), 可以看出 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Er}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的特征峰随温度的升高, 往高衍射角偏移了, 根据 Bragg 方程可知, 2θ 变大, d 值变小, 则它们的晶胞参数总体效果缩小, 具有负的热膨胀特性; 相反, $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的特征峰往低角度方向偏移了, 从而晶胞参数总体效果变大了, 具有正的热膨胀性能。

3 Rietveld 精修及晶胞参数和体积的变化

3.1 高温 XRD 的 Rietveld 精修

采用 TOPAS 软件对各稀土钨酸盐的高温 XRD 进行结构精修(在这里选取温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 XRD 精修结果进行分析), 精修结果如图 4 所示。 $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Ho, Yb}$) 的精修结果显示, TOPAS 软件计算出的衍射峰值和实测的衍射峰符合得很好。从精

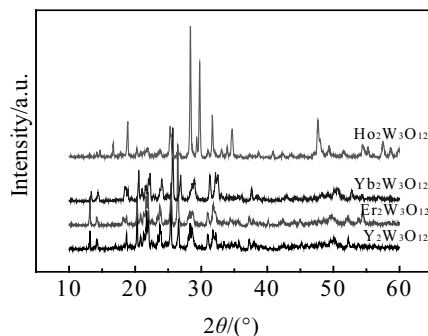


图 1 $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Yb, Ho}$) 的室温 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Yb, Ho}$) at room Temperature

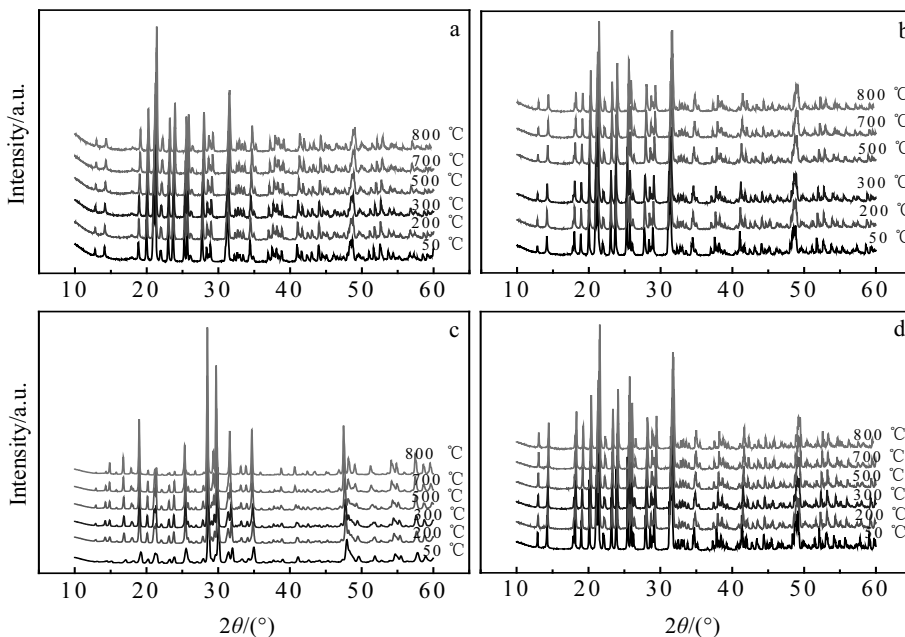
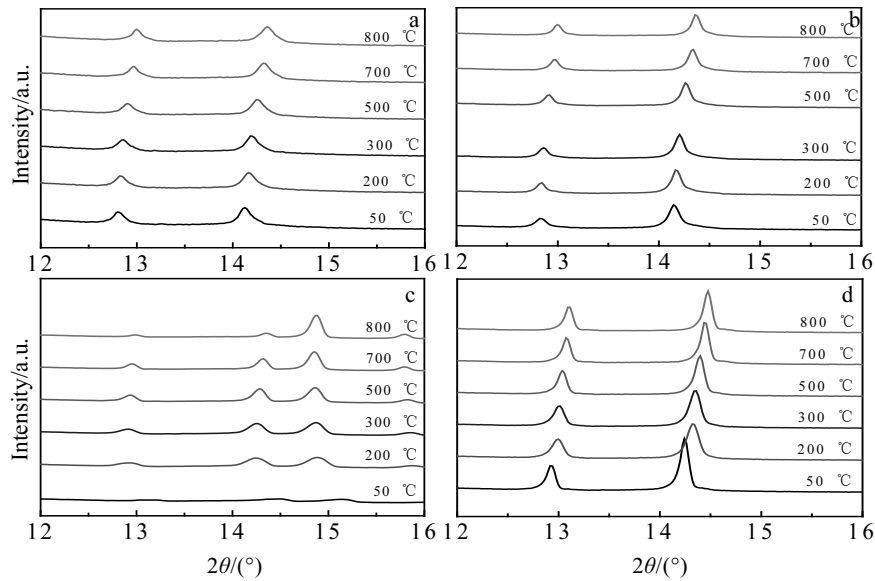
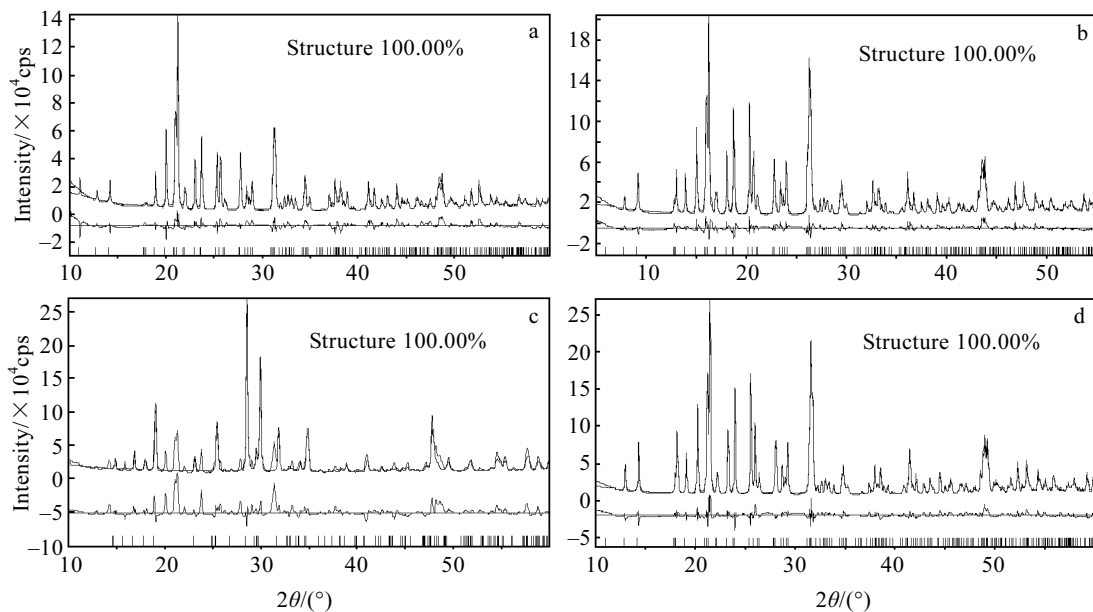


图 2 $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Ho, Yb}$) 的高温 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($A=\text{Y, Er, Ho, Yb}$) at high temperatures: (a) $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{Er}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, (c) $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, and (d) $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

图 3 $A_2M_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的高温 XRD 局部放大图Fig.3 Part of XRD patterns of $A_2M_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) at high temperatures: (a) $Y_2W_3O_{12}$, (b) Er_2WO_{12} , (c) $Ho_2W_3O_{12}$, and (d) $Yb_2W_3O_{12}$ 图 4 $A_2M_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) XRD 图谱的 Rietveld 精修结果Fig.4 Rietveld refinement results of XRD patterns for $A_2M_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$):(a) $Y_2W_3O_{12}$, (b) $Er_2W_3O_{12}$, (c) $Ho_2W_3O_{12}$, and (d) $Yb_2W_3O_{12}$

修的 R 因子 (见表 1) 也可以看出, 精修结果非常理想。但是从图 4c 可以看出, 在 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 之间, 有一些峰 TOPAS 软件并没有计算出来, 因此计算值和实测值的偏差较大, 这可能是选取的精修模型 $Eu_2W_3O_{12}$ 与精修对象 $Ho_2W_3O_{12}$ 虽然都是单斜结构, 但在实际的晶体结构中存在差别所致, 但是从精修的整体结果来看, 计算值和实测值还是符合得比较好的。

3.2 晶胞参数 (体积) 的变化

根据 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的 Rietveld

精修结果, 可以得到不同温度下各稀土钨酸盐的晶胞参数 a 、 b 、 c 以及晶胞体积 v , 它们随温度变化的结果如图 5、图 6 所示。 $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 、 $Yb_2W_3O_{12}$ 以及共沉淀法制备的 $Y_2W_3O_{12}$ 的晶胞参数 a 、 b 、 c 和晶胞体积 v 基本上随温度的升高而呈线性减少, 具有负的热膨胀性能; 而 $Ho_2W_3O_{12}$ 的晶胞参数和晶胞体积却随温度的升高而增大, 其中只有晶胞参数 a 在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 和 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 之间有收缩的迹象, 但总的效果是正的热膨胀, 并没有表现出负热膨胀特性。根据不同温度下晶胞

表 1 Rietveld 精修结果
Table 1 Results of Rietveld refinement

Compounds	R_{exp}	R_{wp}	R_p
$Y_2W_3O_{12}$	0.61	8.6	7.18
$Er_2W_3O_{12}$	0.72	9.67	7.67
$Ho_2W_3O_{12}$	0.95	15.53	9.26
$Yb_2W_3O_{12}$	0.65	9.43	7.65

Note: R_{exp} —— weighed profile expected reliability factor;
 R_{wp} —— the profile residual factor;
 R_p —— the Bragg residual factor

参数, 可得到 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的热膨

胀系数 (见表 2)。

3.3 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的热膨胀分析

由 XRD 分析知, $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 和 $Yb_2W_3O_{12}$ 为正交结构相, 而 $Ho_2W_3O_{12}$ 为单斜结构相。 $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 和 $Yb_2W_3O_{12}$ 由 AO_6 八面体和 WO_4 四面体共顶点组成。每个 AO_6 八面体和 6 个 WO_4 四面体共顶点, 而每个 WO_4 四面体和 4 个 AO_6 八面体共顶点, 所有 O 原子都是二配位的。根据刚性多面体结构的旋转耦合, $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 和 $Yb_2W_3O_{12}$ 在受到热振动时, $A-O-W$ 中的非键合原子 $A-W$ 之间的距离会缩短, 从而

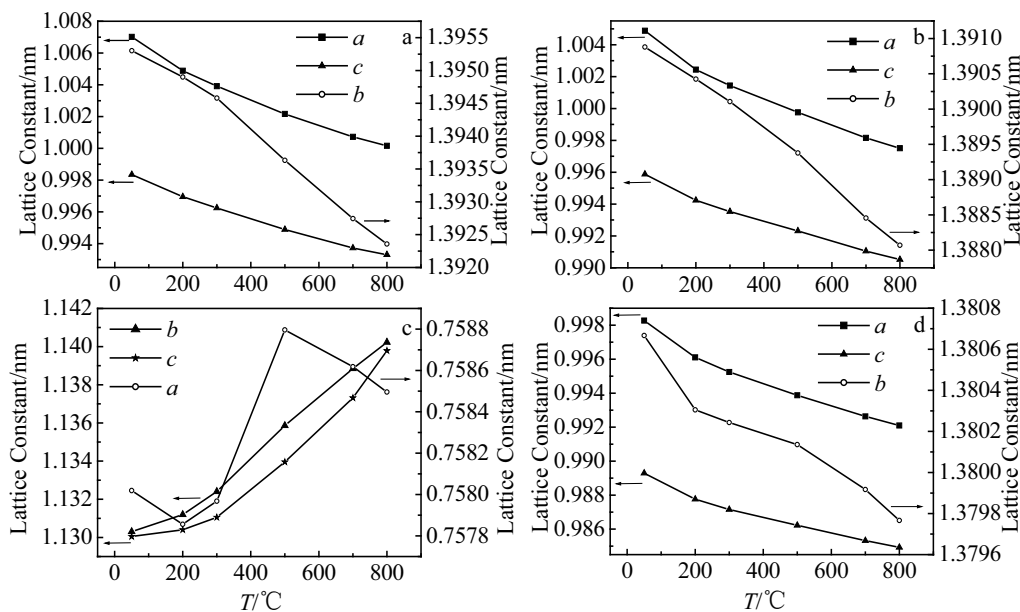


图 5 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的晶胞参数随温度变化的曲线图

Fig.5 Curves of a, b, c parameters vs temperature for $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$): (a) $Y_2W_3O_{12}$, (b) $Er_2W_3O_{12}$, (c) $Ho_2W_3O_{12}$, and (d) $Yb_2W_3O_{12}$

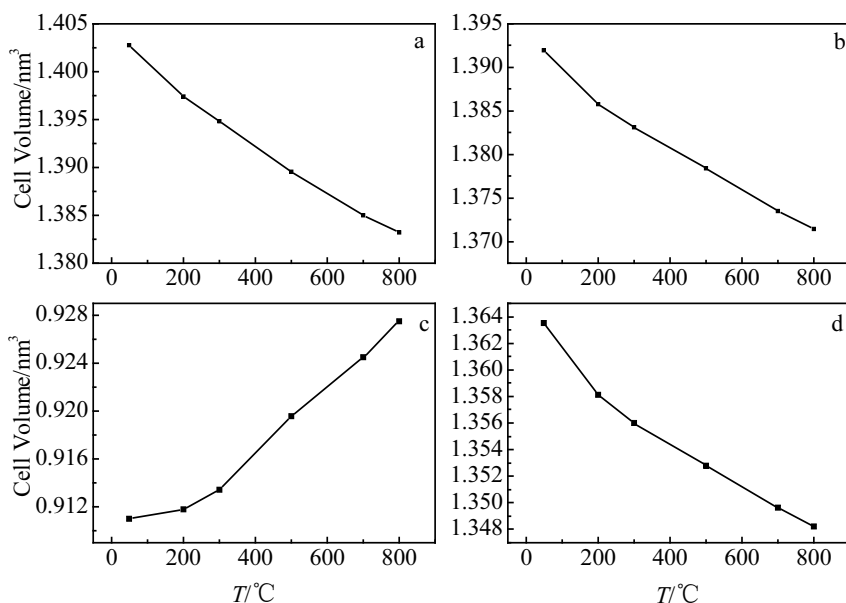


图 6 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的晶胞体积随温度变化的曲线图

Fig.6 Curves of cell volume vs temperature for $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$): (a) $Y_2W_3O_{12}$, (b) $Er_2W_3O_{12}$, (c) $Ho_2W_3O_{12}$, and (d) $Yb_2W_3O_{12}$

表 2 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 的本征线膨胀系数Table 2 Thermal expansion coefficients of $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$)

Compounds	$\alpha_a/\times 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_b/\times 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_c/\times 10^{-6} K^{-1}$	$\alpha_v/\times 10^{-6} K^{-1}$
$Y_2W_3O_{12}$	-9.08	-2.81	-6.74	-18.55
$Er_2W_3O_{12}$	-9.79	-2.69	-7.18	-19.57
$Ho_2W_3O_{12}$	0.84	11.71	11.49	24.15
$Yb_2W_3O_{12}$	-8.24	-0.87	-5.88	-14.95

产生负热膨胀特性。而在 $Ho_2W_3O_{12}$ 结构中, $Ho_2W_3O_{12}$ 由 HoO_8 多面体和 WO_4 四面体共棱组成, 形成的 $\{AO_8\}$ 链, 而且 $Ho_2W_3O_{12}$ 中的有些 O 原子是三配位的, 这就使得 Ho-W-O 的化合键在受到热振动时不易发生旋转耦合, 从而表现出正的热膨胀。

4 结 论

1) 采用高温固相反应法可以制备出纯度较高的 $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$)。室温下, $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 和 $Yb_2W_3O_{12}$ 为正交结构, 而 $Ho_2W_3O_{12}$ 为单斜结构。

2) 高温 (50~800°C) 下, $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) 在很宽的温度范围内保持了室温相, 并不发生相变和分解反应, 具有很高的热稳定性。

3) 对高温 XRD 图谱进行 Rietveld 精修表明, 精修值和实测值符合得很好。

4) $Y_2W_3O_{12}$ 、 $Er_2W_3O_{12}$ 和 $Yb_2W_3O_{12}$ 的晶胞参数和晶胞体积随温度变化基本呈直线变化, 具有负的热膨胀性, 而 $Ho_2W_3O_{12}$ 具有正的热膨胀性。

参考文献 References

- [1] Mary T A *et al. Science*[J], 1996, 272: 90
- [2] Evans J S O *et al. Science*[J], 1997, 275: 61
- [3] Mary T A *et al. Solid State Chem*[J], 1998, 137: 14
- [4] Forster P *et al. Solid State Chem*[J], 1998, 140: 157
- [5] Liu Qinqin(刘芹芹) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2007, 22: 71
- [6] Xiao Zhaojuan(肖兆娟) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2006, 03: 314
- [7] Shen Rong(沈 容) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2003(3): 3
- [8] Wang Chong(王 聪) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2001, 12: 772
- [9] Tan Qiangqiang(谭强强) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2003, 4(34): 353
- [10] Kong Xiangyang(孔向阳) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 1999(3): 265
- [11] Huang Ling(黄 令) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2005, 10: 1351
- [12] Deng Xuebin(邓学彬) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2005(9): 1357
- [13] Luo Fenghua(罗丰华) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2005(11): 73
- [14] Liu Shutian(刘书田) *et al. Acta Materica Compositae Sinica(复合材料学报)*[J], 2005, 2(22): 126
- [15] Mary T A *et al. J Mater Res*[J], 1999, 14: 912
- [16] Forster P M *et al. Intern J Inorg Mater*[J], 1999, 1: 12

High-Temperature XRD Study and Rietveld Refinement of $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) Rare-Earth Tungstate

Huang Yuanhui¹, Yang Haitao¹, Shang Fuliang¹, Wu Guogen², Wang Xiao²

(1. Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Corp. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: $A_2W_3O_{12}$ ($A=Y, Er, Ho, Yb$) rare-earth tungstate materials were synthesized by solid state method at high temperature. The structures, lattice constants and cell volumes of $A_2W_3O_{12}$ were determined by room temperature and high temperature XRD at different temperatures, and their Rietveld refinements were performed by TOPAS software. It is found that $Y_2W_3O_{12}$, $Er_2W_3O_{12}$ and $Yb_2W_3O_{12}$ all possess orthorhombic structure and show negative thermal expansion; whereas $Ho_2W_3O_{12}$ has monoclinic structure and shows positive thermal expansion. According to A. W. Sleight prediction, $Ho_2W_3O_{12}$ should have large negative thermal expansion, but it shows no negative thermal expansion but large positive thermal expansion coefficient in the present experiment.

Key words: rare-earth tungstate; high temperature XRD; $Ho_2W_3O_{12}$

Biography: Huang Yuanhui, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China; Corresponding Author: Yang Haitao, Professor, Tel: 0086-755-26536011, E-mail: yanght03@tom.com