

Получение и особенности структуры вольфрамата циркония с аномальными тепловыми свойствами

Е. С. Дедова, В. С. Шадрин, А. И. Губанов, С. Н. Кульков

Получен монофазный вольфрамат циркония гидротермальным методом посредством низкотемпературного разложения $ZrW_2O_7(OH_{1,5}, Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ при 570 °С. Показано, что морфология порошка представлена вытянутыми частицами, имеющими собственную блочную структуру. Определены области стабильности полученного материала. Показано, что вольфрамат циркония имеет отрицательный коэффициент теплового расширения от 25 до 750 °С.

Ключевые слова: вольфрамат циркония, отрицательный коэффициент теплового расширения, гидротермальный синтез.

A single-phase ZrW_2O_8 was prepared by the hydrothermal synthesis via decomposition of $ZrW_2O_7(OH_{1,5}, Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ at 570 °C. TEM, *in situ* high-temperature XRD and TG-DTA analyses of the ZrW_2O_8 synthesized were performed. The morphology of the material was represented as rod-shaped particles having a block structure. The stability fields of ZrW_2O_8 were determined. The ZrW_2O_8 demonstrated a negative thermal expansion behavior from 25 to 750 °C.

Key words: zirconium tungstate, negative thermal expansion, hydrothermal synthesis.

Введение

Исследование материалов, обладающих аномальными тепловыми свойствами, является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения. Композиционные материалы, полученные с добавлением таких материалов, могут найти широкое применение, например, в микроэлектронике [2], медицине [3], производстве высокоточных оптических зеркал [4]. Поэтому вольфрамат циркония является перспективным материалом благодаря изотропному отрицательному коэффициенту теплового расширения (КТР) равному $-9,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ в широком интервале температур.

Известно, что решающее влияние на структуру, и, как следствие, на свойства материала оказывает метод получения. Гидротермальный синтез позволяет получать порошки с высокой степенью однородности и с маленьким размером частиц. Синтез вольфрамата циркония гидротермальным методом основан на низкотемпературном разложении прекурсора $ZrW_2O_7(OH_{1,5}, Cl_{0,5}) \cdot 2H_2O$ [5]. Тем не менее, в настоящее время наблюдается недостаток система-

тических исследований структурно-фазовых превращений при нагреве вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

Цель настоящей работы — изучение особенностей структуры, фазовых превращений и свойств вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для получения прекурсора использовали: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.) и HCl (х.ч.). Водные растворы $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,5 моль/л) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,25 моль/л) тщательно перемешивали, добавляли раствор HCl (8 моль/л) и снова перемешивали. Данную суспензию помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем. Гидротермальная реакция осуществлялась при температуре 160 °С в течение 36 ч. Полученный продукт декантировали и сушили при температуре 110 °С. Для получения монофазного порошка ZrW_2O_8 синтезированный прекурсор отжигали при температуре 570 °С в течение 1 ч на воздухе. Тепловой

режим выбран в соответствии с результатами, полученными в [5].

Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования порошка проводили на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением. Уточнение атомных координат и межатомных расстояний методом Ритвельда проводили по программе Topas v.4.2 (Bruker) [6]. Термический анализ осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter в платиновом тигле в кислород-аргоновой смеси (20 % O_2). Исследование формы и размеров частиц проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100.

Результаты

Результаты ПЭМ ZrW_2O_8 показали, что порошок состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру (рис. 1). Средний размер таких блоков, определенный методом случайных секущих [7], варьировался от 20 до 50 нм. Средний поперечный размер вытянутых частиц составил 30 – 700 нм, средний продольный размер — 0,5 – 5 мкм. Проведенный элементный анализ показал, что содержание элементов составляло O — 59,85, W — 27,09, Zr — 13,06 ат. %, при этом отношение атомов Zr : W = 1 : 2,07, что соответствует соединению вольфрамата циркония, Zr : W = 1:2 [1]. Анализ отражений, наблюдаемых на микродифракционной картине, свидетельствует о формировании кубической структуры.

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные значения атомных координат, межатомных расстояний в структуре вольфрамата циркония, полученного

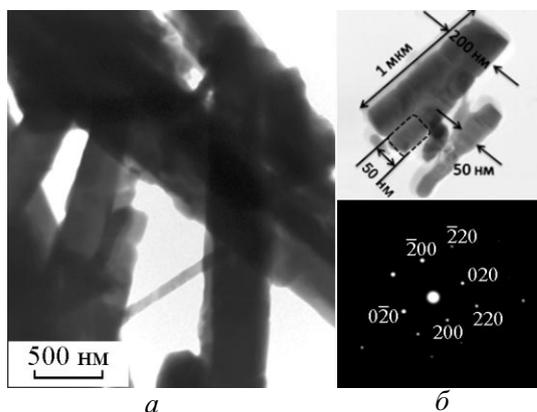


Рис. 1. ПЭМ изображение (а) и микродифракционная картина в плоскости [001] (б) синтезированного порошка ZrW_2O_8 .

Таблица 1

Сравнение координат атомов структур ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным синтезом и твердофазной реакцией [1]

| Атом | Гидротермальный синтез | | | Твердофазная реакция | | |
|------|------------------------|---------|---------|----------------------|--------|--------|
| | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| Zr1 | -0,0029 | -0,0029 | -0,0029 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 |
| W1 | 0,3461 | 0,3461 | 0,3461 | 0,3412 | 0,3412 | 0,3412 |
| W2 | 0,6031 | 0,6031 | 0,6031 | 0,6008 | 0,6008 | 0,6008 |
| O1 | 0,2244 | 0,4457 | 0,4489 | 0,2071 | 0,4378 | 0,4470 |
| O2 | 0,7803 | 0,5907 | 0,5601 | 0,7876 | 0,5694 | 0,5565 |
| O3 | 0,4712 | 0,4712 | 0,4712 | 0,4916 | 0,4916 | 0,4916 |
| O4 | 0,2390 | 0,2390 | 0,2390 | 0,2336 | 0,2336 | 0,2336 |

Таблица 2

Сравнение межатомных расстояний в структурах ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным синтезом и твердофазной реакцией [1]

| | Гидротермальный синтез | Твердофазная реакция |
|---------|------------------------|----------------------|
| W1 – O1 | 1,815 | 1,798 |
| W1 – O3 | 2,405 | 2,386 |
| W1 – O4 | 1,706 | 1,709 |
| W2 – O2 | 1,786 | 1,782 |
| W2 – O3 | 1,718 | 1,733 |
| Zr – O2 | 2,107 | 2,108 |
| Zr – O1 | 2,045 | 2,042 |

гидротермальным синтезом. Здесь же для сравнения приведены аналогичные характеристики для ZrW_2O_8 , синтезированного твердофазной реакцией [1]. Видно, что вычисленные значения отличались от литературных, разница не превышала в среднем 5 %. На основе вычисленных координат атомов и межатомных расстояний была построена трехмерная модель синтезированного вольфрамата циркония (рис. 2). Кристаллическая решетка аналогична структурам, описанным в [1, 8], и представлена октаэдрами ZrO_6 и тетраэдрами WO_4 жестко связанными общими атомами кислорода, формируя связь Zr – O – W. Каждый атом кислорода, связанный с атомом вольфрама, приводит к асимметрии тетраэдра WO_4 . Остальные два атома кислорода не связаны с атомами циркония и завершают тетрагональную координацию атомов вольфрама (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты высокотемпературных *in situ* рентгеновских исследований. При нагревании ZrW_2O_8 от комнатной температуры до 150 °C на рентгенограммах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности рефлексов от плоскостей (111), (221) и (310) вплоть до их полного исчезновения выше 200 °C. Повышение температуры до 600 °C приводит к появлению слабых дифракционных линий, соответствующих оксидам вольфрама и циркония.

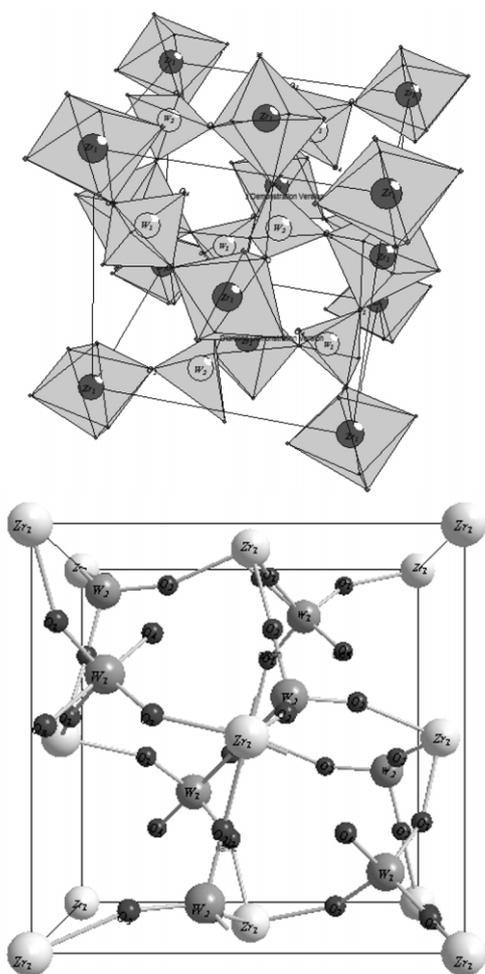


Рис. 2. Трехмерная модель синтезированного ZrW_2O_8 .

Дальнейший рост температуры до $750\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению интенсивности пиков WO_3 и появлению рефлексов ZrO_2 .

Зависимость суммарной интенсивности ΣI всех рентгеновских рефлексов от температуры показана на рис. 4. Видно, что с повышением температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит уменьшение суммарной интенсивности, в температурном интервале от 200 до $550\text{ }^\circ\text{C}$ значения ΣI в пределах ошибки не менялись. Дальнейшее повышение температуры до $750\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению суммарной интенсивности рефлексов. Точки пересечения аппроксимирующих линий соответствовали 200 и $540\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 5 показана зависимость параметра кубической решетки ZrW_2O_8 от температуры. Видно, что значения параметра решетки уменьшаются с повышением температуры от 25 до $750\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте

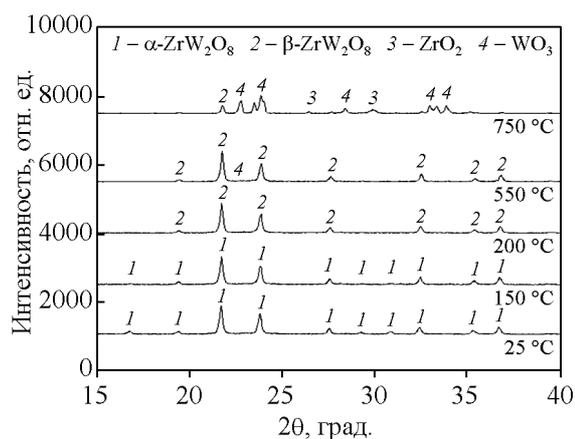


Рис. 3. Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования ZrW_2O_8 .

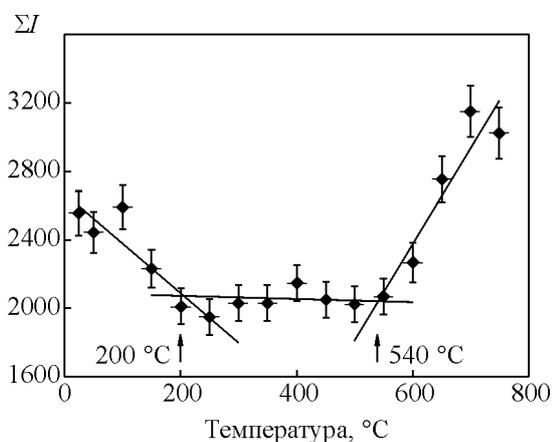
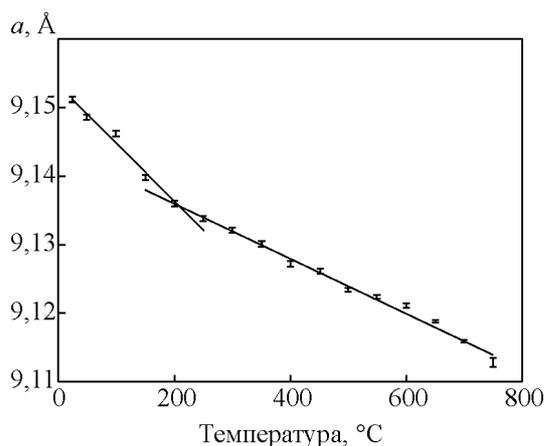
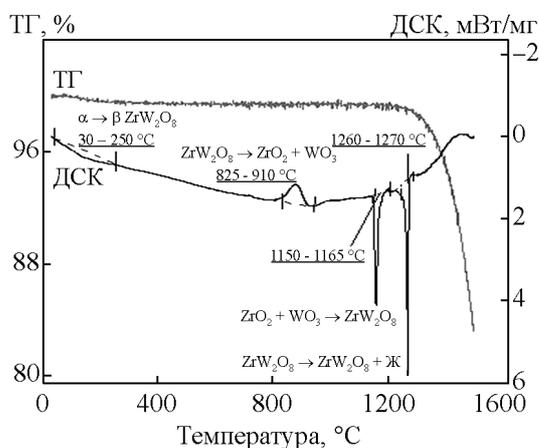


Рис. 4. Зависимость суммарной интенсивности всех рефлексов от температуры.

теплового расширения. Видно, что на полученной зависимости можно выделить два участка с разным наклоном, при этом изменение значения КТР происходит при $200\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует $\alpha - \beta$ -переходу и согласуется с [1]. Установлено, что в температурном интервале $25 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ величина КТР составила $9,4 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, в интервале $200 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ — $-3,8 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

На рис. 6 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа. В процессе нагрева на ДСК кривой регистрируются 4 пика: экзотермический ($825 - 910\text{ }^\circ\text{C}$) и три эндотермических пика в температурных интервалах $30 - 250$, $1150 - 1165$ и $1260 - 1270\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Интенсивная потеря массы, $\Delta m = 15\%$, наблюдается на ТГ-кривой выше $1270\text{ }^\circ\text{C}$. Отсутствие ярко выраженного эндотермического пика в температурном интервале $30 - 260\text{ }^\circ\text{C}$, по-видимому, связано с медленной скоростью проте-

Рис. 5. Зависимость параметра решетки ZrW_2O_8 от температуры.Рис. 6. ТГ – ДСК анализ порошка ZrW_2O_8 .

кания реакции при повышении температуры. Эндотермический пик при 1260–1270 °C характеризуется более мощным поглощением тепла по сравнению с эндоэффектом, протекающим в интервале температур 1150–1165 °C. При этом два последних эндотермических эффекта интенсивнее пика в диапазоне температур 30–250 °C.

Обсуждение результатов

Анализ зависимостей изменения суммарной интенсивности и параметра кубической решетки от температуры показал, что при 200 °C в материале происходит структурно-фазовое превращение, которое связывают с переходом из низкотемпературной α - ZrW_2O_8 (P2₁3) в высокотемпературную модификацию β - ZrW_2O_8 (Pa3), вызванное повышением симметрии пространственной группы [1, 8]. Наблюдаемый на ДСК-кривой эндотермический пик

в интервале 30–250 °C также свидетельствует о протекании фазового перехода.

Возрастание суммарной интегральной интенсивности при повышении температуры выше 540 °C может быть обусловлено предпереходным явлением для формирования новых структур. Атомы в структуре вольфрамата циркония начинают перестраиваться для формирования подрешеток оксидов циркония и вольфрама. Вероятно, такое движение атомов является предшественником процесса разложения вольфрамата циркония. Известно [1, 3, 8], что вольфрамат циркония распадается на оксиды ZrO_2 и WO_3 выше 770 °C. Согласно рентгеновским исследованиям, на дифракционных картинах при температуре выше 600 °C присутствуют слабые линии WO_3 и ZrO_2 , интенсивность которых увеличивается с повышением температуры до 750 °C (рис. 3). Экзотермический пик на ДСК-кривой в температурном диапазоне 825–910 °C, вероятно, характеризует окончание перестройки атомов и разложение вольфрамата циркония на оксиды ZrO_2 и WO_3 .

Несмотря на то, что высокотемпературные рентгеновские исследования проведены только до температуры 1100 °C, результаты термического анализа можно интерпретировать, основываясь на данных [9], согласно которым эндотермический пик в узком интервале температур 1150–1165 °C связан с повторным синтезом вольфрамата циркония. В соответствии с фазовой диаграммой [10], выше 1257 °C происходит плавление ZrW_2O_8 , сопровождаемое потерей массы (15 %).

Выводы

Порошок вольфрамата циркония состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру, со средним размером от 20 до 50 нм. Средний поперечный размер вытянутых частиц составлял 30–700 нм, средний продольный размер — 0,5–5 мкм.

Фазовый переход из низкотемпературной (α) в высокотемпературную (β) структуру ZrW_2O_8 протекает при 200 °C. Показано, что с повышением температуры от 25 до 540 °C полученный материал является стабильным. Дальнейший рост температуры приводит к изменению структуры ZrW_2O_8 , сопровождаемому перестройкой атомов. Такое движение атомов является предшественником процесса разложения ZrW_2O_8 на ZrO_2 и WO_3 , который завершается при 825 °C. Коэффициенты теплового расширения полученного материала составили $-9,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ для α - ZrW_2O_8 и $-3,8 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ для β - ZrW_2O_8 .

Литература

1. Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., Sleight A.W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . Science, 1996, v. 272, p. 90 – 92.
2. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW_2O_8 -containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. composites science and technology, 2008, v. 68, p. 3425 – 3430.
3. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials. The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans., 1999, p. 3317 – 3326.
4. Yang X., Cheng X., Li H., Xu J., Sun X. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW_2O_8/ZrO_2 composites. Journal of Ceramic Society of Japan, 2008, v. 116, p. 471 – 474.
5. Кульков С.Н., Дедова Е.С., Губанов А.И. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония. Известия высших учебных заведений. Физика, 2013, т. 56, № 12/2, с. 151 – 155.
6. Young R.A. The Rietveld Method. Oxford University Press. 1995, 298 p.
7. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970, 376 с.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW_2O_8 . Acta Crystallographica, 1999, v. B55, p. 333 – 340.
9. Xing Q., Xing X., Yu R. Yu R., Du L., Meng J., Luo L., Wang D., Liu G. Single crystal growth of ZrW_2O_8 by hydrothermal route. Crystal Growth, 2005, v. 283, p. 208 – 214.
10. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO_2 - WO_2 - WO_3 and HfO_2 - WO_2 - WO_3 . The journal of the american chemical society, 1967, v. 50 (4), p. 211 – 215.
11. Mayer C. De, Vandeperre L. Processing Effects on Microstructure observed during densification of the NTE-Compound ZrW_2O_8 . Crystal engineering, 2002, v. 5, p. 469 – 478.

Статья поступила в редакцию 7.02.2014 г.

***Дедова Елена Сергеевна** — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), инженер, специалист в области материаловедения керамических материалов. E-mail: lsdedova@yandex.ru.*

***Шадрин Владимир Сергеевич** — Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск), студент, специалист в области материаловедения керамических материалов. E-mail: vshadrin91@gmail.com.*

***Губанов Александр Иридиевич** — ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, специалист в области неорганической химии. E-mail: gubanov@niic.nsc.ru.*

***Кульков Сергей Николаевич** — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов, специалист в области материаловедения металлических и керамических композитов со структурными превращениями. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru.*