

## 氧化石墨烯在水热法制备 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 粉体中的应用

居相文, 吴日民, 周亚洲, 马双彪, 杨 娟, 程晓农

(江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘 要:** 以硝酸铈, 钨酸铵等为原料, 氧化石墨烯为表面活性剂, 采用水热法制备了类十字架状  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体。利用 XRD、TG-DSC、Raman 及 SEM 考察了加入氧化石墨烯对所合成产物结构和形貌的影响, 采用 TMA 测试了所得  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体的热膨胀性质。分析表明: 在  $200^\circ\text{C}$  水热条件下, 氧化石墨烯包裹在  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶粒表面并抑制了原有某些晶面的增长, 使晶粒逐渐长为棒状, 进而纳米棒团聚成类十字架状, 产物经  $620^\circ\text{C}$  热处理 10 min 后得到纯净的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体, 其在室温~ $800^\circ\text{C}$  均呈现出负热膨胀特性, 且平均热膨胀系数为  $-4.75 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

**关 键 词:** 氧化石墨烯; 表面活性剂;  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ; 负热膨胀

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Application of Graphene Oxide in Synthesis of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ Powder

JU Xiang-Wen, WU Ri-Min, ZHOU Ya-Zhou, MA Shuang-Biao, YANG Juan, CHENG Xiao-Nong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Cross-like  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  powder was synthesized *via* hydrothermal method by using scandium nitrate, ammonium tungstate hydrate as raw materials and graphene oxide as surfactant. XRD, TG-DSC, Raman and SEM were used to study the influence of graphene oxide on structures and morphologies of the as-prepared product, and the negative thermal expansion properties were detected by TMA. Results show that graphene oxide wraps the grain of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and inhibits the growth of some of the original crystal faces, which makes the grain grow to nanorods, then the nanorods assemble into cross-like structure. The pure cross-like  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  powder is obtained by hydrothermal method at  $200^\circ\text{C}$  followed by heat treatment at  $620^\circ\text{C}$  for 10 min. The TMA data indicate that the thermal expansion coefficient of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  is  $-4.75 \times 10^{-6}/\text{K}$  from room temperature to  $800^\circ\text{C}$ .

**Key words:** graphene oxide; surfactant; scandium tungstate; negative thermal expansion

自然界中绝大多数材料都会随着外部环境温度的改变产生热胀冷缩, 但也有少数特殊的材料会随着温度的变化出现热缩冷胀, 即具有负热膨胀 (negative thermal expansion, NTE) 性质<sup>[1]</sup>。负热膨胀材料最主要的应用是与正热膨胀材料复合制成低热膨胀材料, 应用于航空航天、电子元件制造、光学和通信等领域<sup>[2-4]</sup>。目前研究较为广泛的 NTE 材料  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  在 430 K 发生  $\alpha$ - $\beta$  相变, 且热膨胀系数会发生变化 ( $-8.8 \times 10^{-6}/\text{K}$  变化为  $-4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ), 在 0.21

GPa 压力下即发生压力相变转变为不具负热膨胀特性的  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ <sup>[5]</sup>, 从而导致复合材料产生热应力失配影响性能。 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  为典型的各向异性负热膨胀材料, 它在  $-263^\circ\text{C}$  至  $927^\circ\text{C}$  温度范围内均具有负热膨胀特性, 其负热膨胀特性作用温度范围是目前发现物质中最宽的<sup>[6]</sup>, 相变压力大概为 2.7 GPa<sup>[7]</sup>,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  结构稳定性比  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  优异, 因而具有较高的研究与实际应用价值,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  多采用传统固相法制备, 制备时间长 ( $>24$  h), 并要经过多次焙烧,

收稿日期: 2014-07-09; 收到修改稿日期: 2014-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(51272093) National Natural Science Foundation of China(51272093)

作者简介: 居相文(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: juxiangwen22@163.com

通讯作者: 杨 娟, 教授. E-mail: yangjuan6347@mail.ujs.edu.cn

增大了原料  $\text{WO}_3$  的挥发性,使粉体纯度降低,开发纯净  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的新型制备方法对于  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的实际应用具有重要意义。

水热法不仅可以在较低温度下制备得到高纯度的金属氧化物,而且可以通过添加合适的表面活性剂控制产物的粒径和形貌。石墨烯(Graphene)是由单层碳原子构成的新型层状材料,成为化学、物理、材料等诸多领域的研究热点<sup>[8-10]</sup>。氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)作为一种重要的石墨烯衍生物具有两亲性,而正是由于从石墨烯层状边缘到中央呈亲水性到疏水性的分布,使氧化石墨烯既可以同表面活性剂一样存在着界面,又可起到降低界面间能量的作用<sup>[11]</sup>。Hu 等<sup>[12]</sup>以  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  为原料,GO 为表面活性剂,在  $100^\circ\text{C}$  水热 12 h 合成出棒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 并且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 GO 上的吸附可以有效提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电化学性能。Zou 等<sup>[13]</sup>通过控制水热反应中 GO 的加入量来调控  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$  复合物的形貌,并且可提高  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$  的光催化性能。

本工作以氧化石墨烯为添加剂,采用水热法制备类十字架状的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体,研究了氧化石墨烯对  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的形貌控制机理,并考察了  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的 NTE 特性。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

实验所用原料有:硝酸钪( $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR)、钨酸铵( $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , AR)、氧化石墨烯(GO, 0.5 mg/mL, 自制)和氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR)。

### 1.2 氧化石墨烯水溶液的制备

实验采用改进 Hummers 法制备 GO, 具体方法见文献[14]。对真空干燥所得到的 GO 粉体进行研磨,配置成浓度为 0.5 mg/mL 的 GO 悬浮液并进行超声振荡 10 h 后得到分散均匀的 GO 水溶液。

### 1.3 类十字架状 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 粉体的制备

将  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 GO 放入三个不同烧杯,分别配置 10 mL  $\text{Sc}^{3+}$  浓度为 0.15 mol/L 的溶液, 20 mL  $[\text{WO}_4^{2-}]$  浓度为 0.13 mol/L 的溶液, 70 mL 所配 GO 水溶液。先将含有  $[\text{WO}_4^{2-}]$  的溶液全部滴入 GO 溶液中,然后缓慢滴加所配  $\text{Sc}^{3+}$  溶液,滴加的同时用氨水调节并控制 pH 为 8.5,以防 GO 在酸性条件下絮凝。滴加完成后,继续搅拌混合溶液 1h。最后将混合溶液转入含有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内,在  $200^\circ\text{C}$  恒温 20 h 后得到黑色沉淀。收集沉淀并用蒸馏水多次洗涤,  $60^\circ\text{C}$

烘干得到  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$ 。将所制得产物转入氧化铝坩埚中在  $620^\circ\text{C}$  加热 10 min 后取出,得到  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体。

以 Rigaku D/max2500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定样品的物相结构,辐射源采用  $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.15418 \text{ nm})$ ,以  $7^\circ(2\theta)/\text{min}$  速率连续扫描;以德国 NETZSCH-STA449 综合热分析仪对样品进行热重-差热分析(TG-DSC);以美国 ThermoFisher 激光拉曼光谱仪进行 Raman 分析;以 JEOL 公司 JSM-7001F 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌;采用德国 NETZSCH-TMA402F3 静态热分析仪测定样品的热膨胀系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果分析

实验考察了加入 GO 对产物结构的影响,图 1 为不同条件下相同配比的反应物的 XRD 图谱。通过比较图 1(a)和(d)可知,添加 GO 后,在  $10^\circ$  左右出现明显的衍射峰,这与 GO 的特征峰相符<sup>[15]</sup>。在水热温度与水热时间相同的条件下,随着 GO 的添加,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的衍射峰变得明显且尖锐,说明 GO 可以提高  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的结晶度。

试验也考察了水热时间对产物结晶度的影响,通过比较图 1(b)、(c)和(d)可知,随着水热时间的延长,添加 GO 的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  衍射峰逐渐变尖锐,说明水热时间的延长也可以提高  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的结晶度。

图 2 为  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  粉体及经  $620^\circ\text{C}$  热处理 10 min 后得到的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  与正交相  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  标准 XRD 图谱的对比图。由图 2(a)可知,与正交相  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  标准图谱(JCPDS 21-1065)对比,发现  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  中  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的部分特征峰发生明显偏移(如图 2(a)中 (002)、(111)晶面),可能是水热反应过程中 GO 吸附在  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的某些晶面上,引起了晶格畸变,

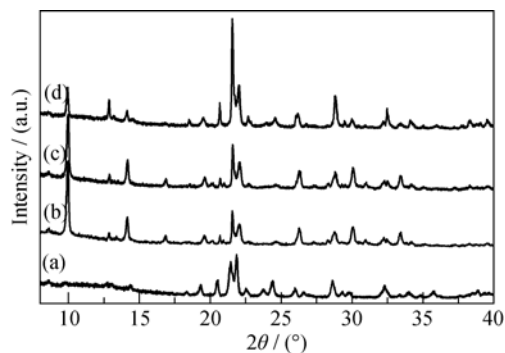


图 1 不同反应条件下制得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of products reacted under different conditions (a) Without GO,  $200^\circ\text{C}$ , 20 h; (b) GO assisted,  $200^\circ\text{C}$ , 10 h; (c) GO assisted,  $200^\circ\text{C}$ , 15 h; (d) GO assisted,  $200^\circ\text{C}$ , 20 h

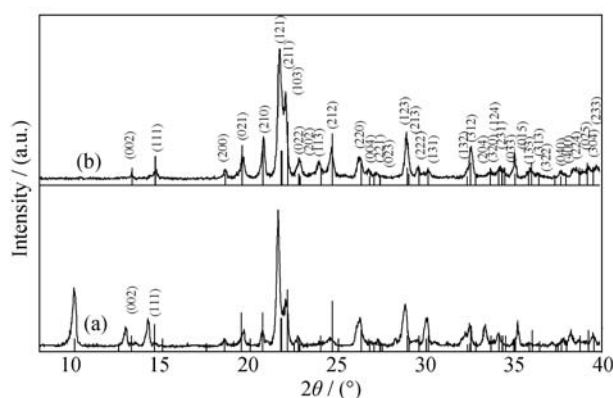


图2  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$ (a)与 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (b)粉体的XRD图谱和正交 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 标准XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$ (a) and  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (b), standard XRD pattern of typical orthorhombic phase of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

导致晶面间距增大,使得部分特征峰向左偏移。为了验证我们的推测,运用 Powder X 软件分别对  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  与  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  进行晶胞参数计算,并将数据列入表 1。由表 1 可知,GO 的掺杂导致  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶体轴变长,晶胞体积变大。由图 2(b)可知,在热处理过程中,GO 逐渐分解脱除,热处理后得到的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体的 XRD 谱图与标准谱图比对,未发现杂峰,且 GO 脱除完全,说明制得的粉体为纯净的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体。

表 1  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  的晶格常数与晶胞体积  
Table 1 Lattice parameters and cell volume of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$

Sample	Lattice parameters/nm			Cell volume/nm <sup>3</sup>
	a-axis	b-axis	c-axis	
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	0.9593	0.9695	1.3333	1.2401
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$	0.9623	0.9713	1.3358	1.2485

## 2.2 热重-差热分析(TG-DSC)

图 3(a)和(b)分别是  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  和  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的 TG-DSC 曲线。从图 3(a)中可知,从室温到 100℃  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  出现了质量下降,这是由实验初始气体对流造成的(又称烟囱效应)。DSC 曲线在 150℃ 出现吸热峰,主要是由于 GO 与  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体吸收水分子的挥发造成的(质量损失约为 2%);在 250℃ 左右出现吸热峰,对应 TG 曲线下降约为 1%,则可能是由于 GO 中含氧基团发生了热分解,生成了  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[16]</sup>;在 609.4℃ 出现的吸热峰对应的 TG 曲线下降约为 5%,这是由于脱除含氧基团后所剩的 GO 受热分解所致。当继续加热至 1200℃ 时, TG 曲线几乎成一直线,对应的 DSC 曲线没有出现明显的吸/放热峰,表明样品没有出现熔化、分解和晶型转变等热效应。结合图 3(b),可知从室温至 1200℃,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体没有出现相转变,也没有出现热分解,热稳定性较好。

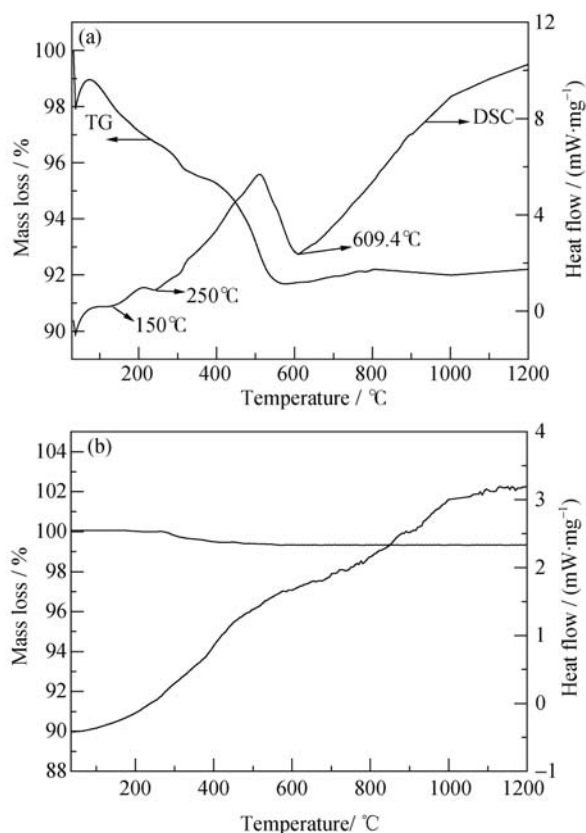


图3  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$ (a)与 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (b)的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  (a) and  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (b)

## 2.3 Raman 结果分析

图 4 为产物  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  及 GO 的拉曼光谱图,主要参数见表 2。从图 4(a)可知,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的吸收谱带与钨酸钪( $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ )的类似<sup>[17]</sup>,位于 1022 和 828  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰属于  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  中  $[\text{WO}_4]$ 四面体的对称伸缩振动与非对称伸缩振动。位于 353  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰则对应于  $[\text{WO}_4]$ 四面体的对称与非对称弯曲振动。对比图 4(a)与 4(b),可以发现掺杂 GO 后的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  与纯  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  相比  $[\text{WO}_4]$ 四面体的三个特征峰均出现红移,1022  $\text{cm}^{-1}$  处峰红移了 5  $\text{cm}^{-1}$ , 828  $\text{cm}^{-1}$  处峰红移了 1  $\text{cm}^{-1}$ , 353  $\text{cm}^{-1}$  处峰红移了 3  $\text{cm}^{-1}$ 。结合 XRD 结果,可推测 GO 与  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  不是简单混合,GO 的加入使平均原子间距增大,导致能级间距变小,键长变长, W-O 键振动频率下降,从而导致特征峰红移<sup>[18]</sup>。从图 4(c)可看到 GO 有两个明显的 D 峰(1347  $\text{cm}^{-1}$ )与 G 峰(1584  $\text{cm}^{-1}$ ), D 峰的强度与 GO 不规则排列程度和缺陷成正比<sup>[18]</sup>, G 峰表征石墨中  $\text{sp}^2$  杂化碳的振动<sup>[20]</sup>。在石墨材料的研究中, D 峰与 G 峰相对强度的比值  $R$  可以用来表征结构的混乱程度,即  $R=I_D/I_G$ ,而石墨微晶的尺寸  $L_a$  与  $R$  值成反比,近似有  $L_a=4.4\times(I_D/I_G)^{-1}\propto 1/R$ <sup>[21]</sup>。由于 GO 的结构与石墨不同,  $L_a$  可以理解为 GO 中未连接官能团的  $\text{sp}^2$  碳原子所构成平面区域的平均尺寸。

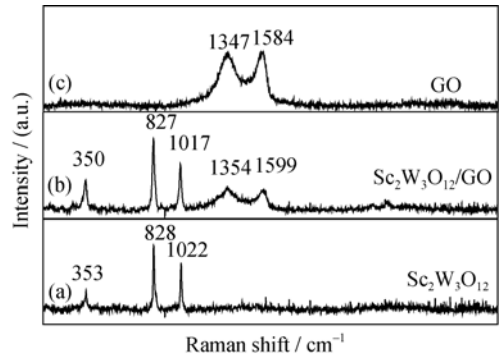


图 4  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (a)、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$ (b)及  $\text{GO}$ (c)的拉曼光谱图  
Fig. 4 Raman spectra of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  (b) and  $\text{GO}$  (c)

由表 2 可知, 与纯  $\text{GO}$  相比,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  中的 D 峰和 G 峰均出现了蓝移, 同时随着反应物与  $\text{GO}$  的混合,  $L_a$  数值减小, 表明  $\text{sp}^2$  碳原子平面域平均尺寸减小。

2.4 SEM 结果分析

传统固相法所得  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  一般呈无规则形貌, 图 5 为不同反应条件下得到的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体的 SEM 照片。从图 5(a)可以看出, 在不添加  $\text{GO}$  时, 获

得了厚度约为  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  的片状钨酸铈晶体。通过对比图 5(b)、5(c)和 5(d)可知, 水热时间为  $10\text{ h}$  时,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶体尚未生长完全, 没有固定形貌, 当水热时间延长为  $15\text{ h}$  时,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉末呈长方体棒状, 平均尺寸约为  $200\text{ nm}\times 50\text{ nm}$ , 当水热时间延长至  $20\text{ h}$  时,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉末呈类似于十字架的三维结构, 平均尺寸为  $3\text{ }\mu\text{m}$  左右, 并在晶体边缘仍能清晰地看见长方体棒状。由此推测  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的生长过程为: 由于  $\text{GO}$  表面含有大量带负电荷的含氧基团, 随着  $\text{Sc}^{3+}$  的加入, 会与含氧基团发生连接从而吸附在  $\text{GO}$  表面, 同时 $[\text{WO}_4^{2-}]$ 与  $\text{Sc}^{3+}$ 的结合会在  $\text{GO}$  表面形成大量的晶核, 此时表现出如图 5(b)所示的无规形貌; 另外, 由于  $\text{GO}$  的吸附抑制了  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  某些原有晶面的生长,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶粒逐渐长大成棒状, 随着纳米棒的长大部分挣脱  $\text{GO}$  的包裹, 进而  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  纳米棒发生团聚形成类似于十字架的三维结构, 其团聚原理有待进一步研究。图 5(e)为单个  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  颗粒的形貌, 可在边缘处看到具有明显褶皱形貌的  $\text{GO}$  包裹在晶粒周围, 这可能是由于  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  与  $\text{GO}$  存在非键合作用力,

表 2  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  与所用  $\text{GO}$  的拉曼光谱参数  
Table 2 Raman parameters for  $\text{GO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  and  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Sample	Absorption band of $[\text{WO}_4] / \text{cm}^{-1}$			D-band/ $\text{cm}^{-1}$	G-band/ $\text{cm}^{-1}$	$R$	$L_a/\text{nm}$
	Raman shift			Raman shift	Raman shift		
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	353	828	1022	—	—	—	—
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$	350	827	1017	1354	1599	1.0886	4.042
$\text{GO}$	—	—	—	1347	1584	0.9522	4.621

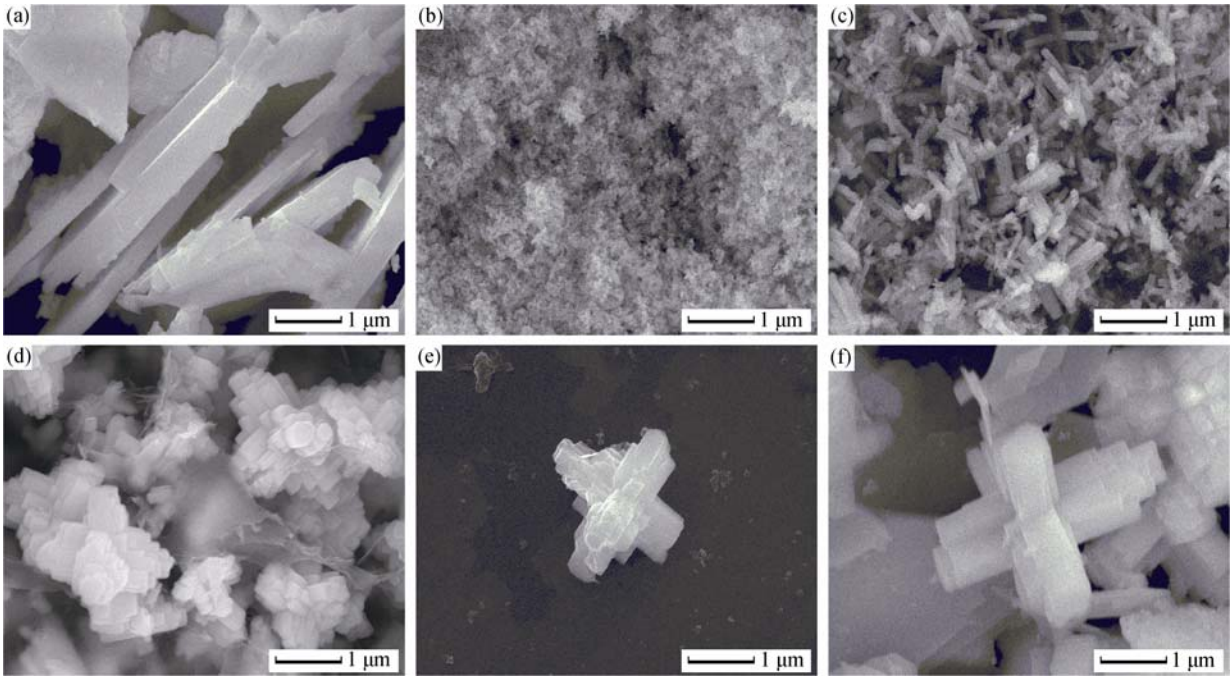


图 5 不同反应条件获得产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the samples prepared at different conditions

(a) Without  $\text{GO}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ h}$ ; (b)  $\text{GO}$  assisted,  $200^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ h}$ ; (c)  $\text{GO}$  assisted,  $200^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ h}$ ; (d)  $\text{GO}$  assisted,  $200^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ h}$ ; (e) High-dispersion  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  products; (f)  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  powder

导致 GO 吸附在  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶粒表面, 而  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  阶梯状的表面导致 GO 存在大量褶皱等缺陷, 从而导致大块  $\text{sp}^2$  碳原子分隔为相对尺寸较小的  $\text{sp}^2$  平面域, 造成  $\text{sp}^2$  碳原子平面域平均尺寸减小, 这与 Raman 结果相符。图 5(f) 为经过热处理后的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体的形貌, 由图可知 GO 基本被脱除, 由于热处理时间较短,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  晶粒仍保持着原有形貌。

## 2.5 热膨胀系数的测定

室温下利用干粉压片机以 8 MPa 压力将制备的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体压制成  $\phi 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  圆柱体, 再放至氧化铝坩埚中, 置于马弗炉中  $950^\circ\text{C}$  烧结 3 h。采用静态热分析仪测定  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  圆柱体的热膨胀曲线如图 6 所示, 从图中可知,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  从  $25\sim 800^\circ\text{C}$  区间内热膨胀曲线持续下降, 负热膨胀效应比较显著。根据所测得试样的数据, 经过线性拟合, 计算出  $25\sim 800^\circ\text{C}$  区间内的热膨胀系数为  $-4.75 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 与固相法测得  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  ( $-5.60 \times 10^{-6} / \text{K}$ ) 粉体在  $25\sim 800^\circ\text{C}$  区间内的热膨胀系数基本一致<sup>[22]</sup>。

## 3 结论

添加氧化石墨烯能够有效提高  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的结晶度并控制其形貌。在  $200^\circ\text{C}$  水热 20 h 的条件下, 未添加氧化石墨烯合成出平均厚度  $0.5 \mu\text{m}$  的片状  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体; 添加氧化石墨烯后, 合成出结晶良好的  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  粉体,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{GO}$  粉体经  $620^\circ\text{C}$  热处理 10 min 脱除氧化石墨烯后得到纯净的类十字架状  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  粉体, 经 TMA 测试, 所制得粉体在室温  $\sim 800^\circ\text{C}$  内平均热膨胀系数为  $-4.75 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

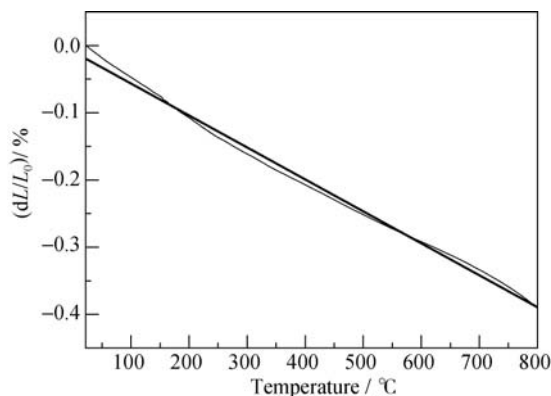


图 6  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  的热膨胀曲线

Fig. 6 Thermal expansion curves of  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

## 参考文献:

- [1] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion materials. *Physica B: Condensed Matter*, 1997, **241-243**: 311-316.
- [2] VERDON C, DUNAND D C. High-temperature reactivity in the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8\text{-Cu}$  system. *Scripta Materialia*, 1997, **36(9)**: 1075-1080.
- [3] CHU XIN-XIN, WU ZHI-XIONG, HUANG CHUAN-JUN, *et al.*  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -doped epoxy as low thermal expansion insulating materials for superconducting feeder system. *Cryogenics*, 2012, **52(12)**: 638-641.
- [4] YILMAZ S, DUNAND D C. Finite-element analysis of thermal expansion and thermal mismatch stresses in a  $\text{Cu-60vol\% ZrW}_2\text{O}_8$  composite. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64(12)**: 1895-1898.
- [5] MUTHU D V S, CHEN B, SLEIGHT A W, *et al.*  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  band gap shifts under pressure. *Solid State Commun.*, 2002, **122(1)**: 25-28.
- [6] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.*, 1998, **137(1)**: 148-160.
- [7] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family. *J. Solid State Chem.*, 1997, **133(2)**: 580-583.
- [8] MA WEN, HAN PENG-XIAN, KONG QING-SHAN, *et al.* Study on the MoN/nitrogen-doped graphene sheets composite for lithium ion capacitor electrode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(7)**: 733-738.
- [9] DAO T D, HONG J E, RYU K S, *et al.* Super-tough functionalized graphene paper as a high-capacity anode for lithium ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2014, **250**: 257-266.
- [10] LIN Y J, LIN J H. Annealing effect on Schottky barrier inhomogeneity of graphene/n-type Si Schottky diodes. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **311**: 224-229.
- [11] COTE L J, KIM J, TUNG V C, *et al.* Graphene oxide as surfactant sheets. *Pure Appl. Chem.*, 2010, **83(1)**: 95-110.
- [12] HU AI-PING, CHEN XIAO-HUA, TANG QUN-LI, *et al.* Hydrothermal controlled synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanorods/graphene nanocomposite for high-performance lithium ion batteries. *Ceram. Int.*, 2014, **40(9)**: 14713-14725.
- [13] ZOU JIAN-PING, MA JUN, HUANG QIONG, *et al.* Graphene oxide as structure-directing and morphology-controlling agent for the syntheses of heterostructured graphene- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_{1.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$  composites with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **156-157**: 447-455.
- [14] HONG FEI, ZHOU LI-QUN, HUANG YING, *et al.* Synthesis and characterization of graphene by improved hummers method. *Chemistry & Bioengineering*, 2012, **29(5)**: 31-33.
- [15] ZHANG SHU-PENG, SONG HAI-OU. Preparation and characterization of graphene oxide/ $\beta$ -cyclodextrin supramolecular hybrid material. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(6)**: 596-602.
- [16] LERF A, HE H, FORSTER M, *et al.* Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102(23)**: 4477-4482.
- [17] YUAN CHAO, LIANG YUAN, WANG JUN-PING, *et al.* Rapid synthesis and raman spectra of a negative thermal expansion material of yttrium tungstate. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **37(5)**: 728-732.
- [18] 郑春华. 钨酸盐纳米材料的制备及相关性质研究. 重庆: 重庆大学硕士论文, 2010.
- [19] TUINSTR A F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53(3)**: 1126-1130.
- [20] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000, **61(20)**: 14095-14107.
- [21] GRUBER T, ZERDA T W, GERSPACHER M. Raman studies of heat-treated carbon blacks. *Carbon*, 1994, **32(7)**: 1377-1382.
- [22] 朱君君.  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Sc}, \text{Al}$ ;  $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ ) 化合物及其复合材料制备与性能研究. 镇江: 江苏大学硕士学位论文, 2012.