



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104016346 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410243116. 8

(22) 申请日 2014. 06. 03

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224000 江苏省盐城市亭湖区黄海中路  
20 号

(72) 发明人 温永春 王聪 孙莹 余德洋

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

C01B 31/30(2006. 01)

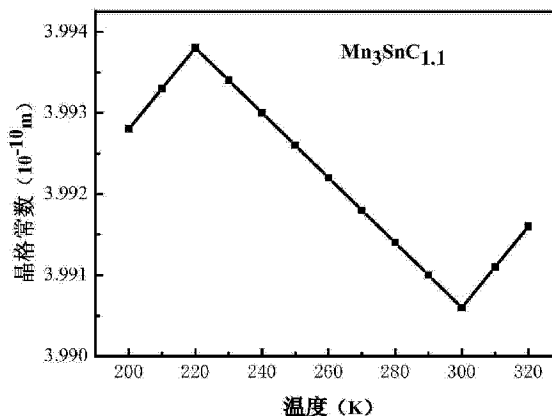
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种类钙钛矿结构固体材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一系列类钙钛矿结构固体材料及其制备方法,所述的类钙钛矿结构固体材料的分子式为  $Mn_3SnC_x$ , 其原子比为  $Mn:Sn:C = 3:1:x$ ,  $x = 0.6 \sim 1.2$ 。所述的类钙钛矿结构固体材料的晶体结构为类钙钛矿立方结构。本发明的系列类钙钛矿结构固体材料在室温附近较宽温度范围内具有负热膨胀性能;本发明的类钙钛矿结构固体材料各向同性,并具有良好的热导性;本发明的类钙钛矿结构固体材料电阻率接近半导体材料电阻率范围。



1. 一系列类钙钛矿结构固体材料,其特征在于:所述的类钙钛矿结构固体材料的分子式为  $Mn_3SnC_x$ ,其原子比为  $Mn:Sn:C = 3:1:x$ ,  $x = 0.6 \sim 1.2$ 。

2. 如权利要求 1 所述的类钙钛矿结构固体材料,其特征在于:所述的类钙钛矿结构固体材料的晶体结构为类钙钛矿立方结构。

3. 一种制备如权利要求 1 或 2 所述的类钙钛矿结构固体材料的方法,其特征在于:所述方法的具体步骤如下:

(1) 按化学计量比称取锰粉、锡粉和石墨粉;

(2) 将三种粉末在研钵中研磨 1 小时以上,充分混合均匀;

(3) 将混合均匀的粉末使用不锈钢模具和压片机将粉末压制成片状;

(4) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}Pa$  时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

(5) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $5-15^{\circ}C$  的速度升温到  $600-1000^{\circ}C$ ,并在此温度保温 80-120 小时,然后随炉冷却;

(6) 冷却后将石英管打碎,把中间产物样品从石英管中取出,用压力机将之压碎;

(7) 将压碎的样品放入玛瑙研钵,研磨 1 小时以上,得到均匀细小的粉末,粒度分布在  $10-50 \mu m$ ;

(8) 将研磨好的中间产物粉末使用压片机和模具压成片;

(9) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}Pa$  时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

(10) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $5-15^{\circ}C$  的速度升温到  $600-1000^{\circ}C$ ,并在此温度保温 60-90 小时,然后随炉冷却;

(11) 冷却后将石英管打碎,把样品从石英管中取出,即得到类钙钛矿结构固体材料。

4. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 中,锰粉、锡粉和石墨粉的纯度均为 3N 或以上。

5. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (3) 中,压力为 20MPa。

6. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (5) 中,以每分钟  $10^{\circ}C$  的速度升温到  $800^{\circ}C$ ,并在此温度保温 100 小时。

7. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (8) 中,压力为 20MPa。

8. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:步骤 (10) 中,以每分钟  $10^{\circ}C$  的速度升温到  $800^{\circ}C$ ,并在此温度保温 72 小时。

## 一种类钙钛矿结构固体材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机合成技术领域,尤其涉及一种类钙钛矿结构固体材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 通常固体材料均具有热胀冷缩的特性,然而在一些特殊使用情况下希望材料具有负膨胀或零膨胀的特殊物理性能,因此,负膨胀材料是当前材料科学研究的热点课题之一。所谓负膨胀性能,是指在某一温度范围内,随着温度的升高,材料的长度或体积减小。因为这类材料能够用于调节某些关键部件的膨胀系数,所以具有很高的研究与实际应用价值。随着科学技术的发展,具有此性质的材料将广泛用于精密机械和精密光学部件领域,如航空航天、IC 芯片、微电子器件、封装材料、光信息传播器件、光纤通讯等领域。目前,已报道的此类材料存在难以克服的弱点,如  $ZrW_2O_8$  材料,不导电,制备成本高,机械强度低等,还有因瓦合金存在各向异性,成本高,易氧化等问题,应用受到了限制。

[0003] 类钙钛矿结构锰碳化合物是一种新型的具有奇异热膨胀性能的材料,其分子式为  $Mn_3XC$  (X 为 Sn, Zn, Ga, Zn, Ni 等元素)。在晶体结构上, Mn 原子位于立方晶胞的面心, C 原子位于体心位置, X 原子位于顶角位置,因为钙钛矿化合物氧原子在面心位置,而体心是金属元素,所以人们又称此类物质为“反钙钛矿结构”。除了负热膨胀性能以外,此类材料在磁性、电输运和磁阻等方面也具有奇特的表现,也已引起学术界和工业界的关注。

[0004] 通过对该类材料的研究,发现部分类钙钛矿结构材料,随着温度升高,在某一温度区间,其晶格常数随温度负增长,或变化很小。这类材料由单一物质构成,易于制备,性能稳定,尤其是其电阻率与半导体材料相近,对高精度仪器设备的开发具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于制备一种具有负热膨胀系数的类钙钛矿结构的固体材料及其制备方法。该材料可用于航空航天、高精度光学元件,微电子器件,光纤通讯等领域。

[0006] 本发明采用如下技术方案:

[0007] 本发明的类钙钛矿结构固体材料的分子式为  $Mn_3SnC_x$ , 其原子比为  $Mn:Sn:C = 3:1:x$ ,  $x = 0.6 \sim 1.2$ 。

[0008] 所述的类钙钛矿结构固体材料的晶体结构为类钙钛矿立方结构。

[0009] 制备本发明的类钙钛矿结构固体材料的方法的具体步骤如下:

[0010] (1) 按化学计量比称取锰粉、锡粉和石墨粉;

[0011] (2) 将三种粉末在研钵中研磨 1 小时以上,充分混合均匀;

[0012] (3) 将混合均匀的粉末使用不锈钢模具和压片机将粉末压制成片状;

[0013] (4) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}$  Pa 时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

[0014] (5) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $5\sim 15^\circ\text{C}$  的速度升温到

600-1000℃,并在此温度保温 80-120 小时,然后随炉冷却;

[0015] (6) 冷却后将石英管打碎,把中间产物样品从石英管中取出,用压力机将之压碎;

[0016] (7) 将压碎的样品放入玛瑙研钵,研磨 1 小时以上,得到均匀细小的粉末,粒度分布在 10-50 μm;

[0017] (8) 将研磨好的中间产物粉末使用压片机和模具压成片;

[0018] (9) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}$ Pa 时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

[0019] (10) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟 5-15℃的速度升温到 600-1000℃,并在此温度保温 60-90 小时,然后随炉冷却;

[0020] (11) 冷却后将石英管打碎,把样品从石英管中取出,即得到类钙钛矿结构固体材料。

[0021] 步骤 (1) 中,锰粉、锡粉和石墨粉的纯度均为 3N 或以上。

[0022] 步骤 (3) 中,压力为 20MPa。

[0023] 步骤 (5) 中,优选以每分钟 10℃的速度升温到 800℃,并在此温度保温 100 小时。

[0024] 步骤 (8) 中,压力为 20MPa。

[0025] 步骤 (10) 中,优选以每分钟 10℃的速度升温到 800℃,并在此温度保温 72 小时。

[0026] 本发明的积极效果如下:

[0027] (1) 该材料在 120-300K 较宽温度范围内具有负热膨胀性能,热膨胀系数为  $37.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ;

[0028] (2) 该材料的负热膨胀性能是各向同性的,且结构稳定;

[0029] (3) 该材料电阻率为  $0.45 \text{m} \Omega \cdot \text{cm}$ ,接近半导体材料的最小电阻率范围;

[0030] (4) 该材料导热性能良好,导热系数为  $130 \text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。

[0031] (5) 原料便宜,制备简单,在制备与使用时都非常环保。

## 附图说明

[0032] 图 1 是本发明实施例 4 制备的类钙钛矿结构  $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$  固体材料的晶格常数随温度的变化图。

[0033] 图 2 是本发明实施例 1-5 制备的类钙钛矿结构固体材料的 XRD 图。

## 具体实施方式

[0034] 下面的实施例是对本发明的进一步详细描述。

[0035] 实施例 1

[0036] (1) 按化学计量比  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ,  $x = 0.7$  称取锰粉、锡粉和石墨粉;

[0037] (2) 将三种粉末在研钵中研磨 1 小时以上,充分混合均匀;

[0038] (3) 将混合均匀的粉末使用不锈钢模具和压片机将粉末压制成片状;

[0039] (4) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}$ Pa 时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

[0040] (5) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟 5℃的速度升温到 600℃,并在此温度保温 80 小时,然后随炉冷却;

- [0041] (6) 冷却后将石英管打碎,把中间产物样品从石英管中取出,用压力机将之压碎;
- [0042] (7) 将压碎的样品放入玛瑙研钵,研磨 1 小时以上,得到均匀细小的粉末,粒度分布在 10-50  $\mu\text{m}$ ;
- [0043] (8) 将研磨好的中间产物粉末使用压片机和模具压成片;
- [0044] (9) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}\text{Pa}$  时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;
- [0045] (10) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $5^{\circ}\text{C}$  的速度升温到  $600^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度保温 60 小时,然后随炉冷却;
- [0046] (11) 冷却后将石英管打碎,把样品从石英管中取出,即得到类钙钛矿结构固体材料。
- [0047] 步骤 (1) 中,锰粉、锡粉和石墨粉的纯度均为 3N 或以上。
- [0048] 步骤 (3) 中,压力为 20MPa。
- [0049] 步骤 (8) 中,压力为 20MPa。
- [0050] 实施例 2
- [0051] (1) 按化学计量比  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ,  $x = 0.8$  称取锰粉、锡粉和石墨粉;
- [0052] (2) 将三种粉末在研钵中研磨 1 小时以上,充分混合均匀;
- [0053] (3) 将混合均匀的粉末使用不锈钢模具和压片机将粉末压制成片状;
- [0054] (4) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}\text{Pa}$  时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;
- [0055] (5) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $15^{\circ}\text{C}$  的速度升温到  $1000^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度保温 120 小时,然后随炉冷却;
- [0056] (6) 冷却后将石英管打碎,把中间产物样品从石英管中取出,用压力机将之压碎;
- [0057] (7) 将压碎的样品放入玛瑙研钵,研磨 1 小时以上,得到均匀细小的粉末,粒度分布在 10-50  $\mu\text{m}$ ;
- [0058] (8) 将研磨好的中间产物粉末使用压片机和模具压成片;
- [0059] (9) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}\text{Pa}$  时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;
- [0060] (10) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $15^{\circ}\text{C}$  的速度升温到  $1000^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度保温 90 小时,然后随炉冷却;
- [0061] (11) 冷却后将石英管打碎,把样品从石英管中取出,即得到类钙钛矿结构固体材料。
- [0062] 步骤 (1) 中,锰粉、锡粉和石墨粉的纯度均为 3N 或以上。
- [0063] 步骤 (3) 中,压力为 20MPa。
- [0064] 步骤 (8) 中,压力为 20MPa。
- [0065] 实施例 3
- [0066] (1) 按化学计量比  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ,  $x = 0.9$  称取锰粉、锡粉和石墨粉;
- [0067] (2) 将三种粉末在研钵中研磨 1 小时以上,充分混合均匀;
- [0068] (3) 将混合均匀的粉末使用不锈钢模具和压片机将粉末压制成片状;
- [0069] (4) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当

真空达到  $10^{-4}$ Pa 时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

[0070] (5) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $10^{\circ}\text{C}$  的速度升温到  $800^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度保温 100 小时,然后随炉冷却;

[0071] (6) 冷却后将石英管打碎,把中间产物样品从石英管中取出,用压力机将之压碎;

[0072] (7) 将压碎的样品放入玛瑙研钵,研磨 1 小时以上,得到均匀细小的粉末,粒度分布在  $10\text{--}50\ \mu\text{m}$ ;

[0073] (8) 将研磨好的中间产物粉末使用压片机和模具压成片;

[0074] (9) 将压制成片状的样品装入石英管中,然后将石英管接到分子泵上,抽真空,当真空达到  $10^{-4}$ Pa 时,使用氧炔焰熔化石英管使用密封;

[0075] (10) 将装有样品的真空石英管放入烧结炉内,以每分钟  $10^{\circ}\text{C}$  的速度升温到  $800^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度保温 72 小时,然后随炉冷却;

[0076] (11) 冷却后将石英管打碎,把样品从石英管中取出,即得到类钙钛矿结构固体材料。

[0077] 步骤 (1) 中,锰粉、锡粉和石墨粉的纯度均为 3N 或以上。

[0078] 步骤 (3) 中,压力为 20MPa。

[0079] 步骤 (8) 中,压力为 20MPa。

[0080] 实施例 4

[0081] (1) 按化学计量比  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ,  $x = 1.1$  称取锰粉、锡粉和石墨粉;

[0082] 其他步骤同实施例 3。

[0083] 实施例 5

[0084] (1) 按化学计量比  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ,  $x = 1.2$  称取锰粉、锡粉和石墨粉;

[0085] 其他步骤同实施例 3。

[0086] 本发明制备的类钙钛矿结构固体材料的性能

[0087] 本发明中的锰锡碳三元化合物 ( $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$ ), 在  $120\text{--}300\text{K}$  的温度区间, 晶格常数随着温度升高而减小, 显示为负膨胀材料, 热膨胀系数最高达到  $37.2 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ 。图 1 显示了  $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$  化合物晶格常数随温度的变化情况, 由此可计算出热膨胀系数。

[0088] 从图 2 的 X 射线衍射结果可知  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$  ( $x = 0.6 \sim 1.2$ ) 化合物均为结构相同均一的类钙钛矿化合物。

[0089] 本发明发现的  $\text{Mn}_3\text{SnC}_x$  化合物负膨胀现象均为各向同性, 具有负膨胀性能的温度区间总计达到  $180\text{K}$ 。

[0090] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例, 对于本领域的普通技术人员而言, 可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型, 本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

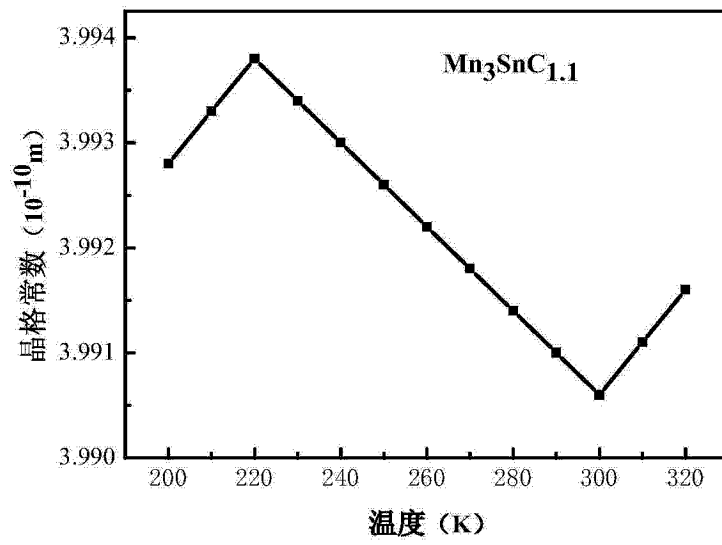


图 1

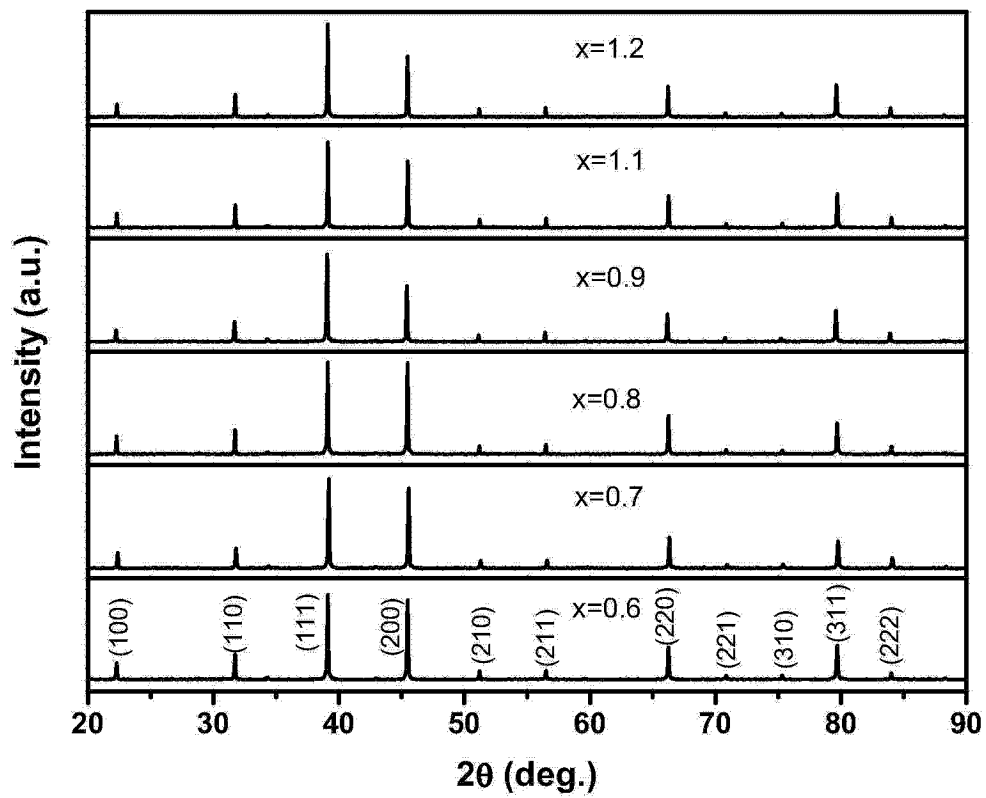


图 2