

DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2025-0222

声子驱动型负热膨胀材料的研究进展

付翔^{1,2}, 牛文泽², 何天浚², 邹林², 王正炜²,
荣浩威², 罗贤旺², 占生宝²

(1. 滁州学院机械与电气工程学院, 安徽 滁州 239000; 2. 安庆师范大学电子工程与
智能制造学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 负热膨胀(NTE)材料是一种与正热膨胀相对的材料,在航空航天、微电子、精密仪器等领域具有重要应用价值。鉴于当前负热膨胀材料的研究现状,本文从声子驱动型负热膨胀材料入手,将其归纳为光学、声学声子驱动型两类负热膨胀材料。基于此,阐明了光学、声学声子驱动型负热膨胀材料的工作机制;综述了光学、声学声子驱动型负热膨胀材料的研究进展;分析了光学、声学声子驱动型负热膨胀材料热缩能力存在差异的原因;并展望了负热膨胀材料未来的发展方向。

关键词: 负热膨胀材料; 声子; 结构特征; 热膨胀系数

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2026)06-0054-11

Research progress of phonon-driven negative thermal expansion materials

FU Xiang^{1,2}, NIU Wen-ze², HE Tian-jun², ZOU Lin², WANG Zheng-wei², RONG Hao-wei²,
LUO Xian-wang², ZHAN Sheng-bao²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China;

2. School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: Negative thermal expansion (NTE) materials, which are opposite to positive thermal expansion materials, have significant application value in aerospace, microelectronics, precision instruments and other fields. According to the current research status of NTE materials, this paper takes phonon-driven negative thermal expansion materials as the research target, classifying them into two types: optical and acoustic phonon-driven negative thermal expansion materials. Based on this, the working mechanisms of optical and acoustic phonon-driven NTE materials are clarified. The research progress of optical and acoustic phonon-driven NTE materials is reviewed. The reasons for the differences in thermal contraction capabilities between optical and acoustic phonon-driven NTE materials are analyzed, and the future development direction of NTE materials is prospected.

Keywords: negative thermal expansion material; phonon; structural characteristic; coefficient of thermal expansion

负热膨胀(Negative thermal expansion, NTE)是一种与正热膨胀相对的行为。负热膨胀材料因其具有热缩冷胀的优良特性,已成为当前关注的热点^[1-3]。依据工作机制,人们将负热膨胀材料归纳为两种类型,如:电子驱动型、声子驱动型。对于负热膨胀材料的制备和实际应用,国内外学者进行了大量的研究。如:Mary等^[4]进行多次实验后,制备出具有负热膨胀

行为的钨酸锆材料(ZrW_2O_8),结果表明,在0.3~1050 K的温度范围内,该材料具有 $-8.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 的负热膨胀系数。顾继盛等^[5]针对光纤布拉格光栅受热存在中心波长漂移问题,将 ZrW_2O_8 材料制成基板后,与光纤布拉格光栅进行粘合,结果发现,在293~333 K的范围内,光纤布拉格光栅的中心波长的变化由原来的0.4 nm减小到0.2 nm。Jing等^[6]针对电池

收稿日期: 2025-06-17 修订日期: 2025-07-22

基金项目: 安徽省高校拔尖人才项目(gxbjZD2021063)

作者简介: 付翔(1984—),女,高级实验师,硕士研究生,主要从事光学材料研究,发表论文10余篇,E-mail: bbt19841985@qq.com。

通信作者: 占生宝(1967—),男,教授,博士,主要从事光纤激光技术研究,E-mail: zhanshb@aliyun.com。

引用格式: 付翔,牛文泽,何天浚,等. 声子驱动型负热膨胀材料的研究进展[J]. 材料热处理学报,2026,47(6):54-64.

FU Xiang, NIU Wen-ze, HE Tian-jun, et al. Research progress of phonon-driven negative thermal expansion materials[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2026, 47(6):54-64.

充放电时,硅负极因热量导致体积变化的问题,将 ZrW_2O_8 材料制成粉末后融入该负极,当温度为333 K时,掺杂2% ZrW_2O_8 的硅负极厚度变化远小于纯硅负极厚度的变化。除上述应用外,负热膨胀材料在航空航天^[7-8]、集成电路^[9-10]、机械加工^[11-12]、光电应用^[13-14]等领域也有着广泛的应用需求。

鉴于负热膨胀材料的研究现状,本文以声子驱动型负热膨胀材料为线索,阐明其工作机制,综述其研究进展,对比其性能差异,并展望其发展趋势。

1 声子驱动型负热膨胀材料的工作机制

对于声子驱动型负热膨胀材料,其负热膨胀起源

于声子的振动效应。依据最新研究成果^[15-16],该类负热膨胀材料的起因包括光学声子(Optical phonon)和声学声子(Acoustic phonon)两种振动模式。

对于光学声子振动模式引起的负热膨胀材料,其结构是一种由周期排列的多面体组成的网状空间结构,其中,彼此相邻的多面体之间通过桥连原子连接,如图1(a)所示^[15]。低温时,由于桥连原子振动幅度较小,因而连接相邻多面体间的桥接键呈直线状,由此晶格内存在较大空隙。当温度升高时,桥连原子横向振动加剧,使得桥接键发生弯曲,导致多面体产生旋转耦合,进而使得相邻多面体的中心间距减小、晶格空隙被压缩,宏观上表现为负热膨胀行为,如图1(b)所示^[15]。

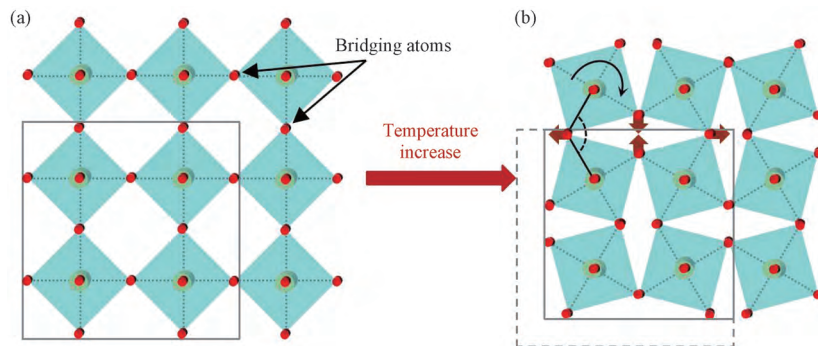


图1 光学振动模式示意图^[15] (a) 低温; (b) 高温

Fig. 1 Optical phonon vibration mode diagram^[15] (a) low temperature; (b) high temperature

对于声学声子振动模式引起的负热膨胀材料,其内部的所有原子沿着某一条直线或某一平面有序排列,形成一维链状、二维层状结构,如图2(a)所示^[16]。在低温时,由于原子振动幅度小,因此能够保持直线或平面形状。当温度升高时,在一维原子链

中,沿着垂直于原子链方向的原子振动加剧,该振动使原子链弯曲,因而原子链出现收缩;在二维原子层中,原子在垂直于原子层方向上的振动加剧,使得原子链弯曲,进一步导致平面弯曲,因而原子层产生收缩,如图2(b)所示^[16]。

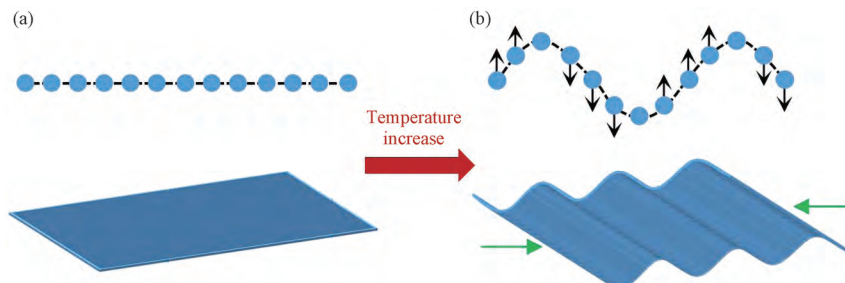


图2 声学振动模式示意图^[16] (a) 一维原子链; (b) 二维原子层

Fig. 2 Acoustic phonon vibration mode diagram^[16] (a) one-dimensional atomic chain; (b) two-dimensional atomic single layer

2 声子驱动型负热膨胀材料的进展

依据材料元素类型的不同,声子驱动型负热膨胀材料可以分为:氧化物^[17-18]、氟化物^[19-20]、金属-有机

框架化合物(Metal-organic frameworks, MOFs)^[21-22]、卤化物^[23-26]、硫化物^[27-28]、氮化物^[29-30]、炭素材料^[31-32]等。

2.1 光学声子驱动型负热膨胀材料的进展

氧化物作为一种光学声子驱动型负热膨胀材料,包括: AM_2O_8 ($A = Zr, Hf; M = W, Mo$)^[33-34]、 AM_2O_7 ($A = Zr, Ge; M = V, P$)^[35-36]、 $A_2M_3O_{12}$ ($A = Y, Er; M = W, Mo$)^[37-38]等。Khosrovani 等^[39]利用膨胀仪和衍射仪对钒酸锆 (ZrV_2O_7) 进行实验,测得该材料的晶胞边长参数随温度变化,如图3所示。可以发现,当温度低于375 K时, ZrV_2O_7 表现为正热膨胀;当温度从375 K升高到742 K时,其晶胞边长从0.882 nm下降

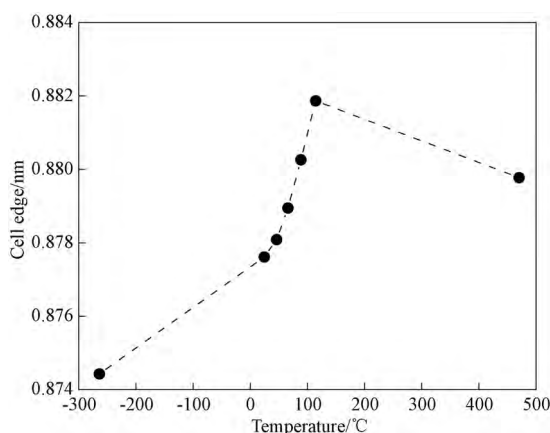


图3 ZrV_2O_7 的晶胞边长与温度的关系^[39]

Fig. 3 Temperature dependence of cell edge of ZrV_2O_7 ^[39]

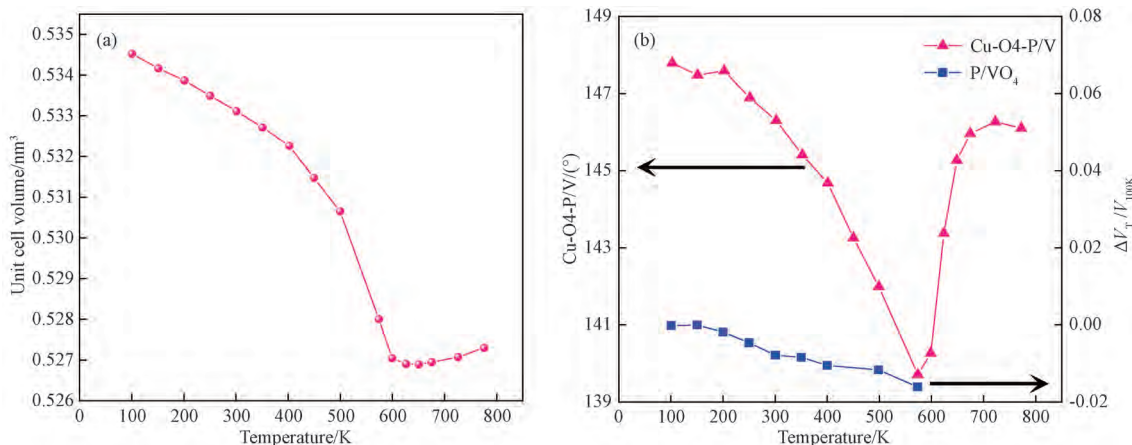


图4 (a) 单胞体积随温度的变化; (b) Cu-O4-P/V 键角和 P/VO_4 四面体的体积随温度的变化^[41]

Fig. 4 (a) The change of unit cell volume with temperature; (b) the changes of the bond angle of Cu-O4-P/V and the tetrahedral volume of P/VO_4 with temperature^[41]

除氧化物作为负热膨胀材料外,卤化物中的氟化物也成为负热膨胀材料领域的研究重点。2023年, Dove 等^[42]对 ScF_3 的负热膨胀机制进行研究,发现其体积收缩来源于桥连氟原子横向振动引起的八面体旋转。进一步, Greve 等^[43]对 ScF_3 的负热膨胀性能开展

到0.880 nm,表明在此温度范围内,该材料具有负热膨胀属性,此时,依据公式: $\alpha_V = (1/V) \times (\partial V / \partial T)_P$, 计算的平均负热膨胀系数(α_V)约为 $-20.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。由于 ZrV_2O_7 发生负热膨胀的温度较高,为降低负热膨胀发生的温度范围, Wei 等^[40]通过引入钼元素,制备出氧化物 $ZrV_{1.5}Mo_{0.5}O_{7+8}$, 实验结果发现,在225~473 K内的平均负热膨胀系数为 $-1.95 \times 10^{-6} K^{-1}$, 成功将负热膨胀发生的温度范围降低至室温附近。

上述 $ZrV_{1.5}Mo_{0.5}O_{7+8}$ 材料的负热膨胀温度范围虽然降低至室温,但其负热膨胀系数会降低。针对该问题,文献[41]报道了一种在室温环境下具有更大负热膨胀系数的氧化物 Cu_2PVO_7 。通过高分辨率同步辐射X射线衍射实验,得到其单胞体积随温度的变化情况,如图4(a)所示。图4(a)中,在100~648 K内,单胞体积由 $0.5345 nm^3$ 下降到 $0.5268 nm^3$, 由此计算其平均负热膨胀系数 $\alpha_V = -26.01 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。进一步,实验还测量了 Cu-O4-P/V 化学键的键角变化,以及 P/VO_4 四面体的体积变化,如图4(b)所示。图4(b)中,在100~598 K之间, Cu-O4-P/V 的键角从 147.8° 减小到 139.8° , 此时四面体 P/VO_4 的体积持续收缩。上述研究表明,桥连氧原子横向振动引起负热膨胀的过程中,多面体内部由于键长变化而产生形变,这完善了对负热膨胀工作机制的理解。

实验研究,获得了其晶格常数随温度变化的曲线,如图5所示。可以发现:在60~1100 K内, ScF_3 的晶格常数下降趋势先快后慢。在60~300 K内,晶格常数从0.4026 nm下降到0.4014 nm;而在300~800 K内,晶格系数从0.4014 nm下降到0.4006 nm。考虑其在室

温(300 K)以上的负热膨胀行为,由此计算出:在 300~800 K 内,平均负热膨胀系数 $\alpha_v = -12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

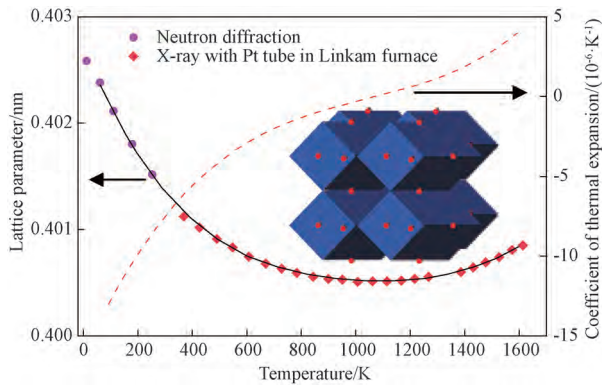


图 5 ScF₃ 的晶格常数随温度的变化^[43]

Fig. 5 The changes of lattice parameters of ScF₃ as a function of the temperature^[43]

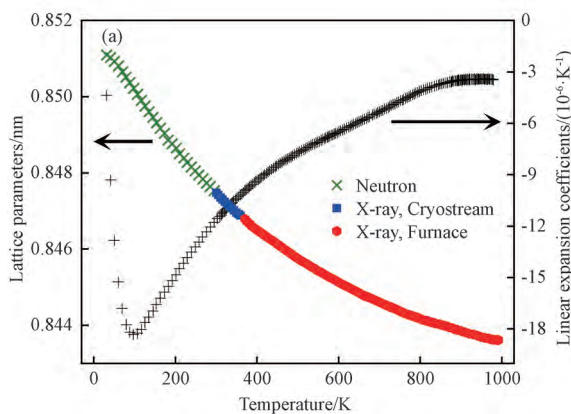


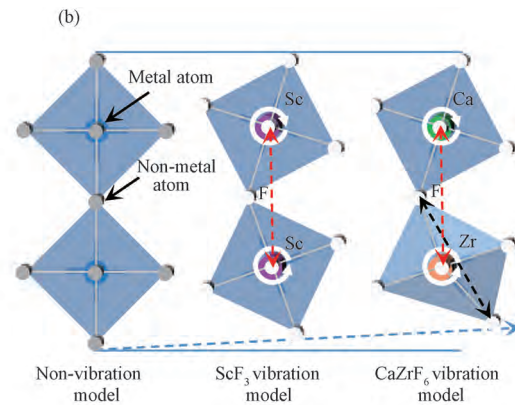
图 6 (a) CaZrF₆ 的晶格参数和负热膨胀系数随温度的变化^[44]; (b) CaZrF₆ 与 ScF₃ 振动对比示意图^[45]

Fig. 6 (a) The changes of lattice parameters and negative thermal expansion coefficient of CaZrF₆ with temperature^[44];

(b) diagram of vibration comparison between CaZrF₆ and ScF₃^[45]

尽管上述氧化物、氟化物在室温下具有负热膨胀属性,但其桥连单原子结构的横向振动幅度有限,导致负热膨胀系数仍然较小。为进一步提高负热膨胀系数,文献[46]报道了具有桥连双原子结构的氰化物(如:YFe(CN)₆)负热膨胀情况。研究发现,该金属氰化物中,Y-N、Fe-C 分别构成多面体 YN₆、FeC₆,而 YN₆、FeC₆ 之间又通过 C≡N 键桥连,由此形成 YFe(CN)₆ 结构。该结构中,C≡N 键具有同向和反向两种横着振动模式。两种振动模式的出现,导致相邻多面体之间的间距随温度升高会进一步的减小,如图 7 所示。实验结果显示:在 300~525 K 内,该金属氰化物平均负热膨胀系数为 $\alpha_v = -33.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。相比于单原子的桥连结构,具有双原子桥连的氰化

物,其负热膨胀行为更具优势。针对 ScF₃ 负热膨胀系数较低的问题,Hancock 等^[44]开展了双金属原子的氟化物 CaZrF₆ 研究。通过中子粉末衍射实验,获取了 CaZrF₆ 的晶格常数随温度变化图,如图 6(a) 所示。图 6(a) 中,在 10~1173 K 内,晶格常数下降约 0.008 nm,此时计算出 $\alpha_v = -26.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,对比发现,CaZrF₆ 的负热膨胀系数是 ScF₃ 的两倍。进一步,Zhao 等^[45]对单金属氟化物 ScF₃ 和双金属氟化 CaZrF₆ 的负热膨胀系数差异较大问题进行研究,依据键长和键角数据建立了 ScF₃ 和 CaZrF₆ 的振动模型,如图 6(b) 所示。可以发现,除桥连氟原子横向振动引起八面体旋转倾斜外,CaZrF₆ 中的八面体会发生较大程度的畸变,导致金属原子的间距进一步减小,因此,受到八面体旋转倾斜和畸变两方面的影响,CaZrF₆ 的负热膨胀系数超过 ScF₃ 的负热膨胀系数。



物,其负热膨胀行为更具优势。

在上述氰化物 YFe(CN)₆ 研究的基础上,Chang 等^[47]将 Y 原子替换为镧原子(La),制备出氰化物 LaFe(CN)₆。实验结果显示:在 100~400 K 内,LaFe(CN)₆ 的单胞体积从 0.6977 nm³ 下降到 0.6900 nm³,此时,计算的平均负热膨胀系数为 $\alpha_v = -35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,如图 8(a) 所示。进一步,针对 YFe(CN)₆ 和 LaFe(CN)₆ 间的负热膨胀系数差异问题进行研究,通过理论分析他们建立了 C、N 原子的振动模型,如图 8(b) 所示。依据该模型,可以发现 La 原子替换 Y 原子后,LaFe(CN)₆ 的中 La、Fe 与 C、N 之间的相互作用减弱,使 La-C≡N-Fe 键的柔韧性和灵活性高于 Y-C≡N-Fe 键,由此导致横向振动更加剧烈,该材

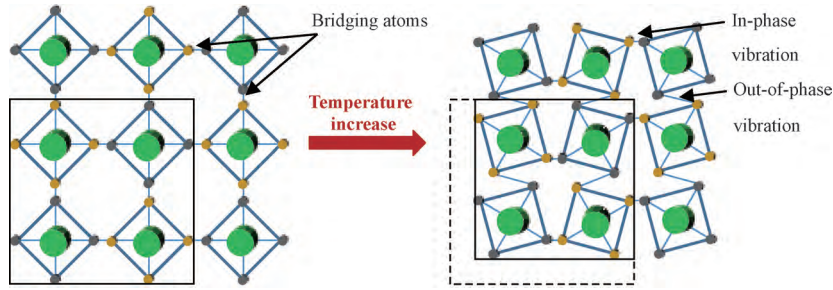


图 7 桥连双原子结构的振动模式示意图

Fig. 7 Schematic diagram of vibration modes of double atoms bridge linking structure

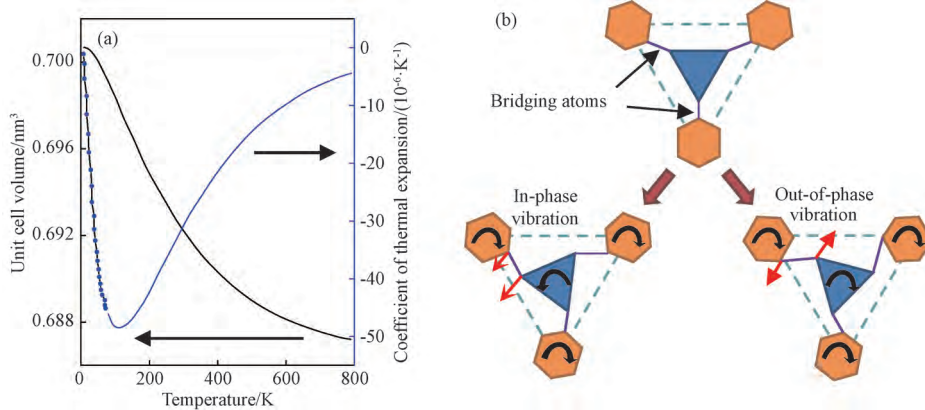


图 8 (a) 单胞体积和负热膨胀系数随温度的变化; (b) 横向振动模式示意图^[47]

Fig. 8 (a) The changes of unit cell volume and negative thermal expansion coefficient with temperature; (b) diagram of transverse vibration modes^[47]

料的负热膨胀系数获得进一步的提升。

上述氧化物的负热膨胀虽然超过了氧、氟化物,但其桥连双原子结构的灵活度仍然有限。为进一步增大负热膨胀系数,文献[48]以金属离子 Zn²⁺ 和对苯二甲酸(H₂BDC)构成的三维网络结构材料为基础,报道了金属-有机框架材料 Zn₄O(BDC)₃ 的结构和负热膨胀研究结果。对于该材料,其结构如图 9(a)所示,金属团簇(Zn₄O)与对苯二甲酸(BDC:C₈H₆O₄)形成自组装,其中,对苯二甲酸中的苯环(C₆H₆)由碳、氢原子构成六边形的环状结构。实验结果显示,在 80~500 K 的

范围内,Zn₄O(BDC)₃ 的负热膨胀系数 $\alpha_v = -39.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。进一步,结合原子位移参数,他们还得到了苯环的局部运动情况,如图 9(b)所示。图 9(b)中,苯环的运动模式可分为:绕轴 1、2 的顺、逆时针旋转 (Motion A、Motion C),绕轴 1 的反向、同向振动(Motion B、Motion D)。苯环的振动和旋转模式,拉近了金属团簇之间的距离,导致了负热膨胀系数的增加。相比于氧化物中的同向、反向振动,Zn₄O(BDC)₃ 中还存在旋转运动,因此,导致了 Zn₄O(BDC)₃ 的结构灵活性进一步增强,负热膨胀系数进一步增加。

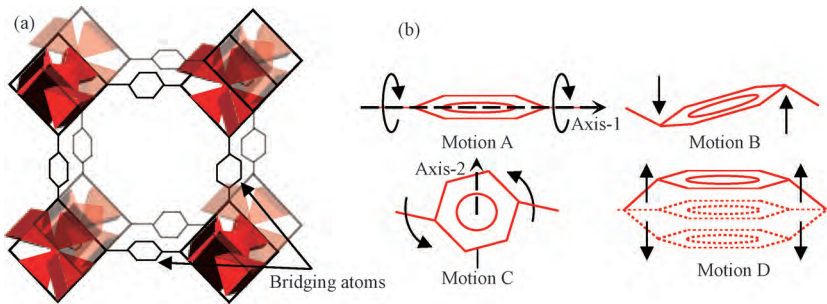


图 9 (a) Zn₄O(BDC)₃ 的晶体结构示意图; (b) 苯环的运动示意图^[48]

Fig. 9 (a) Diagram of the crystal structure of Zn₄O(BDC)₃; (b) diagram of the motions of the benzene ring^[48]

在上述 $Zn_4O(BDC)_3$ 材料研究的基础上,人们发现:延长桥连结构的长度,可以增加负热膨胀系数。为此, Dubbeldam 等^[49] 以金属 Zn^{2+} 和对苯二甲酸 (H_2BDC) 为基础,制备出与 $Zn_4O(BDC)_3$ 具有相同拓扑网络结构的金属-有机框架材料 Isoreticular Metal-organic Framework-10、Isoreticular Metal-organic Framework-16 (简称: IRMOF-10、IRMOF-16)。由于

IRMOF-10、IRMOF-16 中分别存在两、三个苯环,因此, IRMOF-10、IRMOF-16 的桥连结构长度分别是 $Zn_4O(BDC)_3$ 的两、三倍,如图 10(a) 所示。进一步,他们还获得了 IRMOF-10、IRMOF-16 的负热膨胀系数随温度的变化情况,如图 10(b) 所示,可以看出:在 0~1000 K 内, IRMOF-10 和 IRMOF-16 的平均负热膨胀系数分别为: $-59.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、 $-68.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

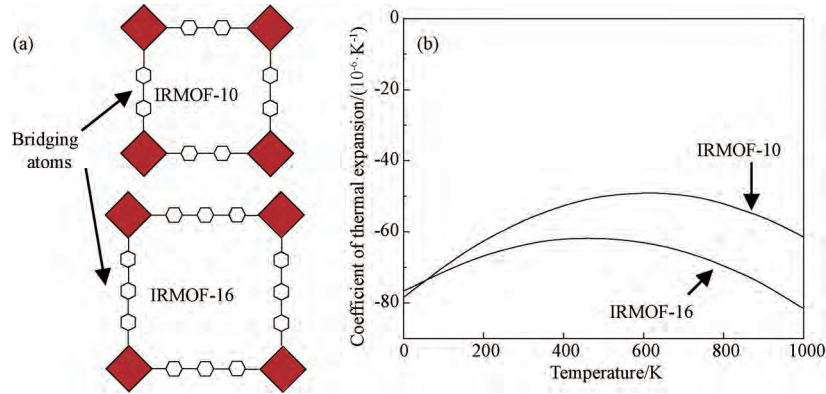


图 10 (a) IRMOF-10, -16 结构示意图; (b) IRMOF-10, -16 的负热膨胀系数随温度的变化^[49]
 Fig. 10 (a) Diagram of the crystal structures of IRMOF-10, -16; (b) the changes of negative thermal expansion coefficient of IRMOF-10, -16 with temperature^[49]

2.2 声学声子驱动型负热膨胀材料的进展

除了光学声子受热激发桥连原子产生横向振动,导致晶格体积收缩,从而宏观上表现为负热膨胀外,由声学声子受热激发导致原子集体振动,使得原子链、层发生弯曲,宏观上也能够产生负热膨胀,这类材料主要包括:硫化物及硫氰酸盐、氯化物、氮化物、炭素材料等。

2021 年, Wang 等^[50] 对硫氰酸铜 (β -CuSCN) 的负热膨胀行为展开研究。通过变温 X 射线衍射实验发现,在 353~653 K 温度范围内, β -CuSCN 发生负热

膨胀,此时,依据公式: $\alpha_i = (1/l_i) \times (\partial l_i / \partial T)_{\sigma_i}$, 其中 l_i 表示材料的主轴方向 ($i = a, b, c$ 轴), 计算出平均负热膨胀系数: $\alpha_c = -1.17 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。进一步,依据实验获得的键长和键角数据,建立了 β -CuSCN 的结构模型,如图 11(a) 所示。对其分析发现, β -CuSCN 是由原子链 S-C-N-Cu 周期平移后并以 Cu-S 键连接而成,其中, S-C-N-Cu 在该结构中的 c 轴方向上键角为 180° , 呈现严格的线性连接。随后,通过分析实验测量的变温拉曼光谱发现,在 22 cm^{-1} 频率处,所有原子进行纵向振动,而在 24 cm^{-1} 和 21 cm^{-1} 频率处,所

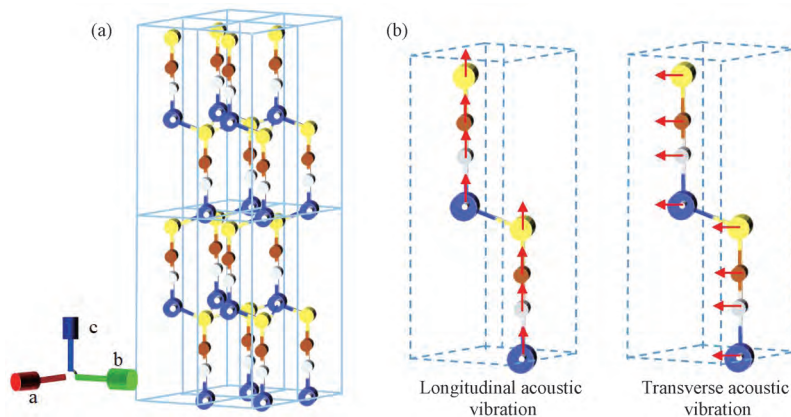


图 11 (a) β -CuSCN 的晶体结构示意图; (b) 声学声子模式示意图^[50]
 Fig. 11 (a) Diagram of the crystal structure of β -CuSCN; (b) diagram of acoustic phonon modes^[50]

有原子进行横向振动,如图 11(b)所示。在这三支声学声子模式的作用下,c 轴受热后发生弯曲,从而引起 β -CuSCN 产生单轴负热膨胀行为。

除上述 β -CuSCN 中的负热膨胀是由声学声子引起的,此外,卤化物中的氯化物也存在单轴负热膨胀。Amarasinghe 等^[51]对氯化亚汞(Hg_2Cl_2)的负热膨胀进行研究。其研究步骤为:首先,利用 X 射线衍射仪测量 Hg_2Cl_2 的负热膨胀系数。结果表明,在 300~450 K 范围内,a 轴热膨胀系数为 $68.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而 c

轴为 $-4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,这表明 Hg_2Cl_2 具有各向异性负热膨胀,即 a 轴为正热膨胀,c 轴为负热膨胀。其次,确定其晶体结构,如图 12(a)所示。可以发现, Hg_2Cl_2 沿着 c 轴方向呈现一维线性连接。进一步,Sahoo 等^[52]通过分析声子色散曲线发现,在 57.07 cm^{-1} 频率处存在横向声学振动,如图 12(b)所示。图 12(b)中,c 轴上的 Hg、Cl 原子振动使得线性结构弯曲,从而导致在 ab 平面内表现为面积增大,而在 c 轴上表现为高度减小,最终表现为单轴负热膨胀。

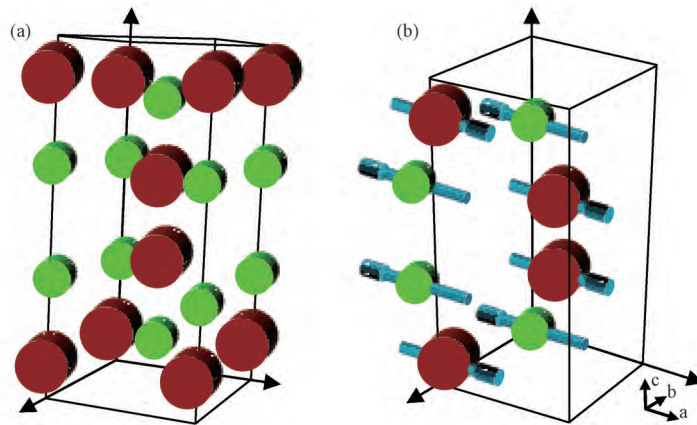


图 12 (a) Hg_2Cl_2 的晶体结构示意图^[51]; (b) 声学声子模式示意图^[52]

Fig. 12 (a) Diagram of the crystal structure of Hg_2Cl_2 ^[51]; (b) diagram of acoustic phonon mode^[52]

除上述氯化物等材料受热发生单轴负热膨胀外,二维原子层受热后也产生负热膨胀。Cao 等^[53]对二维金属硫化合物中的二硫化钨(WS_2)和硫硒化钨(WSSe)展开负热膨胀性能研究。通过第一性原理计算方法进行理论研究,结果表明在 0~20 K、0~30 K 内 WS_2 、 WSSe 表现出负热膨胀现象,其负热膨胀系数变化曲线如图 13 所示。图 13 中,可以发现 WS_2 、 WSSe 在极低温下具有微小的负热膨胀行为,其负热膨胀系数分别为 $-0.144 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $-0.376 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。对于二维硫化物中的负热膨胀行为,可以通过薄膜效应来解释^[54],即在该温度内声学声子模式被激发,导致原子垂直于原子层振动,使原子层弯曲收缩,最终表现为负热膨胀。当温度升高至 30 K 以后,声学声子模式不再占主导地位,负热膨胀行为消失。

除上述二维硫化物具有负热膨胀外,二维氮化物也存在类似的负热膨胀行为。Kriegel 等^[55]对二维材料单层六方氮化硼(Layer hexagonal boron nitride)的负热膨胀展开研究。其研究步骤为:首先采用化学气相沉积技术,实现了在衬底上单层六方氮化硼的制备。随后,通过高分辨率低能电子衍射实验,测定了六方氮

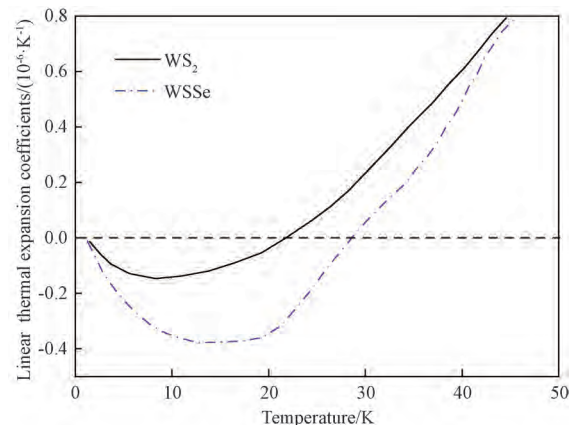


图 13 极低温下 WS_2 和 WSSe 的负热膨胀系数^[53]

Fig. 13 The negative thermal expansion coefficients of WS_2 and WSSe at extremely low temperatures^[53]

化硼的晶格常数变化,如图 14(a)所示。图 14(a)中,973~1373 K 之间,平均晶格常数为 $(0.2496 \pm 0.0006) \text{ nm}$,由此得出六方氮化硼的负热膨胀系数为 $-(2.4 \pm 1.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。同样的,薄膜效应能够引起二维氮化物中的负热膨胀,即在 973~1373 K 温度范围内声学声子模式被激发,使得所有原子沿垂直于

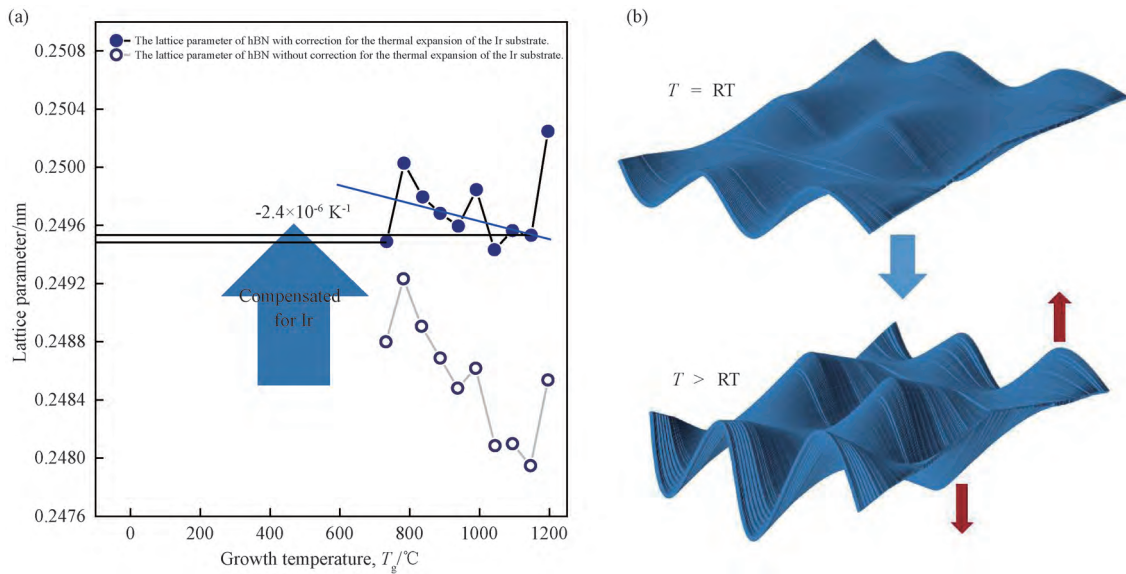


图 14 (a) 单层六方氮化硼的晶格常数随温度的变化; (b) 薄膜效应示意图^[55]

Fig. 14 (a) The variation of lattice parameter of single layer hexagonal boron nitride with temperature; (b) diagram of membrane effect^[55]

六方氮化硼平面的方向进行往返振动,引起平面弯曲,从而形成负热膨胀,如图 14(b)所示。

除单层氮化物能够发生负热膨胀外,单层炭素材料也存在着由声学声子引起的负热膨胀。Feng 等^[56]使用分子动力学模拟,分析了有衬底支撑式、无衬底独立式两种方式对单层石墨烯(Graphene)的负热膨胀系数的影响。在 298 K 下,支撑式石墨烯的热膨胀系数为 $(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$,而独立式石墨烯则为 $(-3.0 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。再比较两种方式下 $G(R) = \langle n(0) \cdot n(R) \rangle$ 的函数值,其中, $n(0)$ 为原点处的法向量, $n(R)$ 为距离 R 处的法向量,因此,计算这些法

向量在不同距离 R 处的点积,再取平均值即可得到 $G(R)$,它反映了二维材料在不同位置的法向量之间的相关性,进一步可以用来研究二维材料的弯曲行为,如图 15(a)所示。图 15(a)中,支撑式石墨烯的 $G(R)$ 值明显大于独立式,而当单层石墨烯完全平坦时 $G(R) = 1$ 。这表明衬底的存在会影响二维材料的负热膨胀性能,从有衬底支撑式石墨烯到无衬底独立式石墨烯,其 $G(R)$ 值逐渐减小,对应于单层石墨烯的弯曲程度增加,使得单层石墨烯的热膨胀系数由正变负,其单层石墨烯的振动模式如图 15(b)所示。

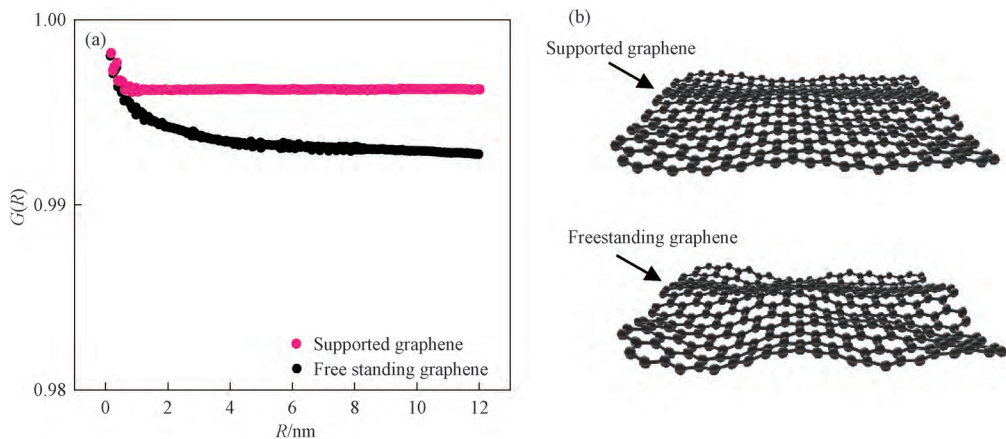


图 15 (a) 支撑式与独立式石墨烯的 $G(R)$ 值; (b) 支撑式、独立式石墨烯振动示意图^[56]

Fig. 15 (a) The $G(R)$ values of supported and freestanding graphene; (b) diagram of the vibration of supported and freestanding graphene^[56]

3 总结与展望

基于负热膨胀材料当前的研究现状,本文以声子驱动型负热膨胀材料为线索,归纳了负热膨胀产生的工作机制,该机制包括光学、声学声子振动两种模式,其中,光学声子振动模式以多面体之间桥连原子的横向振动为基础,通过拉近多面体之间的距离,形成负热膨胀;而声学声子振动模式以所有原子的集体振动为基础,通过弯曲原子链的形状,形成负热膨胀。进一步,以光学、声学声子工作机制为牵引,综述了声子驱动型负热膨胀材料的研究进展。对于光学声子驱动型负热膨胀材料,研究发现,因其网状拓扑结构使原子间距较大,结构更具灵活性,因此受热收缩明显,宏观上其负热膨胀系数 α_v 较大,且负热膨胀的工作温度范围较宽;对于声学声子驱动型负热膨胀材料,研究发现,由于链、层状结构使原子间距较小,结构灵

活性较差,因此受热收缩不明显,宏观上其负热膨胀系数 α_v 相对较小,且对应的工作温区相对较窄。

依据上述负热膨胀材料的研究成果,可以预测的是:为了进一步提升负热膨胀材料的性能,人工合成方式将成为今后发展的重要手段和途径,通过人为优化材料的种类和比例、改进制备工艺,进而实现宽温下的巨负热膨胀。此外,利用机器学习对材料的空间结构和性能进行预测,进一步提高负热膨胀系数、扩大工作温区、增加结构灵活性。同时,利用正、负热膨胀材料相互掺杂后制备的复合材料,将在各类工程领域发挥作用,如:减轻航天器或卫星的外壳变形程度、增强望远镜或光通讯设备的光路准直程度、提高船舶或导弹的方向识别程度。随着新技术、新工艺的发展,负热膨胀材料的性能也会随着提升,由此使得基于负热膨胀材料的复合材料有更加广泛的发展和

参 考 文 献

- [1] Li Q, Lin K, Liu Z N, et al. Chemical diversity for tailoring negative thermal expansion[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(9): 8438-8486.
- [2] Shi N K, Song Y Z, Xing X R, et al. Negative thermal expansion in framework structure materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 449: 214204.
- [3] 钱潜, 刘小康, 王路路, 等. 负热膨胀材料及 β -锂霞石研究进展及应用前景[J]. *建材世界*, 2022, 43(2): 14-17.
QIAN Qian, LIU Xiao-kang, WANG Lu-lu, et al. Research progress and application prospects of negative thermal expansion materials and β -eucriptite[J]. *The World of Building Materials*, 2022, 43(2): 14-17.
- [4] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272(5258): 90-92.
- [5] 顾继盛, 洪亮, 刘化利. 基于 ZrW_2O_8 陶瓷材料的光纤 Bragg 光栅温度补偿研究[J]. *材料开发与应用*, 2019, 34(1): 50-53.
GU Ji-sheng, HONG Liang, LIU Hua-li. Research on temperature compensation of optical fiber Bragg grating based on ZrW_2O_8 ceramic[J]. *Development and Application of Materials*, 2019, 34(1): 50-53.
- [6] Jing N N, Xu S, Wang Z Q, et al. Enhanced electrochemical performance and safety of silicon by a negative thermal expansion material of ZrW_2O_8 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(26): 30468-30478.
- [7] 张正尧, 江世臣, 王萌, 等. 星载天线反射面型面热变形影响因素分析[J]. *航天器环境工程*, 2021, 38(2): 130-137.
ZHANG Zheng-yao, JIANG Shi-chen, WANG Meng, et al. Analysis of influencing factors on thermal deformation of satellite onboard antenna reflector[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2021, 38(2): 130-137.
- [8] Zhou C, Tang Z Y, Kong X Q, et al. High-performance zero thermal expansion in Al metal matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 2024, 275: 120076.
- [9] Falk A, Pop O, Dopeux J, et al. Assessment of strains produced by thermal expansion in printed circuit boards[J]. *Materials*, 2022, 15(11): 3916-3916.
- [10] Muthulakshmi B, Rao C H, Sharma S V. Application of non-woven aramid-polyimide composite materials for high reliability printed circuit boards for use in spacecraft electronics[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 40(S1): S254-S257.
- [11] Peng J, Yin M, Cao L, et al. Study on the spindle axial thermal error of a five-axis machining center considering the thermal bending effect[J]. *Precision Engineering*, 2022, 75: 210-226.
- [12] Dong B K, Guo X G, Tong P, et al. A zero-thermal-expansion composite with enhanced thermal and electrical conductivities resulting from 3D interpenetrating copper network[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 978: 173504.

- [13] Lin Q M, Wang Q, Liao M, et al. Trivalent chromium ions doped fluorides with both broad emission bandwidth and excellent luminescence thermal stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15):18274–18282.
- [14] Zhang H J, Zhang H. Rare earth luminescent materials[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1):260.
- [15] Takenaka K. Giant negative thermal expansion materials: Progress of research and future prospects[J]. *Materials Transactions*, 2024, 65(3):243–252.
- [16] Liang E J, Sun Q, Yuan H L, et al. Negative thermal expansion: Mechanisms and materials[J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16(5):53302.
- [17] Yuan H L, Wang C Y, Gao Q L, et al. Structure and negative thermal expansion in $Zr_{0.3}Sc_{1.7}Mo_{2.7}V_{0.3}O_{12}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(6):4090–4095.
- [18] Wang X W, Huang Q Z, Deng J X, et al. Phase transformation and negative thermal expansion in $TaVO_5$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(6):2685–2690.
- [19] Coates C S, Murray C A, Boström H L B, et al. Negative X-ray expansion in cadmium cyanide[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(5):1446–1453.
- [20] Jain A, Ghalsasi P S, Ghalsasi P. Back-bonding driven negative thermal expansion along the one dimensional HgCN linkage in $[HgCN](NO_3)$ probed by raman spectroscopy[J]. *Polyhedron*, 2021, 205:115293.
- [21] Chen Z H Y, Strosio G D, Liu J, et al. Node distortion as a tunable mechanism for negative thermal expansion in metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 145(1):268–276.
- [22] Baxter S J, Mendez-Arroyo J, Enterkin J, et al. The effects of ligand substitution on mof-808 thermal cycling stability and negative thermal expansion[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(11):2381–2387.
- [23] Hester B R, Wilkinson A P. Effects of composition on crystal structure, thermal expansion, and response to pressure in ReO_3 -type $MNbF_6$ ($M=Mn$ and Zn) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269:428–433.
- [24] Ticknor J O, Hester B R, Adkins J W, et al. Zero thermal expansion and abrupt amorphization on compression in anion excess ReO_3 -type cubic $YbZrF_7$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(9):3071–3077.
- [25] Ghosh S, Chowdhury J. Temperature dependent phase transition and negative thermal expansion of Hg_2Cl_2 compound: Insights from first-principle DFT and Born-Oppenheimer on the fly molecular dynamics calculations[J]. *Phase Transitions*, 2023, 96(6):446–463.
- [26] Woicik J C, Cockayne E, Shirley E L, et al. Lattice vibrations and energy landscape of the isoelectronic semiconductor series CuBr, ZnSe, GaAs, and Ge: The special case of CuBr and its d-level chemistry[J]. *Physical Review B*, 2023, 108(19):195202.
- [27] 王雪莲. NiAs 型铁基硫化物相变及热物性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2023.
WANG Xue-lian. Study on phase transition and thermal properties of NiAs-type iron-based sulfides[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2023.
- [28] Wu J, Huang W, Liu H G, et al. Investigation of the thermal properties and crystal growth of the nonlinear optical crystals $AgGaS_2$ and $AgGaGeS_4$ [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(5):3140–3153.
- [29] Sarikurt S, Abdullahi Y Z, Durgun E, et al. Negative thermal expansion of group iii-nitride monolayers[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(31):315303.
- [30] Mortazavi B. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon and boron nitride holey graphyne monolayers[J]. *Materials*, 2023, 16(20):6642.
- [31] McQuade G A, Plaut A S, Usher A, et al. The thermal expansion coefficient of monolayer, bilayer, and trilayer graphene derived from the strain induced by cooling to cryogenic temperatures[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(20):203101.
- [32] Zhao L, Tang J, Zhou M, et al. A review of the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of graphite[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(3):544–555.
- [33] Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T. Calorimetric and X-ray diffraction studies of α -to- β structural phase transitions in HfW_2O_8 and ZrW_2O_8 [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(18):184109.
- [34] Chen X, Guo F, Deng X B, et al. Synthesis, structure and negative thermal expansion of cubic $ZrW_{2-x}V_xO_{8-x/2}$ solid solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 537:227–231.
- [35] White K M, Lee P L, Chupas P J, et al. Synthesis, symmetry, and physical properties of cerium pyrophosphate[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11):3728–3734.

- [36] Zhang M D, Mao Y C, Guo J, et al. A novel negative thermal expansion material of $Zr_{0.70}V_{1.33}Mo_{0.67}O_{6.73}$ [J]. RSC Advances, 2017, 7(7):3934–3940.
- [37] Sumithra S, Tyagi A K, Umarji A M. Negative thermal expansion in $Er_2W_3O_{12}$ and $Yb_2W_3O_{12}$ by high temperature X-ray diffraction [J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 116(1):14–18.
- [38] Kireeva N, Tsivadze A Y. Oxide ceramics of $A_2M_3O_{12}$ family with negative and close-to-zero thermal expansion coefficients: Machine learning-based modeling of functional characteristics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 990:174356.
- [39] Khosrovani N, Sleight A W. Structure of ZrV_2O_7 from -263 to 470 °C [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 132(2):355–360.
- [40] Wei W, Gao Q L, Guo J, et al. Realizing isotropic negative thermal expansion covering room temperature by breaking the superstructure of ZrV_2O_7 [J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(18):181902.
- [41] Shi N K, Sanson A, Sun Q, et al. Negative thermal expansion of Cu_2PVO_7 in a wide temperature range [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(4):1321–1329.
- [42] Dove M T, Wei Z S, Phillips A E, et al. Which phonons contribute most to negative thermal expansion in ScF_3 ? [J]. APL Materials, 2023, 11(4):041130.
- [43] Greve B K, Martin K L, Lee P L, et al. Pronounced negative thermal expansion from a simple structure: Cubic ScF_3 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(44):15496–15498.
- [44] Hancock J C, Chapman K W, Halder G J, et al. Large negative thermal expansion and anomalous behavior on compression in cubic ReO_3 -type $A^{ii}B^{iv}F_6$: $CaZrF_6$ and $CaHF_6$ [J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society, 2015, 27(11):3912–3918.
- [45] Zhao K Y, Jiao Y X, Sun Q, et al. Octahedral tilt distortion in negative thermal expansion in the fluorides $CaZrF_6$ and ScF_3 [J]. Physical Review B, 2024, 110(6):064322.
- [46] Gao Q L, Chen J, Sun Q, et al. Switching between giant positive and negative thermal expansions of a $YFe(CN)_6$ -based prussian blue analogue induced by guest species [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(31):9023–9028.
- [47] Chang D H, Wang C Q, Z Z P, et al. Negative thermal expansion properties and the role of guest alkali atoms in $LnFe(CN)_6$ ($Ln = Y, La$) from ab initio calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(23):12421–12427.
- [48] Lock N, Wu Y, Christensen M, et al. Elucidating negative thermal expansion in MOF-5 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39):16181–16186.
- [49] Dubbeldam D, Walton K S, Ellis D E, et al. Exceptional negative thermal expansion in isoreticular metal-organic frameworks [J]. Angewandte Chemie, 2007, 119(24):4580–4583.
- [50] Wang J Q, Gao Q L, Gao Y X, et al. Uniaxial negative thermal expansion behavior of β - $CuSCN$ [J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(22):222105.
- [51] Amarasinghe P M, Kim J S, Trivedi S, et al. Negative thermal expansion of mercurous halides [J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48:7063–7067.
- [52] Sahoo S S, Gupta M K, Mittal R, et al. Lattice dynamics and negative thermal expansion in layered mercury-based halides [J]. Materials Today Communications, 2022, 31:103323.
- [53] Cao F L, Qiu X D, Chi S Q, et al. Thermal expansion and thermodynamic properties of Janus WSSe monolayer: A first-principles study [J]. AIP Advances, 2025, 15(1):015116.
- [54] Demiroglu I, Sevik C. Extraordinary negative thermal expansion of two-dimensional nitrides: A comparative ab initio study of quasiharmonic approximation and molecular dynamics simulations [J]. Physical Review B, 2021, 103(8):085430.
- [55] Kriegel M A, Omambac K M, Franzka S, et al. Incommensurability and negative thermal expansion of single layer hexagonal boron nitride [J]. Applied Surface Science, 2023, 624:157156.
- [56] Feng Q C, Wei D S, Su Y D, et al. Study of thermal expansion coefficient of graphene via raman micro-spectroscopy: Revisited [J]. Small, 2021, 17(12):2006146.