

· 环境矿物学 ·

## 不同 W 氧化度钠钨青铜的结构特征与合成方法探究

李灵慧, 李 艳, 黎晏彰, 鲁安怀, 丁竑瑞

(北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 环境矿物功能北京市重点实验室, 北京 100871)

**摘 要:** 钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 因其特殊的物理化学性质受到学者的日益关注, 它是一种孔道结构的非严格计量含钨化合物,  $\text{Na}^+$  填充于由  $[\text{WO}_6]$  八面体排列组合起来的二级结构空隙中。随着  $x$  值的增加, W 的平均氧化度逐渐降低,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  依次发生单斜—正交—四方 I (空间群  $I4/nmm$ )—六方—四方 II (空间群  $P4/mbm$ )—立方晶体结构的转变, 结构对称型逐渐升高(四方 II 型除外)。本文从晶体化学角度系统研究了不同 W 平均氧化度钠钨青铜的结构特征, 并通过固相合成法得到了四方和立方钠钨青铜, 通过水热合成法得到了六方钠钨青铜。实验结果表明, 在固相合成过程中, 还原剂  $\text{NaBH}_4$  的量越多, W 还原的价态越低, 实现钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  由四方结构向立方结构的转变; 在相同还原剂量情况下, 合成温度越高, 得到的钠钨青铜结构对称型越高; 合成立方钠钨青铜的温度一般为  $700 \sim 850^\circ\text{C}$ , 高于四方钠钨青铜的合成温度 ( $600 \sim 700^\circ\text{C}$ ); 反应需要适当的酸碱度环境, 合成四方和六方钠钨青铜的 pH 值应控制在 6 左右, 在水热合成过程中, 六方结构的钠钨青铜 pH 值设在 2 附近较适宜。本文为钠钨青铜系列化合物及不同结构钠钨青铜的合成提供了参考。

**关键词:** 钠钨青铜; 晶体结构; W 氧化度; 钨氧八面体

中图分类号: P578.91

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)02-0195-08

## Structure characteristics and crystal synthesis of sodium tungsten bronze with different W structure oxidation degrees

LI Ling-hui, LI Yan, LI Yan-zhang, LU An-huai and DING Hong-rui

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:**  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) has received increasing attention from experts due to its special physicochemical properties. It is a non-stoichiometric W-containing compound with the tunnel structure, and  $\text{Na}^+$  filled in the secondary structural tunnels produced by the connection of  $[\text{WO}_6]$  octahedron. With the increase of  $x$ , the average oxidation degree of W decreases gradually,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  undergoes monoclinic-orthogonal-tetragonal I (space group  $I4/nmm$ )-hexagonal-tetragonal II (space group  $P4/mbm$ )-cubic crystal structure transformation. Structural symmetry gradually increases except for the tetragonal II type. In this paper, the structural characteristics of sodium tungsten bronze with different W oxidation degrees were systematically studied from the perspective of crystal chemistry. The tetragonal and cubic phase sodium tungsten bronze was obtained by solid phase synthesis, and the hexagonal tungsten bronze was obtained by hydrothermal synthesis. Experimental results show that, in the solid phase synthesis process,

收稿日期: 2019-09-07; 接受日期: 2019-11-26; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金(41522201, 41820104003, 91851208)

作者简介: 李灵慧(1993-), 女, 硕士, 地质学(材料及环境矿物学)专业, E-mail: Li-linghui@pku.edu.cn; 通讯作者: 李 艳(1982-), 女, 副教授, 主要从事地质学(材料及环境矿物学)研究, E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn.

the more the reducing agent  $\text{NaBH}_4$ , the more the reduction of W to a lower valence state, and the easier the conversion of the  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  from the tetragonal to cubic structure. At the same reduction dose, the higher the synthesis temperature, the higher the symmetry of the obtained sodium tungsten bronze. The temperature of synthetic cubic sodium tungsten bronze is  $700 \sim 850^\circ\text{C}$ , which is higher than the synthesis temperature of tetragonal sodium tungsten bronze ( $600 \sim 700^\circ\text{C}$ ); the synthesis reaction requires appropriate pH value, the pH value is controlled at around 6 when tetragonal and cubic sodium tungsten is synthesized, and the pH value of the hydrothermally synthesized hexagonal sodium tungsten bronze is preferably around 2. The result obtained by the authors provides a reference for sodium tungsten bronze series compounds and the synthesis of different structures of sodium tungsten bronze.

**Key words:** sodium tungsten bronzes; crystal structures; W oxidation degree; tungsten-oxygen octahedron

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41522201, 41820104003, 91851208)

自然界中含钨矿物主要包含钨氧化物和钨酸盐系列矿物(冯伊利, 2003; Li *et al.*, 2019; Yusuf *et al.*, 2019; Zimmer *et al.*, 2019), 在它们的结构中, 通常钨氧八面体以链状(黑钨矿等)、层状(钨酸铋等)和共角顶(钨青铜)的形式连接。钨青铜  $\text{M}_x\text{WO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ , M 通常为碱金属和稀土元素)是一类典型的非严格化学计量含钨化合物(Okada, 2019), 它命名于1949年。Magneli 合成了  $[\text{WO}_6]$  八面体单元共顶点结构的  $\text{K}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 1$ ), 因其具有青铜般的色泽和光亮性, 故将类似这种结构的化合物称为钨青铜型材料(Magneli, 1949)。最近, 李国武等在云南攀西地区首次发现具有钨青铜型结构的新矿物乌木石( $\text{KAl}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_9$ ) (Li and Xue, 2018)。

钨青铜主要结构骨架由  $[\text{WO}_6]$  八面体共角顶连接, 多个钨氧八面体构成的三方、四方、五方、六方环等二级结构单元中存在多余的负电荷, 阳离子填充于钨氧八面体结构孔道或结构单元层中用以平衡负电荷。钨青铜的孔道结构和丰富的 W 的价态使其具有优异的超导性、电子和离子导电性、光学性能等(苏铭汉等, 2006), 它还是氧化还原反应催化剂(Sepa *et al.*, 1976)。尤其当  $x < 0.25$  时, 它还能作为一种优良的 n 型半导体光催化降解有机污染物(黄欢等, 1994)。郭娟等(2015)曾粗略地归纳过钨青铜的晶体结构, 但对于不同结构钨青铜中钨氧八面体之间的连接方式、空间构型及其影响因素仍缺乏深入探讨。Ribnick 等(1963)亦从理论上总结过  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  中结构变化与  $x$  值及温度的关系, 但尚未系统开展对应结构  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  的合成实验。

本文对钨青铜的种类及晶体结构特征进行了系统的研究, 对比分析了不同结构对称型中  $[\text{WO}_6]$  八面体排列方式及其构建的二级结构单元的异同, 并在此基础上通过合成实验探讨了还原剂浓度、温度和

pH 值等介质条件对不同结构钨青铜形成的影响, 为合成不同结构钨青铜提供了理论与实验依据。

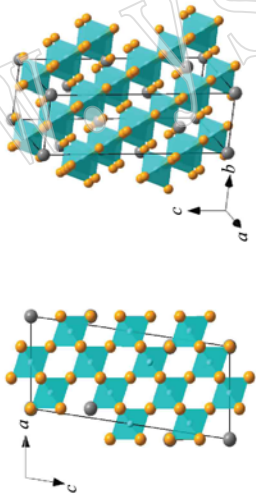
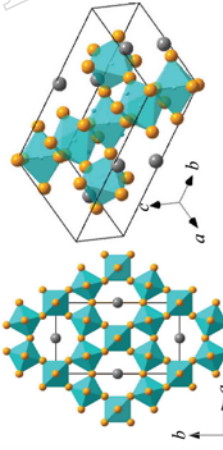
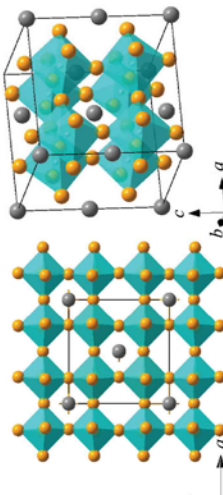
## 1 钨青铜的晶体结构

钨青铜  $\text{M}_x\text{WO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ , M 通常为碱金属和稀土元素)的晶体结构可以看成是规则的或畸变的  $[\text{WO}_6]$  八面体共顶点连接形成骨架结构, 钨青铜 ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ) 则是由  $\text{Na}^+$  填充在由  $[\text{WO}_6]$  八面体连接起来的二级结构空隙中。通常, 钨青铜的晶体结构类型有单斜、正交、四方、六方和立方 5 种。根据 COD (<http://www.crystallography.net/cod/>)、ICSD (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml;jsessionid=6CEA82D41299CB76407F18B13F20A1FD>)、The Materials Project (<https://materialsproject.org>) 数据库查找的 cif 文件, 并导入 Diamond 中画出的其对应的晶胞结构示意图见表 1。随着钠含量的不同, 即  $x$  值的增加,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  的晶体结构由单斜—正交—四方 I (空间群  $I4/nmm$ )—六方—四方 II (空间群  $P4/mbm$ )—立方转变, W 的平均氧化度降低, 晶体结构的对称性逐渐升高(四方 II 型除外)(表 1)。

## 2 钨青铜的合成

目前, 四方、六方和立方结构的钨青铜合成方法主要有固相加热法(Tsang *et al.*, 1997)、水热合成法(Wang *et al.*, 2010; Gao and Jelle, 2013)、真空镀膜法(Lekshmi and Hegde, 2005)、微波法(Guo *et al.*, 2005)等。晶体生长受多种因素综合影响, 特别是对于人工合成的晶体来说, 其工艺性要求较高, 晶体的生长不仅与晶体自身的结构有关系, 而且还受晶体生长时的热力学和动力学等多种参数

表 1 钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  的晶体结构特征  
Table 1 Crystal structure characteristics of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$

晶体结构	空间群	x 值范围	晶体结构示意图	$[\text{WO}_6]$ 八面体二级结构类型	W 的平均氧化度	参考文献
单斜	$P12/m$	$0 \leq x \leq 0.02$		$[\text{WO}_6]$ 八面体二级结构类型 $b$ 轴的投影方向上, $[\text{WO}_6]$ 八面体共角顶连接且沿特定方向呈链状分布。	6~5.98	Paul <i>et al.</i> , 2011, 2013
正交	$Cmmm$	$0.03 \leq x \leq 0.04$		由 $c$ 轴投影图可知, 6 个 $[\text{WO}_6]$ 八面体两两共角顶连接形成 1 个六方环, 两六方环共用 1 个八面体及其相邻另两个八面体的角顶在 $ab$ 平面上展开, $\text{Na}^+$ 填充在每个六方环中心孔道中, 单位晶胞为长方体。	5.97~5.96	Green and Travlos, 1985
四方	$I4/mmm$	$0.07 \leq x \leq 0.10$		4 个 $[\text{WO}_6]$ 八面体两两共角顶连接形成 1 个四方环, 相邻两个四方环中两个八面体在 $c$ 轴方向上分别肩并肩共角顶连接, 形成 1 个 $1 \times 1$ 的正方形孔道, 半数孔道中心被 $\text{Na}^+$ 填充。	5.93~5.90	Luo <i>et al.</i> , 2013

续表 1  
Continued Table 1

晶体结构	空间群	x 值范围	晶体结构示意图	[WO <sub>6</sub> ]八面体二级结构类型	W 的平均氧化度	参考文献
				5个[WO <sub>6</sub> ]八面体两两共角顶连接形成五方环状结构, 4个五方环中每两个相邻五方环彼此共用1个八面体与1个八面体角顶相连, 形成1×1的结构孔道。Na <sup>+</sup> 填充在五方环内结构孔道与上述1×1结构孔道中。相邻两个五方环中两个共角顶连接的八面体与共用的八面体还形成1个较小的三角形孔道。	5.72~5.61	Takusagawa <i>et al.</i> , 1976; Tsang <i>et al.</i> , 1997
	<i>P4/mbm</i>	0.28 ≤ x ≤ 0.39				
六方	<i>P63/mcm</i>	0.1 ≤ x ≤ 0.25		两两[WO <sub>6</sub> ]八面体共角顶连接, 6个[WO <sub>6</sub> ]八面体构成1个六方环, 两两六方环共用1个八面体及其相邻另两个八面体的角顶在ab平面上展开, Na <sup>+</sup> 填充在环中心孔道中。3个共用的八面体还形成1个较小的三角形孔道。单胞为菱面体。	5.90~5.75	Zhang <i>et al.</i> , 2006; Wang <i>et al.</i> , 2010; Gao and Jelle, 2013
立方	<i>Im-3</i>	0.44 ≤ x ≤ 0.95		4个[WO <sub>6</sub> ]八面体两两共角顶连接形成1个四方环, 相邻两个四方环中两个八面体在c轴方向上分别肩并肩共角顶连接, 形成1个1×1的正方形孔道, Na <sup>+</sup> 填充在正方形中心位置。	5.56~5.05	Tsang <i>et al.</i> , 1997; Li <i>et al.</i> , 2018

● 代表 W, ● 代表 O, ● 代表金属阳离子, ● 代表钨氧八面体。

相互作用的影响。生长参数控制直接影响到晶体最终合成的质量,因此,选择合理的合成试剂、温度、pH 值并使之合理配合,就显得尤为重要。通过改善晶体生长的实验条件参数,可以得到晶形完好和纯度较高的晶体。在此,我们从晶体化学角度,对影响钠钨青铜晶体结构的反应物浓度、温度和 pH 值等主要因素进行逐一探讨。

### 2.1 实验方法

四方和立方钨青铜的合成采用固相加热法 (Tsang *et al.*, 1997), 实验步骤为: ① 配置 0.25 M  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液以及 2.5 M pH 值为 12 的  $\text{NaBH}_4$  碱性溶液。② 用滴定管分别将 50、150、300 和 400 mL 的  $\text{NaBH}_4$  碱性溶液逐滴加到 200 mL  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液中, 用浓盐酸将反应液的终态 pH 值调至 6。③ 将所得沉淀过滤, 随后浸没在甲醇里约 3 h 然后水洗过滤, 再用甲醇清洗, 在常温下干燥一晚, 然后用铝箔片包裹放置  $120^\circ\text{C}$  烘箱干燥 2 h。④ 将所得样品放于管式炉通氮气  $700^\circ\text{C}$  烧 7 h。

六方钠钨青铜采用水热法反应, 在 Wang 等人的基础上改进合成 (Wang *et al.*, 2010), 实验步骤为: 配置浓度约为 0.143 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 1.43 mol/L  $\text{NaCl}$  (0.15 mol) 混合溶液 105 mL, 在固定的转速下搅拌 0.5 h, 直至烧杯中溶液变清为止。再用稀盐酸调节溶液 pH 值到 2。然后继续搅拌 30 min, 接着分别将其转移到 150 mL 带聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在  $180^\circ\text{C}$  加热 24 h。自然冷却到室温, 用水和乙醇水洗 3 次, 将离心所得沉淀置于  $60^\circ\text{C}$  烘箱过夜干燥。为了探究 pH 值对合成的影响, 其他条件不变, 调节溶液 pH 值到 4、6, 重复上述步骤。

为了探究 pH 值对合成晶体结构的影响, 用软件 visual Minteq 导出数据库里固定钨酸钠溶液浓度下, pH 值从 0 到 14 (每隔 0.2 取 1 个点) 变化时的各种离子浓度, 绘制各种钨酸阴离子随 pH 值的分布曲线。

所得样品的物相鉴定在 X'PertPro 型衍射仪 (荷兰 PANalytical 公司) 上完成, 管压 40 kV, 管流 40 mA, Cu 靶作为阳极材料, Ni 滤波片将  $\text{CuK}\beta$  滤掉产生  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) 和  $\text{K}\alpha_2$  ( $\lambda = 0.15444$  nm) 特征 X 射线。采用步进扫描模式, 速度为  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $5^\circ \sim 90^\circ$ 。利用 Highscore Plus 软件 (version 4.6.1) 经过曲线平滑, 扣除背景, 扣除  $\text{K}\alpha_2$  处理, 最后在谱库里搜索寻峰进行卡片检索物相的鉴定。

### 2.2 还原剂量的影响

钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  中 W 是不足六价的, 合成方法通常是以  $\text{W}^{6+}$  做钨源, 加入某种还原剂将其还原。参考前人的合成方法, 用  $\text{NaBH}_4$  做还原剂, 反应的主要方程式是:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBH}_4 + (3-x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{Na}_x\text{WO}_3 + (2-x)\text{NaOH} + (4-0.5x)\text{H}_2$ 。保持其他条件不变, 改变还原剂的量, 由图 1 可知, 当  $\text{NaBH}_4$  的浓度只有 0.625 mol/L 时, 与物相数据库 JCPDS No 24-1009 四方钠钨青铜的特征峰对应, 说明此时可以得到较纯的四方结构的钠钨青铜; 将  $\text{NaBH}_4$  的浓度提高至 1.875 mol/L, 参考物相数据库, 发现其中  $23^\circ$ 、 $32^\circ$ 、 $41^\circ$ 、 $48^\circ$ 、 $54^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $70^\circ$  的衍射峰与立方结构钠钨青铜的标准卡片 JCPDS No 05-0367 对应, 说明四方结构的钠钨青铜中混杂了新的物相——立方结构的钠钨青铜; 继续增加  $\text{NaBH}_4$

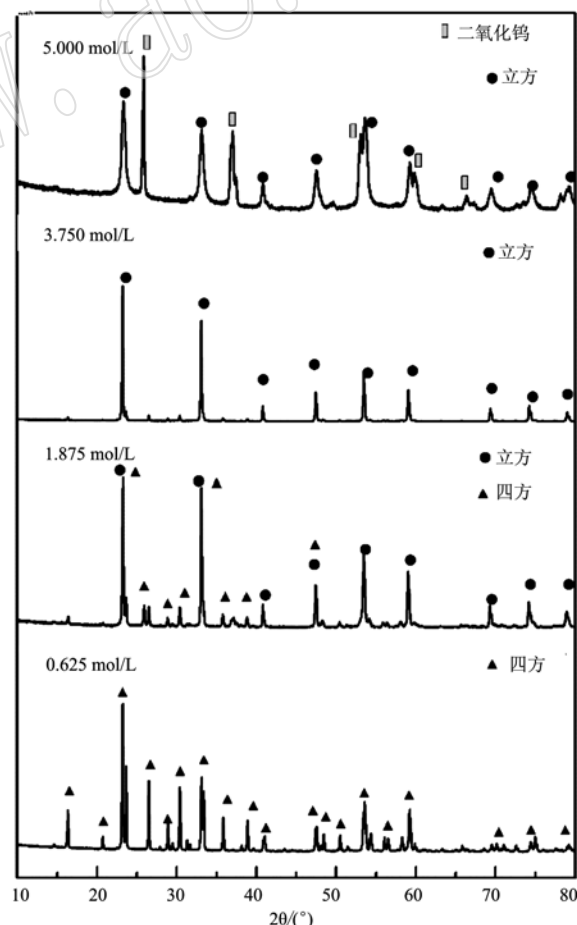


图 1 不同还原剂浓度下合成钠钨青铜的 XRD 谱图  
Fig. 1 The powder XRD patterns of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  with different reductant concentrations

的浓度至 3.75 mol/L, 只生成了立方结构的钠钨青铜(即四方和立方这两种结构的钠钨青铜得以分离); 然而还原剂的浓度高达 5 mol/L 时, 又出现了新的杂质——二氧化钨。随着还原剂  $\text{NaBH}_4$  含量的增多, 钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  发生由四方—四方与立方共存相—立方相的转变。由于立方结构的  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  中 W 的平均氧化度相对较低, 需要更多的  $\text{NaBH}_4$  将其还原。但如果还原剂的量过多时, 会有杂质  $\text{WO}_2$  形成,  $\text{W}^{6+}$  被还原为更低的价态(+4 价)。

### 2.3 温度的影响

前人研究显示, 四方结构的钠钨青铜合成温度为 600 ~ 700°C (Tsang *et al.*, 1997), 立方结构的钠钨青铜合成温度为 700 ~ 850°C (Zhu *et al.*, 1994), 六方结构的钠钨青铜一般采用水热合成法, 温度通常小于 200°C (Zhang *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010; Gao and Jelle, 2013)。

在 2.1 合成钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  的基础上, 分别保持较纯四方结构和立方结构的  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  还原剂 ( $\text{NaBH}_4$ ) 浓度 (1.875 mol/L 和 5.000 mol/L) 不变, 改变合成温度。结果表明, 对于所需温度相对较低的四方钠钨青铜, 当温度由 700°C 减至 600°C 时, 其物相的 XRD 衍射图谱与 700°C 相比, 整体强度降低, 衍射峰稍显宽化弥散, 但出现的衍射峰位置一致, 说明四方结构的钠钨青铜物相保持不变(图 2); 但是对于立方结构钠钨青铜, 温度降低时, 衍射峰强度明显降低且宽化弥散, 可以作为判断依据的衍射峰位不足, 说明此时结晶差, 物相发生了明显改变, 即立方结构的钠钨青铜转变为了非晶质钠钨青铜。一般而言, 温度足够高时, 会使晶体中的原子离开其平衡位置发生相变, 如钙钛矿, 常温下属于斜方晶系, 温度增至 1 500 K 时, 相变为四方晶系, 继续加热至 1 580 K 时, 则变成了等轴晶系的晶体(秦善, 2011)。而当钨青铜中阳离子与 W 和 O 的离子半径满足钙钛矿结构容忍因子时, 可以形成稳定的钙钛矿结构(郭娟等, 2015)。因此, 温度升高可使原子配位数增加, 钠钨青铜由四方晶系相变为立方晶系, 晶体对称性增强。

### 2.4 pH 值的影响

在其它因素不变的条件下, 分别改变 pH 值来研究酸碱度对钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  晶体结构的影响。由图 3 可得, 不同 pH 值条件下合成的  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  具有不同的晶体结构。在 pH = 2 时, 该物质的所有峰都符合六方钠钨青铜(JCPDS No33-1387)对应的衍射

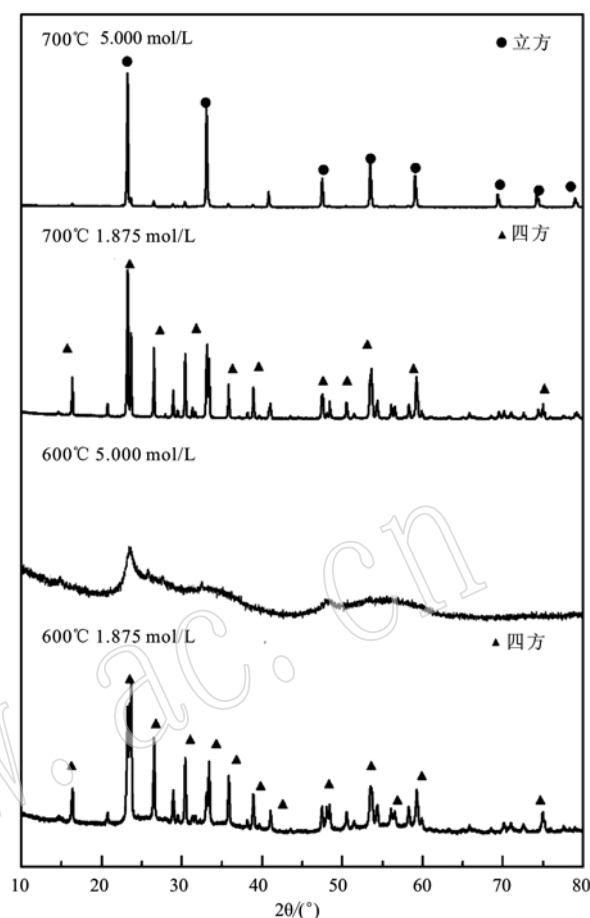
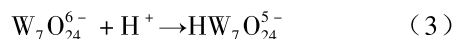
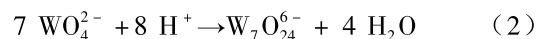
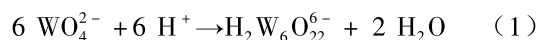


图 2 不同温度下合成钠钨青铜的 XRD 图谱

Fig. 2 The powder XRD patterns of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  at different temperatures

峰。当改变 pH 值至 4 或 6 时, 均不能合成六方结构的钠钨青铜, 这表明 pH 值变化时, 合成产物的物相发生了转变, 只有在 pH 值为 2 的条件下, 才能成功合成六方结构的钠钨青铜。Tsang 等(1997)也研究过 pH 值对钠钨青铜合成的影响, 发现当 pH 值由 6 变为 4 时, 无论如何调整还原剂  $\text{NaBH}_4$  的含量, 均无法使四方钠钨青铜与立方钠钨青铜分离。

为了探究其原因, 本文根据下面几个钨酸钠溶液的水解方程式(Wang *et al.*, 2010), 利用软件 visual Minteq 绘制了各种钨酸阴离子随 pH 值的分布曲线(图 4)。



当 pH 值在 0 ~ 3 之间时, W 主要以  $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})$



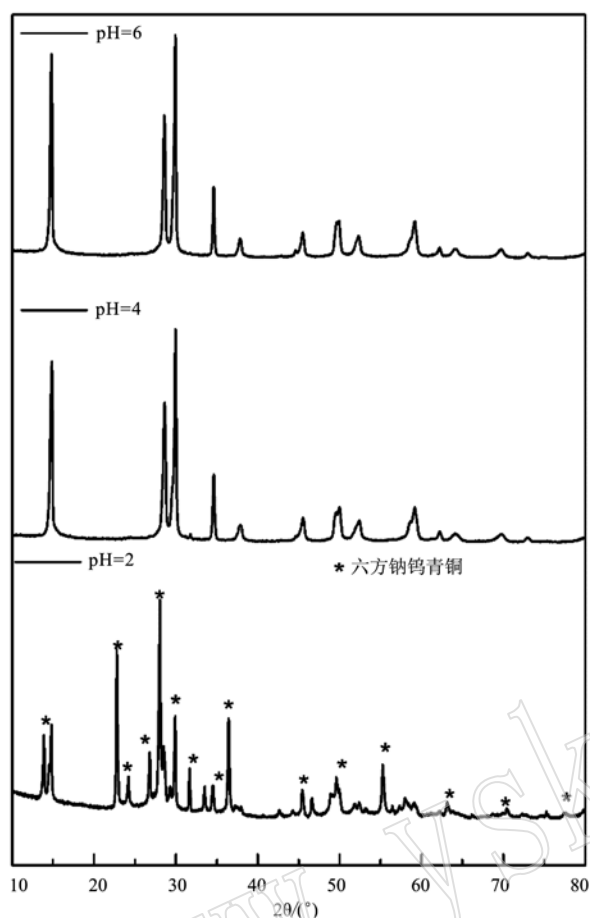


图3 不同 pH 值下钠钨青铜 XRD 图

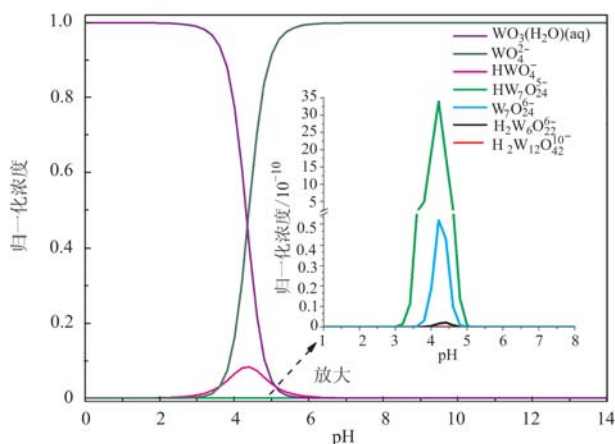
Fig. 3 The powder XRD patterns of  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  at different pH values

图4 钨酸阴离子随 pH 值的分布曲线

Fig. 4 Distribution curve of tungstate anion with pH values

(aq) 的形式存在; 当 pH 在 3~6 之间时,  $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})$  (aq) 含量开始减少,  $\text{WO}_4^{2-}$  的离子浓度逐渐增加,  $\text{HWO}_4^-$  离子浓度先增后减, 在  $\text{pH} = 4.3$  左右出现极

大值, 并且出现浓度较低的多钨酸根阴离子,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ 、 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}^{6-}$ 、 $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 、 $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  峰值对应的 pH 值都在 4.4 左右。因此, 合成纯的钨青铜结构往往需要控制 pH 值为 2 或 6 (Tsang *et al.*, 1997), 这时候 W 分别以  $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})$ (aq) 和  $\text{WO}_4^{2-}$  形式存在于溶液中; 而  $\text{pH} = 3 \sim 5$  是多种钨酸根离子形态如  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ 、 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}^{6-}$ 、 $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 、 $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  的共存区间。

### 3 结论

(1) 随着钠含量的不同,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  的晶体结构由单斜—正交—四方 I (空间群  $I4/nmm$ )—六方—四方 II (空间群  $P4/mbm$ )—立方转变, W 的平均氧化度降低, 晶体结构的对称性逐渐升高 (四方 II 型除外)。

(2) 固相法可以合成四方和立方相的钠钨青铜, 还原剂的量越多, 能使 W 还原至更低的价态, 实现钠钨青铜  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  由四方结构向立方结构的转变, 但过量的还原剂会导致反应产物有杂质; 合成温度越高, 对称型越高; 合成立方钠钨青铜的温度高于合成四方钠钨青铜的温度。

(3) 由于钨酸钠水解产生多种同质酸的影响, 六方结构钠钨青铜的合成需控制 pH 值在 2 附近, 而四方和立方相的钠钨青铜则需将 pH 值设在 6 左右。

### References

- Feng Yili. 2003. The components and characteristics of sodium-tungsten-bronze[J]. *Journal of Qinghai University (Natural Sciences)*, 21 (2): 64~66 (in Chinese with English abstract).
- Gao T and Jelle B P. 2013. Visible-light-driven photochromism of hexagonal sodium tungsten bronze nanorods[J]. *Physical Chemistry C*, 117: 13 753~13 761.
- Green M and Travlos A. 1985. Sodium-tungsten bronze thin films: I. Optical properties of dilute bronzes[J]. *Philosophical Magazine*, 51 (5): 501~520.
- Guo J, Dong C, Yang L H, *et al.* 2005. A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 1$ )[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(1): 58~63.
- Guo Juan, Lu Xifeng, Gao Chaojun, *et al.* 2015. Effects of element A on the crystal structure of tungsten bronzes  $\text{A}_x\text{WO}_3$  [J]. *Journal of Functional Materials*, 17(46): 17 008~17 013 (in Chinese with English abstract).

- Huang Huan and Yang Songqing. 1994. Preparation of sodium tungsten bronze crystal and measurement of the content and structure[J]. Journal of Natural Sciences of Hunan Normal University, 17(3): 36 ~ 40(in Chinese with English abstract).
- Lee Y, Lee T, Jang W, *et al.* 2016. Unraveling the intercalation chemistry of hexagonal tungsten bronze and its optical responses[J]. Chemistry of Materials, 28: 4 528 ~ 4 535.
- Lekshmi I C and Hegde M S. 2005. Synthesis and electrical properties of cubic  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  thin films across the metal-insulator transition[J]. Materials Research Bulletin, 40(9): 1 443 ~ 1 450.
- Li C, Song D, Li M, *et al.* 2019. Ultramicroscopy atomic scale characterization of point and extended defects in niobate thin films[J]. Ultramicroscopy, 203: 82 ~ 87.
- Li G W and Xue Y. 2018. Wumuite, IMA 2017-067a. CNMNC Newsletter No. 44, August 2018, page 1018[J]. Mineralogical Magazine, 82: 1 015 ~ 1 021.
- Li X, Xie R, Cao X, *et al.* 2018. Synthesis of cubic sodium tungsten bronze  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  in air[J]. The American Ceramic Society, 101: 4 458 ~ 4 462.
- Luo J Y, Liu J X, Shi F, *et al.* 2013. Synthesis of sodium tungsten bronze via hydrothermal method assisted by citric acid[J]. Advanced Materials Research, 712 ~ 715: 280 ~ 283.
- Magneli A. 1949. Crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze [J]. Arkiv Kemi, 1: 213.
- Okada M. 2019. Oxygen vacancies and pseudo Jahn-Teller destabilization in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 102: 5 386 ~ 5 400.
- Paul S, Ghosh A, Dudin, *et al.* 2013. Photoelectron spectromicroscopy study of metal-insulator transition in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ [J]. Solid State Communications, 166: 66 ~ 69.
- Paul S, Mukherjee G D, Ghosh A, *et al.* 2011. Temperature dependent X-ray diffraction study of lightly doped  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 121 910(98): 2 009 ~ 2 012.
- Qin Shan. 2011. Structural Mineralogy[M]. Beijing: Peking University Press, 1 ~ 181(in Chinese).
- Ribnick A S, Post B and Banks E. 1963. Phase transitions in sodium tungsten bronzes[J]. Advances in Chemistry, 39: 246 ~ 253.
- Sepa D B, Damjanovic A and Bockris J O M. 1967. Sodium tungsten bronzes as electrodes for oxygen reduction[J]. Electrochim Acta, 12 (6): 746 ~ 717.
- Su Minghan, Li Zhonghua, Wei Yongde, *et al.* 2006. Study on tungsten bronzes  $\text{M}_x\text{WO}_3$ [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 38 (2): 238 ~ 242(in Chinese with English abstract).
- Takusagawa F and Jacobson A. 1976. Crystal structure studies of tetragonal sodium tungsten bronzes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 18: 163 ~ 174.
- Tsang C, Lai S Y and Manthiram A. 1997. Reduction of aqueous  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  by  $\text{NaBH}_4$  at ambient temperatures to obtain lower valent tungsten oxides[J]. Inorganic Chemistry, 1 669(7): 2 206 ~ 2 210.
- Wang Lei. 2011. Preparation of Tungsten-like Bronze Nanomaterials and Their Research in the Field of Visible Photocatalysis [D]. Jinan: Shandong Normal University (in Chinese with English abstract).
- Wang L, Zhan J H, Fan W L, *et al.* 2010. Microcrystalline sodium tungsten bronze nanowire bundles as efficient visible light responsive photocatalysts[J]. Chemical Communications, 46: 8 833 ~ 8 835.
- Wang Zhanwen and Dai Anbang. 1985. Studies on isopolyacids and heteropoly acids III. Formation of stable polytungstates at the first two stages of acidification of sodium tungstate and their distribution[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 21(1): 68 ~ 80 (in Chinese with English abstract).
- Yusuf S, Neal L, Bao Z, *et al.* 2019. Effects of sodium and tungsten promoters on  $\text{Mg}_6\text{MnO}$ -based core-shell redox catalysts for chemical looping oxidative dehydrogenation of ethane[J]. American Chemical Society Catalysis, 9: 3 174 ~ 3 186.
- Zhang J G, Ying M and Tian Y Z. 2006. A simple hydrothermal method for the large-scale synthesis of single crystal potassium tungsten bronze nanowire[J]. Chemical European Journal, 12: 7 717 ~ 7 723.
- Zhu Y T and Manthiram A. 1994. New route for the synthesis of tungsten oxide bronzes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 110: 187 ~ 189.
- Zimmer A, Gilliot M, Tresse M, *et al.* 2019. Coloration mechanism of electrochromic  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  thin films [J]. Optics Letters, 44(5): 1 104 ~ 1 107.

## 附中文参考文献

- 冯伊利. 2003. 钠钨青铜的组成和性质[J]. 青海大学学报(自然科学版), 21(2): 64 ~ 66.
- 郭娟, 卢喜凤, 郜超军, 等. 2015. 元素 A 对钨青铜  $\text{A}_x\text{WO}_3$  晶体结构的影响[J]. 功能材料, 17(46): 17 008 ~ 17 013.
- 黄欢, 杨松青. 1994. 钠钨青铜( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ )晶体的制备及其成分、结构测试[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 17(3): 36 ~ 40.
- 苏铭汉, 李中华, 韦永德, 等. 2006. 钨青铜化合物  $\text{M}_x\text{WO}_3$  的研究现状[J]. 哈尔滨工业大学学报, 38(2): 238 ~ 242.
- 秦善. 2011. 结构矿物学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1 ~ 181.
- 王磊. 2011. 类钨青铜纳米材料的制备及在可见光光催化领域的研究[D]. 济南: 山东师范大学.
- 王占文, 戴安邦. 1985. 同多酸和杂多酸的研究 III. 亚酸化钨酸钠前两阶段中稳定聚钨酸根的生成和分布[J]. 南京大学学报, 21(1): 68 ~ 80.