

氢钨青铜的微波辅助合成

张迎九,郭倩,刘青松,靳森森,谢雨芮,郭娟,梁二军

(郑州大学 物理学院;材料物理教育部重点实验室,郑州 450001)

摘要:氢钨青铜是一类光学和电学性能都非常优异的应用前景广阔的材料.快速简便的合成方法对其实际应用具有非常重要的意义.通过微波加热辅助合成了单方的立方相氢钨青铜 $H_{0.25}WO_3$,其空间群和晶胞参数分别为 $Im-3$ 和 $a=0.7673(1)$ nm.样品的微观形貌为均匀的片状颗粒,厚度约 50 nm,边长约 100~200 nm.该纳米钨青铜中 W 离子为 +5 和 +6 混合价态,在近红外光波段(780~2500 nm)展示了明显的吸收峰,近红外光吸收机制应该包括极化子跃迁和局域表面等离子体共振两种模式.

关键词:氢钨青铜;微波辅助合成;近红外吸收

中图分类号: O482

文献标志码: A

能源和环境问题一直以来都是人们关注的焦点,新型功能材料的研究是解决此类问题的有效途径之一.钨青铜 A_xWO_3 ($0 < x < 1$) 是一类非整比化合物, W 的价态为 +5 和 +6 混合价态,通过调控 A 的种类以及 x 的值,可以使其具有丰富的物理特性,如超导、电荷密度波、电(或光)致变色等.近年来,纳米钨青铜因具有较强的近红外(NIR)光吸收能力和可见光透射能力,作为智能涂层以及宽光谱光催化材料被广泛研究,成为节能和环保领域人们关注的热点材料之一^[1-8].氢钨青铜 H_xWO_3 ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 是钨青铜的一种,由共顶点连接的 WO_6 八面体组成骨架结构, H 原子位于骨架中不同构型的通道内,从而形成四方、立方和六方等晶体结构类型^[9-10].近年来,由于氢钨青铜优异的光学和电学性能,在光电催化剂^[11-14]、气敏传感器^[15-17]、超级电容器^[18-20]、生物仿真器件^[21]、电致变色器件^[22-23]以及热电器件^[24]等相关材料的研究中受到人们的青睐,应用前景非常广阔.目前 H_xWO_3 主要通过机械化学^[25]、电化学^[20,26]、溶剂热^[14]、电沉积^[27]、气体还原^[28]、质子注入^[17,23]等方法进行合成.利用这些方法虽然可以合成各种类型的 H_xWO_3 ,但是纳米 H_xWO_3 的报道并不多,而且目前的合成方法大部分较烦琐且能耗较高.如 CASTRO 等人^[25]报道的机械化学方法,需要球磨 200 h 得到四方相和立方相的 H_xWO_3 ,实验能耗相对较高;而 KHYZHUN 等人^[28]的气体还原法,不仅要在 H_2 气氛中还原 $CuWO_4$,而且还需要通过化学方法将 Cu 和 H_xWO_3 进行分离,实验流程较烦琐.因此发展一种简单节能的纳米 H_xWO_3 合成方法将有助于该材料的进一步广泛应用.

微波合成因其快速、节能、环保等优点成为材料制备中非常有前景的一种合成方法,目前被广泛应用于各种材料的合成,如热电材料、超导材料以及钨青铜^[29-34]等.本文利用微波方法和气体还原法制备了立方相的纳米氢钨青铜,并对样品的合成条件、晶体结构和光吸收性能进行了研究.

1 实验

将分析纯的 $CaCO_3$ 和 WO_3 按物质的量比 1:1 称量,充分研磨后置于箱式炉中,分别在 700 °C 和 800 °C 加热 4 h,中间研磨一次,得到白色的 $CaWO_4$ 粉末.将 0.200 0 g 的 $CaWO_4$ 粉末倒入盛有 25 mL 去离子水的烧杯中,烧杯被置于磁力搅拌器的水浴中,80 °C 加热 1.5 h,然后将 25 mL 的 3 mol/L 稀盐酸倒入烧杯中,

收稿日期:2020-05-04;修回日期:2020-06-19.

基金项目:国家自然科学基金(11874328)

作者简介:张迎九(1966—),男,河南郑州人,郑州大学教授,博士,研究方向为纳米材料、功能陶瓷及超硬材料, E-mail: zhangyj2006@zzu.edu.cn.

通信作者:郭娟, E-mail: guojuan@zzu.edu.cn.

搅拌后将烧杯中的溶液倒入聚四氟乙烯坩埚,并置于微波炉(EG23B-DC Midea)中,800 W 的微波功率加热 60 min 后,得到黄色粉末.将黄色粉末用去离子水离心清洗 3 次,在空气气氛中 60 °C 干燥 12 h 后得到黄色的 H_2WO_4 粉末,该粉末置于气氛炉中,在氢气体积分数(3%~5%)不同的氢气和氩气混合气体中,500~600 °C 加热 1 h,得到最终的蓝黑色产物 H_xWO_3 粉末样品.

为了研究样品的 NIR 光吸收性能,将 H_xWO_3 粉末分散在火棉胶和乙醇混合溶液中,并按照乙醇质量:火棉胶质量:样品质量=1.0:0.93:0.15 进行混合,搅拌 24 h 后,用凹深 20 μm 的涂布器将溶液刮涂在玻璃上.

样品的粉末 X 射线衍射(XRD)数据在配备 Cu 靶的衍射仪(SmartLab 3 kW)上搜集,衍射峰的指标化和 Rietveld 结构精修分别通过 PowderX 和 Fullprof 软件完成.X 射线光电子能谱(XPS)在 AXIS Supra 型能谱仪上获得,样品中元素 W 的价态通过 XPS Peak 软件拟合得到.JSM-7001F 型扫描电子显微镜(SEM)用于表征样品的微观形貌,紫外-可见-近红外分光光度计(UV3600)用于测量薄膜样品的光吸收谱.

2 结果与讨论

不同实验条件对样品的物相会产生不同的影响,通过改变氢气和氩气混合气体中氢气的体积分数 N_{H_2} 以及加热温度,制备了不同的样品,样品编号、实验条件以及产物的物相列于表 1 中.样品 A,B,C,D 及它们的前驱物 $CaWO_4$ 和 H_2WO_4 的 XRD 图谱展示在图 1 中.

表 1 不同还原气氛和温度制备的样品

Tab. 1 Samples prepared under different reducing atmosphere and temperature

Sample	$N_{H_2}/\%$	$T/^\circ\text{C}$	Products	Sample	$N_{H_2}/\%$	$T/^\circ\text{C}$	Products
A	5	500	H_xWO_3, WO_2	C	3	600	H_xWO_3, WO_2
B	4	550	H_xWO_3, W_3O	D	3	500	H_xWO_3

从图 1(a)可以看出,通过固态反应法制备的 $CaWO_4$ 中没有杂相,衍射峰和标准卡片符合很好.在微波加热过程中 $CaWO_4$ 和 HCl 通过 $CaWO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + CaCl_2$ 进行反应.从图 1(b)可以看出反应产物的衍射峰和 H_2WO_4 的标准卡片完全相符,表明通过微波水热合成得到了纯相的 H_2WO_4 .

从图 1(c)和 1(d)以及表 1 的结果可以看出,在不同的 N_{H_2} 以及加热温度条件下制备的样品 A,B,C 和 D 的物相是不同的.当 N_{H_2} 或加热温度较高时,+6 价 W 离子除了部分被还原为 +5 价外,还会有 +4 价及接近 0 价的 W 离子出现.如图 1(c)所示,物相分析表明样品 A,B 和 C 的主相均为立方结构的氢钨青铜(PDF 卡片号为 072-1712),但仍有杂相 WO_2 或 W_3O 出现.通过优化实验条件,当 N_{H_2} 为 3%和加热温度为 500 °C 时,可以得到纯相样品.如图 1(d)所示,样品 D 的衍射峰和立方相的氢钨青铜(PDF 卡片号为 072-1712)符合很好,而且没有杂相,表明样品 D 为立方结构的 H_xWO_3 ,但 x 值仍需实验测定.

钨青铜中 W 的价态为 +5 和 +6 混合价态,为了进一步确认样品 D 中 W 的价态及含量,本文利用 XPS 对氢气还原前样品 H_2WO_4 以及还原后样品 D 的 W 4f 电子的芯能级进行了研究,图 2 展示了两个样品的 W 4f 电子 XPS 曲线.通过对谱线解谱分析发现, H_2WO_4 有一对自旋-轨道双峰 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2},分别出现在 35.2 eV 和 37.3 eV 处,如图 2(a)所示,对应 W 的 +6 价氧化态.对于样品 D,如图 2(b)的曲线拟合结果显示,W 有两对自旋-轨道双峰 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 分别对应 W 的两种不同氧化态,出现在 34.7 eV 和 36.8 eV 处的两个较强峰对应 +6 价氧化态,而出现在较低结合能 33.2 eV 和 35.3 eV 处的两个较弱峰对应 +5 价氧化态.因此从图 2 的结果可以看出,还原前样品 H_2WO_4 中只有 W^{6+} 离子,而氢气还原后样品 D 中除了 W^{6+} 离子外,还有 W^{5+} 离子.通过计算图 2(b)中的峰面积,可以得到 W^{5+} 和 W^{6+} 的原子比值为 0.34,从而得知 W^{5+} 占 25%.钨青铜 A_xWO_3 中 W^{5+} 离子含量取决于 A 的价态和 x ,对于 H_xWO_3 ,由于 H 离子为 +1 价,所以 x 应该等于 W^{5+} 离子数:W 总离子数,因此可以得出样品 D 中 x 值应该为 0.25,分子式为 $H_{0.25}WO_3$.

为了进一步研究立方相样品 $H_{0.25}WO_3$ 的晶体结构,根据立方相氢钨青铜的结构模型^[9],利用 Rietveld 方法对 XRD 数据进行了结构精修.图 3(a)展示了观察值、计算值以及两者差值的图谱.R 因子($R_{wp}=8.08$,

$R_{\text{exp}}=4.55, \chi^2=1.78$)均小于10,表明结果是可靠的.通过结构精修可得到 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 的空间群为 $Im-3$,晶胞参数为 $a=0.767\ 3(1)\text{nm}$.图3(a)的插图为沿 c 轴投影的晶体结构示意图,可以看出晶胞中 WO_6 八面体共顶点连接形成骨架结构, H 并不像其他钨青铜 A_xWO_3 中的 A 原子占据骨架的孔洞中心位置,而是和八面体的 O 原子形成羟基键^[9,35].如图3(a)的插图所示,每个 O 原子周围有 2 个 H 原子,两个 H—O 键长均为 0.11 nm,键角 H—O—H 为 66.4° , H 和 O 均位于平行于 ab, bc 和 ac 面的平面内, WO_6 八面体中的 W 和对顶角 O 形成的 3 个 O—W—O 键角均为 180° ,相邻八面体之间的 W—O—W 键角为 158.1° .

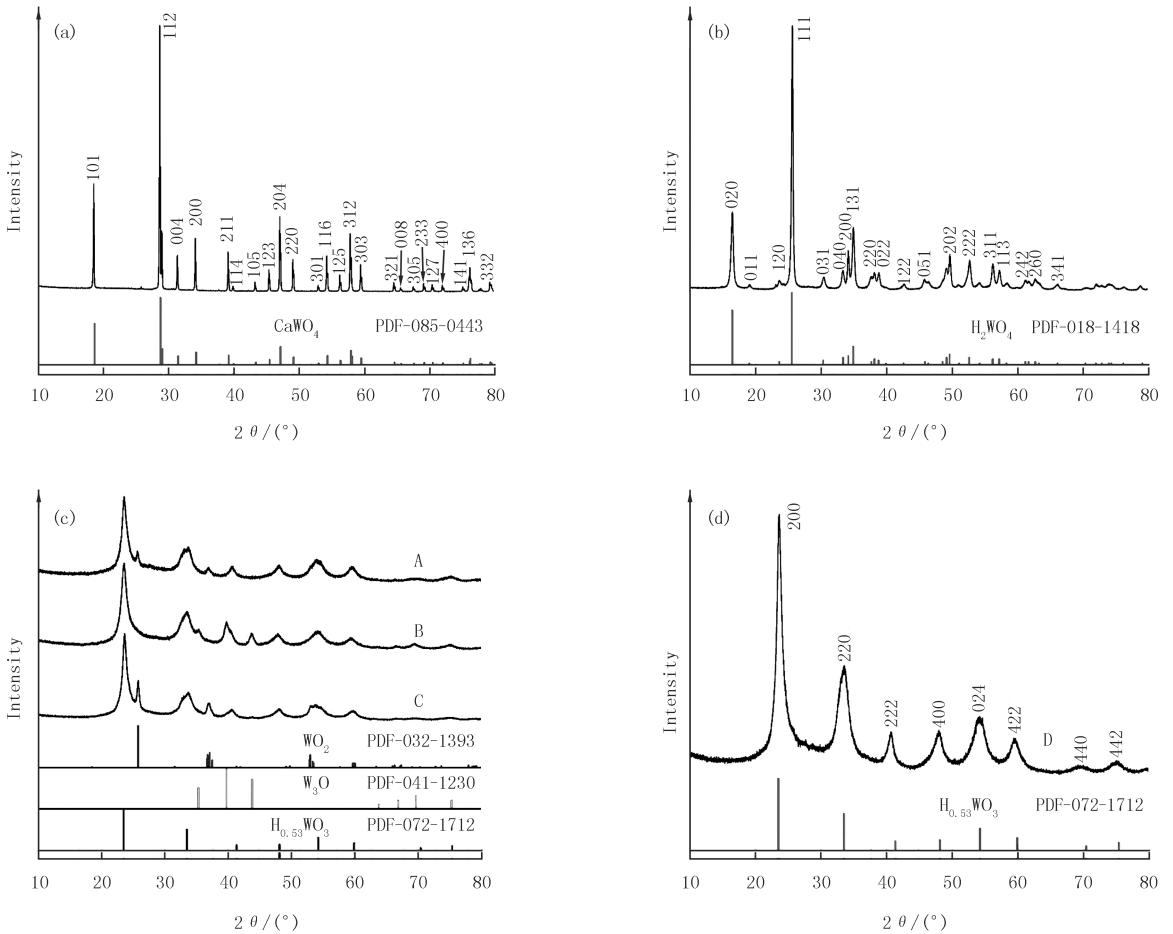


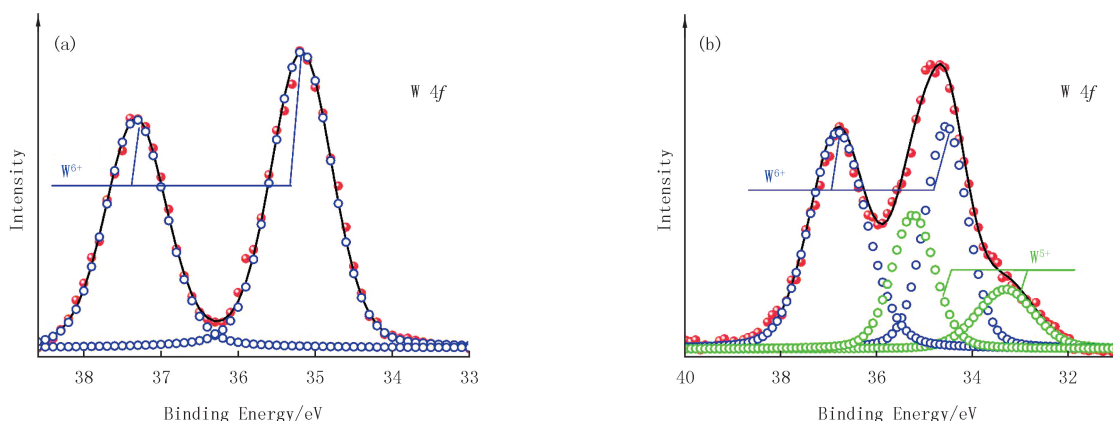
图1 前驱物 CaWO_4 (a) 和 H_2WO_4 (b) 以及样品 A, 样品 B, 样品 C (c) 和样品 D (d) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of precursors CaWO_4 (a) and H_2WO_4 (b), and samples A, B, C (c) and D (d)

图3(b)显示了 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 样品的 SEM 照片.颗粒的形状为不规则的片状,厚度约 50 nm,边长为 100~200 nm.另外,由 XRD 图谱,根据谢乐公式可计算出样品的平均晶粒尺寸为 14.5 nm.这些结果均表明通过微波辅助合成法得到了纳米立方氢钨青铜.

为了表征所制备纳米氢钨青铜样品的 NIR 光吸收性能,本文测量了氢气还原前样品 H_2WO_4 以及还原后样品 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 的紫外-可见-近红外吸收光谱.如图4所示, $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 在 NIR 光波段 780~2 500 nm 有明显的光吸收,而 H_2WO_4 在此波段则没有观察到吸收峰.这一结果表明纳米 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 具有 NIR 光吸收性能,而其光吸收机制应该和样品中 W 离子的 +5 和 +6 混合价态以及表面自由电子有关,即和纳米碱金属钨青铜相似,以如图5所示的 2 种方式吸收 NIR 光^[5].第 1 种方式被称为极化子跃迁模式.在 NIR 光的作用下, W^{5+} 离子上的电子可以跃迁到邻近的 W^{6+} 离子上,从而发生图5(a)所示的转变.这种方式能够吸收较短波长(730~1 100 nm)的 NIR 光.第 2 种方式为如图5(b)所示的局域表面等离子体共振(LSPR).由于 H 的插入,导带中会注入电子,当入射光波的波长大于纳米颗粒的尺寸时,会使得表面自由电子在入射光的作用下产生集体振荡,当电子的振荡频率与入射 NIR 光频率接近时,就会产生 LSPR.这种方式能够吸收较长波长

(1 100 ~ 2 500 nm)的 NIR 光.另外,图 4 显示 $H_{0.25}WO_3$ 的吸收谱在 NIR 光的较长波段,光吸收有一定的下降.这是因为纳米颗粒的形状对 LSPR 引起的光吸收影响较大^[36].如图 3(b)所示, $H_{0.25}WO_3$ 的纳米颗粒为片状.这一形状对于增强 NIR 光吸收而言可能并不是最好的,仍需要进一步的实验优化获得更有助于增强 LSPR 的微观形貌.



红色实心圆点为实验值,黑色线为总拟合值,蓝色和绿色空心圆点分别为 W^{6+} 和 W^{5+} 两种氧化态的拟合值.

图2 样品 H_2WO_4 (a) 和 D(b) 的 W 4f 电子 XPS 曲线

Fig.2 XPS curves of W 4f electrons in samples H_2WO_4 (a) and D(b)

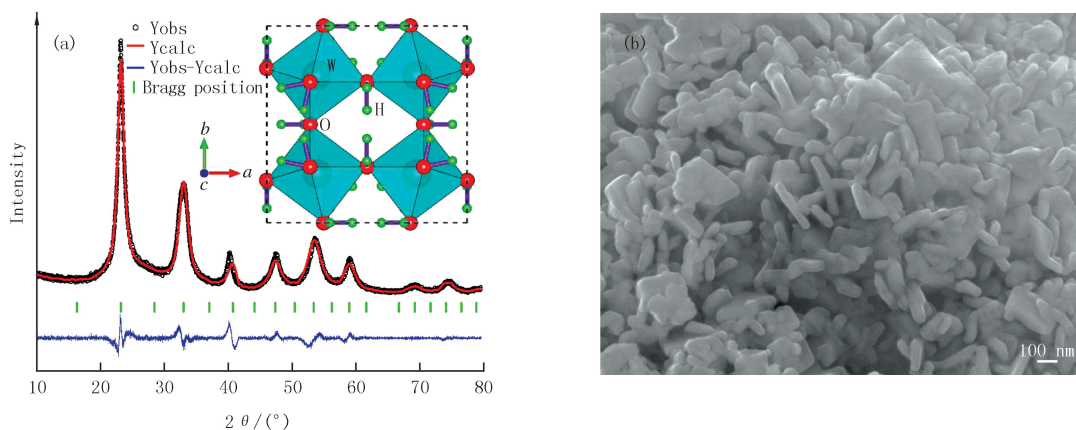


图3 氢钨青铜 $H_{0.25}WO_3$ 的 Rietveld 精修图谱和沿 c 轴投影的晶体结构示意图 (a) 以及 SEM 照片 (b)

Fig.3 Rietveld refinement pattern and crystal structure schematic projected along c-axis (a) and SEM image (b) of hydrogen tungsten bronze $H_{0.25}WO_3$

综合以上结果可知,利用微波合成和氢气还原相结合的方法可以制备出具有 NIR 光吸收性能的纳米氢钨青铜 $H_{0.25}WO_3$.在样品制备过程中微波加热和氢气还原的时间都为 1 h,而且微波加热后目标产物的分离也较容易,只需要经过清洗、离心和干燥即可.与已报道的氢钨青铜合成方法相比较,该方法具有快速简便的优点,将有助于促进纳米氢钨青铜在多个领域的进一步应用.

3 结 论

利用微波辅助合成法制备了纳米氢钨青铜,通过实验条件的优化得到了纯的立方相 H_xWO_3 ,XPS 曲线拟合结果表明样品中的 W 离子为 +5 和 +6 混合价态,通过 W^{5+} 和 W^{6+} 的原子比值可以确定 x 值为 0.25.结构精修显

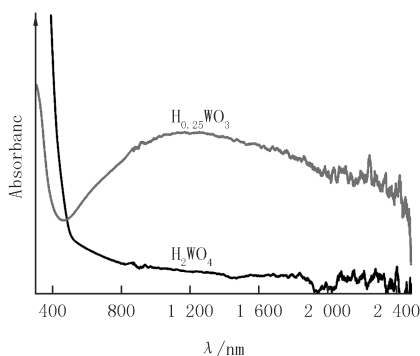


图4 样品 $H_{0.25}WO_3$ 和 H_2WO_4 的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of samples $H_{0.25}WO_3$ and H_2WO_4

示

示 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 的空间群和晶胞参数分别为 $Im-3$ 和 $a=0.767\ 3(1)\text{nm}$, 谢乐公式的计算结果和微观形貌照片均显示样品为纳米级的。吸收光谱显示纳米 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 具有 NIR 光吸收特性, 吸收机制应该包括极化子跃迁和 LSPR 两种模式。快速简便的微波辅助方法对纳米 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 的合成, 将有助于促进此类材料更广泛的应用。

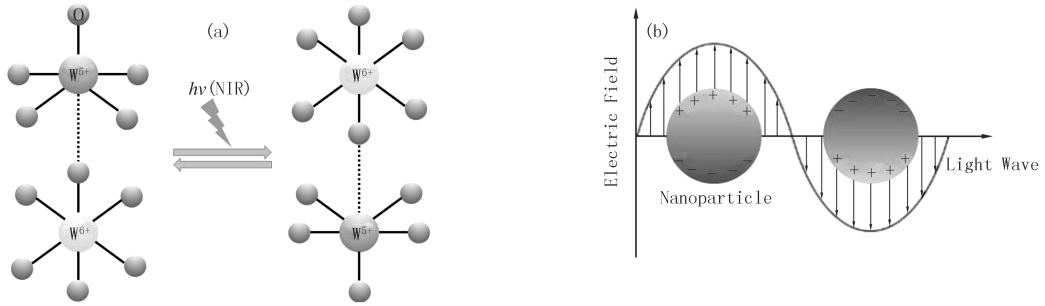


图5 氢钨青铜 $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$ 的NIR光吸收机制极化子跃迁(a)和LSPR(b)示意图

Fig. 5 Schematic of NIR light absorption mechanism including polaron transition (a) and LSPR (b) for hydrogen tungsten bronze $\text{H}_{0.25}\text{WO}_3$

参 考 文 献

- [1] WU X Y, LI Y, ZHANG G K, et al. Photocatalytic CO_2 conversion of $\text{M}_{0.33}\text{WO}_3$ directly from the air with high selectivity; insight into full spectrum-induced reaction mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5267-5274.
- [2] GAO Q, WU X M, CAI L G. Dual functionality of $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ nanocomposites for smart window: Energy saving and visible photocatalytic self-cleaning performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 196: 111-118.
- [3] WU M C, SHI Y, LI R Y, et al. Spectrally selective smart window with high near-infrared light shielding and controllable visible light transmittance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46): 39819-39827.
- [4] LI Y, WU X Y, LI J, et al. Z-scheme g- $\text{C}_3\text{N}_4@\text{Cs}_x\text{WO}_3$ heterostructure as smart window coating for UV isolating, Vis penetrating, NIR shielding and full spectrum photocatalytic decomposing VOCs[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 229: 218-226.
- [5] WU X Y, WANG J T, ZHANG G K, et al. Series of $\text{M}_x\text{WO}_3/\text{ZnO}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) nanocomposites: Combination of energy saving and environmental decontamination functions, *Applied Catalysis B-Environmental*[J]. *Environmental*, 2017, 201: 128-136.
- [6] LEE Y, LEE T, JANG W, et al. Unraveling the intercalation chemistry of hexagonal tungsten bronze and its optical responses[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(13): 4528-4535.
- [7] LIANG X, GUO C S, CHEN M, et al. A roll-to-roll process for multi-responsive soft-matter composite films containing Cs_xWO_3 nanorods for energy-efficient smart window applications[J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6): 319-325.
- [8] CUI G W, WANG W, MA M Y, et al. IR-driven photocatalytic water splitting with $\text{WO}_2\text{-Na}_x\text{WO}_3$ hybrid conductor material[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(11): 7199-7203.
- [9] WISEMAN P J, DICKENS P G. The crystal structure of cubic hydrogen tungsten bronze[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, 6(3): 374-377.
- [10] ZHANG L L, ZHANG H W, WANG B, et al. Construction of a dual-channel mode for wide spectrum-driven photocatalytic H_2 production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1076-1082.
- [11] ZHANG L L, ZHANG H W, WANG B, et al. A facile method for regulating the charge transfer route of WO_3/CdS in high-efficiency hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 244: 529-535.
- [12] WANG H P, ZHANG L, WANG K F, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 reduction to methane over $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ via Mo doping[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 243: 771-779.
- [13] LI Y F, SOHEILNIA N, GREINER M, et al. Pd@ $\text{H}_y\text{WO}_3\text{-x}$ nanowires efficiently catalyze the CO_2 heterogeneous reduction reaction with a pronounced light effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5610-5615.
- [14] YAN X Q, XU B R, YANG X N, et al. Through hydrogen spillover to fabricate novel 3DOM- $\text{H}_x\text{WO}_3/\text{Pt}/\text{CdS}$ Z-scheme heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117812.
- [15] MATSUURA S, YAMASAKU N, NISHIJIMA Y, et al. Characteristics of highly sensitive hydrogen sensor based on Pt- WO_3/Si microring resonator[J]. *Sensors*, 2019, 20(1): 96.
- [16] AMREHN S, WU X, WAGNER T. Tungsten oxide photonic crystals as optical transducer for gas sensing[J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(1): 191-199.
- [17] NAGAO M, KOBAYASHI K, LYU P L, et al. NO_x sensing characteristics of semiconductor gas sensors under controlled oxygen activity conditions using a proton-conducting electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): B397-B402.
- [18] MANDAL D, ROUTH P, MAHATO A K, et al. Flexible solid-state symmetric supercapacitors using $\text{H}_x\text{WO}_3@$ reduced graphene oxide composite with high volumetric energy and power densities[J]. *Chemelectrochem*, 2019, 6(19): 5136-5148.

- [19] WANG H Y, FAN R X, MIAO J Y, et al. Oxygen vacancies on the surface of H_xWO_{3-y} for enhanced charge storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 6780-6784.
- [20] YANG G, LIU X X. Electrochemical fabrication of interconnected tungsten bronze nanosheets for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 383: 17-23.
- [21] YANG J T, GE C, DU J Y, et al. Artificial synapses emulated by an electrolyte-gated tungsten-oxide transistor[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(34): e1801548.
- [22] KATASE T, ONOZATO T, HIRONO M, et al. A transparent electrochromic metal-insulator switching device with three-terminal transistor geometry[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25819.
- [23] YANG Q H, HAO Q, LEI J P, et al. Portable photoelectrochemical device integrated with self-powered electrochromic tablet for visual analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(6): 3703-3707.
- [24] SUZUKI K, WATANABE T, KAKEMOTO H, et al. Photo- and gas-tuned, reversible thermoelectric properties and anomalous photo-thermoelectric effects of platinum-loaded tungsten trioxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(24): 245109.
- [25] CASTRO F J, TONUS F, BOBET J L, et al. Synthesis of hydrogen tungsten bronzes H_xWO_3 by reactive mechanical milling of hexagonal WO_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(2): 537-540.
- [26] MIU E V, MCKONE J R. Comparisons of WO_3 reduction to H_xWO_3 under thermochemical and electrochemical control[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(41): 23756-23761.
- [27] LI X P, XIANG X D, YANG H Y, et al. Hydrogen tungsten bronze-supported platinum as electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(2): 314-318.
- [28] KHYZHUN O Y, SOLONIN Y M, DOBROVOLSKY V D. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 320(1): 1-6.
- [29] PAN B J, ZHAO K, LIU T, et al. Direct microwave synthesis of 11-Type Fe(Te, Se) polycrystalline superconductors with enhanced critical current density[J]. *Chinese Physics Letters*, 2019, 36(1): 017401.
- [30] LEI Y, GAO W S, ZHENG R, et al. Rapid synthesis, microstructure, and thermoelectric properties of skutterudites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 537-542.
- [31] 郭娟, 张锦榜, 郭倩, 等. K 掺杂 $Ca_3Co_4O_9$ 的微波合成和热电性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(4): 42-49.
GUO J, ZHANG J B, GUO Q, et al. Thermoelectric properties of K-doped $Ca_3Co_4O_9$ prepared by microwave synthesis[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2019, 47(4): 42-49.
- [32] GUO J, DONG C, GAO H, et al. Rapid preparation of $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ superconductor using hybrid microwave method[J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17(3): 1124-1129.
- [33] GUO J, DONG C, YANG L H, et al. Crystal structure and superconductivity of rubidium tungsten bronzes Rb_xWO_3 prepared by a hybrid microwave method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(4): 779-786.
- [34] CHEN R Z, GAO C J, BU K, et al. Charge density wave and crystal structure of K_xWO_3 ($x=0.20$ and 0.22) prepared by hybrid microwave method[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 2017, 188(1/2): 1-10.
- [35] WHITTINGHAM M S. Hydrogen motion in oxides: from insulators to bronzes[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(3/4): 255-263.
- [36] MATTOX T M, BERGERUD A, AGRAWAL A, et al. Influence of shape on the surface plasmon resonance of tungsten bronze nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(5): 1779-1784.

Microwave-assisted synthesis of hydrogen tungsten bronze

Zhang Yingjiu, Guo Qian, Liu Qingsong, Jin Sensen, Xie Yurui, Guo Juan, Liang Erjun

(School of Physics; Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Hydrogen tungsten bronzes are a class of materials with excellent optical and electrical properties and have a wide application prospect. The rapid and simple synthesis methods are very important to the practical application of hydrogen tungsten bronzes. In this work, the single-phase cubic hydrogen tungsten bronze $H_{0.25}WO_3$ has been synthesized by microwave-assisted heating method. The space group and lattice parameter are $Im\bar{3}$ and $a=0.767\ 3(1)\text{nm}$, respectively. The micro-morphology of sample shows the uniform disk-shaped particles with about 50 nm thickness and 100-200 nm length. The W ions possess the mixed valence of +5 and +6 and the obvious absorption peak appears in the near-infrared wavelength range(780-2 500 nm) for nano hydrogen tungsten bronze $H_{0.25}WO_3$. The near-infrared absorption mechanism of sample should be explained by two ways including polaron transition and localized surface plasmon resonance.

Keywords: hydrogen tungsten bronze; microwave-assisted synthesis; near-infrared absorption

[责任编辑 杨浦 刘洋]