

水热法制备超细焦绿石型三氧化钨及其表征

彭志宏, 吴旭, 周秋生, 喻晓剑, 齐天贵, 刘桂华, 李小斌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 在水热条件下利用纯 WO_3 作为添加剂能够直接从钨酸钠溶液中制备出超细焦绿石型三氧化钨 ($\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 粉体。结果表明: 往 100 g/L 的钨酸钠溶液中添加 WO_3 , 在密闭压力容器内, 在 140 °C 下反应 24 h, 反应率能达到 80% 左右。采用 XRD 和 SEM 等测试手段对水热产物进行表征, 产物为结晶良好的立方体结构, 颗粒的平均尺寸小于 1 μm 。EDS 检测表明: 所得产品含微量的 Na 元素, 经盐酸洗涤后可得到几乎不含杂质 Na 的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体。利用 IR 光谱测定水热条件下钨酸钠溶液的离子结构变化, 初步认为制备 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的生长基元为 WO_4^{2-} 。

关键词: 钨酸钠溶液; 水热处理; 焦绿石型三氧化钨; 超细粉体

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

Preparation of ultrafine pyrochlore-type tungsten trioxide powder by hydrothermal method and its characterization

PENG Zhi-hong, WU Xu, ZHOU Qiu-sheng, YU Xiao-jian, QI Tian-gui, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The ultrafine pyrochlore-type tungsten trioxide powders were hydrothermally synthesized from sodium tungstate solution by adding pure WO_3 powders to the reaction system. The results show that the precipitation rate of tungsten species in solution can reach 80%. XRD analyses results indicate that the precipitates are powders with cubic crystal structure. EDS analyses results reveal that a small amount of impurity of sodium is present in the precipitates and it can be completely removed by washing in the diluted hydrochloric acid. SEM micrographs show that the average diameter of the precipitates is less than 1.0 μm . Based upon IR technique, a new reaction mechanism is proposed that WO_4^{2-} may be the growth unit of pyrochlore-type tungsten trioxide during the hydrothermal precipitation process of sodium tungstate solution.

Key words: sodium tungstate solution; hydrothermal process; pyrochlore-type tungsten trioxide; ultrafine powder

焦绿石型三氧化钨 ($\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 以扭曲的 WO_6 八面体为结构基元、通过 W-O 刚性骨架的角顶构筑形成具有圆环孔道的层状结构^[1]。由于其具有分子筛的网状结构和介稳性, 在燃料电池^[1-2]、传感^[3]和光致变色^[4]等领域展现出广泛的应用前景, 因此, 近年来有关 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体材料的研究引起了广泛的关注。

目前公开报道的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 制备方法主要有软

化学合成法和水热合成法。1988 年, COUCOU 和 FIGLARZ^[5] 采用软化学合成法, 以 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备出 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。但是该法所得的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 存在晶格缺失, 而且含水量一般比完整的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 要少。水热合成法由于具备许多优点已被广泛用于无机材料合成和材料处理^[6], 在水热条件下, 溶液的黏度下降, 扩散、传质过程顺利, 反应

物活性提高,因此水热合成可代替某些高温固相反应。1989年, GÜNTER等^[7]采用水热法,在体系 pH 值为 3.0、温度为 300℃条件下合成钨酸镁的研究中偶然得到了 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。1990年, REIS等^[8]发现,在 pH 值为 3.5~4.5 之间可以得到 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体。GUO等^[1]认为用盐酸将钨酸钠溶液 pH 值调到 6.0 左右也能得到 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体,该方法使得制备 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 值范围有了进一步的拓宽。国内关于制备 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的研究很少,徐英明等^[9]以盐酸为添加剂调节 pH 值水热合成 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,该法所制备的粉体平均粒径较大,粉体团聚现象较明显,需经盐酸洗涤后才可以有效除去杂质 Na 元素。李小斌等^[10]通过添加有机物的方法制备的粉体粒径均匀,几乎不含杂质 Na 元素,焙烧后可直接得到 WO_3 ,但该法有机物用量大,成本较高。

综上所述,在水热环境下控制适当的 pH 值、反应温度和反应时间等条件,可以制备出粒度和结构比较稳定的粉体^[9-10],但它们均存在不同程度的纯度、粒度和成本等方面的问题。基于 WO_3 能在钨酸钠溶液中溶解,并改变体系的 pH 值,本文作者提出在水热条件下添加三氧化钨 (WO_3) 粉体,制备超细 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的新方法。

1 实验

1.1 实验装置

DY-8 群釜低压装置(中南大学机械厂生产),以甘油为加热介质,电加热,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

1.2 粉体制备

实验所用主要原料包括纯度为 99.5% 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,纯度为 99%、平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$ 的 WO_3 粉末。

首先,把 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于去离子水中,配制浓度为 $100\ \text{g/L}$ (以 WO_3 计)的钨酸钠溶液。然后,移取 $100\ \text{mL}$ 配制好的钨酸钠溶液至容积为 $150\ \text{mL}$ 的不锈钢密闭反应釜中,并添加一定质量的 WO_3 粉末,在 140°C 下恒温水热反应不同时间。水热反应过程中,每隔一段时间将溶液冷却后进行取样,并测定反应体系溶液的 pH 值以及反应率。反应最终沉淀产物用蒸馏水洗涤 4~5 次,然后在 50°C 真空干燥箱中恒温干燥 4 h,所得粉体样品进行相关检测分析。

1.3 分析与测试

利用 D8 X 射线衍射仪(西门子公司生产, Cu K_α 射线($\lambda=1.54056\ \text{\AA}$),管压 $40\ \text{kV}$,电流 $30\ \text{mA}$)对粉体样品进行物相分析。利用 JSM-6360LV 扫描电镜(日本 JEOL 公司)对粉体样品进行形貌分析。利用 GENESIS-60S 能量色散 X 射线荧光光谱仪(美国 EDAX 公司)对粉体样品进行成分分析。利用 6700 型红外光谱仪(NICOLET 公司)、采用溴化钾压片法采集溶液的红外光谱。溶液中的 WO_3 浓度用分光光度法(7230G 分光光度计)进行分析,显色剂为硫氰酸钾,还原剂为三氯化钛。钨酸钠溶液反应率(η)的计算公式为:

$$\eta = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_0 和 w_t 分别代表原始钨酸钠溶液中和水热反应 t 时刻溶液中 WO_3 的质量浓度, g/L 。

2 结果与讨论

2.1 WO_3 添加量对钨酸钠溶液反应率的影响

李小斌等^[10]的研究发现,在高温密闭条件下,向钨酸钠溶液体系中添加酸性有机物,控制溶液体系 pH 值在 7.0~9.0 之间,能够获得 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体,但酸性有机物对溶液污染严重,且难以实现碱液的循环。由于 WO_3 易溶于碱性溶液,能起到中和游离碱降低体系 pH 值、同时增大 WO_4^{2-} 浓度的作用。因此,本文作者提出通过添加适量 WO_3 粉体调节体系 pH 值,水热制备 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的新思路,并着重考察 WO_3 添加量对钨酸钠溶液反应率的影响。不同条件下钨酸钠溶液的反应率和溶液体系的 pH 值随反应时间变化关系分别如图 1 和 2 所示。其中添加系数 C 为所添加的 WO_3 的质量与溶液中所含 WO_3 的质量的比值,曲线 a 和 b 分别代表添加系数 C 为 4 和 2 的反应体系。

从图 1 和 2 可看出,钨酸钠溶液的反应率和 pH 值与反应时间和 WO_3 添加量有关。当 WO_3 添加系数为 4,反应时间大于 20 h,反应率可以达到 80% 左右;当 WO_3 添加系数为 2,反应时间为 25 h 时,反应率约为 70%。整个反应过程总体呈现先溶解后沉淀析出的状态,在反应的初始阶段,添加的 WO_3 粉体溶解于钨酸钠溶液中,导致溶液 WO_4^{2-} 浓度升高,溶液 pH 值显著降低。因此,在水热反应进行的前几个小时内,钨酸钠溶液反应率小于 0;随着水热反应的进行,

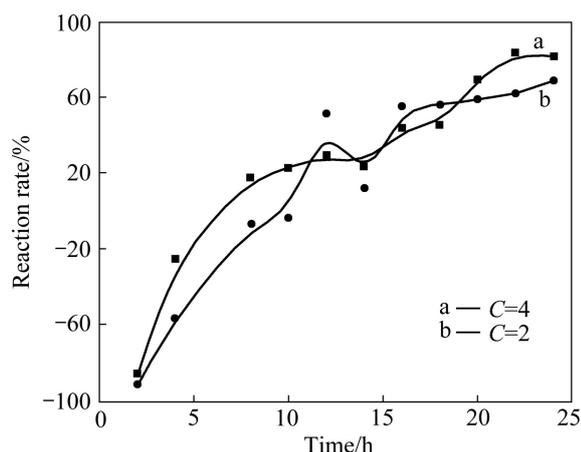


图 1 不同添加系数下钨酸钠溶液的反应率随水热反应时间的变化

Fig. 1 Variation of reaction rate of Na_2WO_4 solution with hydrothermal reaction time at different adding coefficients

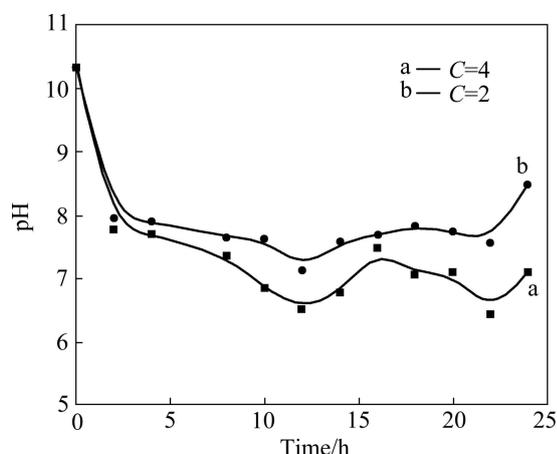


图 2 不同添加系数条件下钨酸钠溶液的 pH 值随水热反应时间的变化

Fig. 2 pH variation of sodium tungstate solution with hydrothermal reaction time at different adding coefficients

$\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 开始析出, 溶液 WO_4^{2-} 浓度降低, 当反应进行到 8 h 以后, 反应率大于 0。随着反应率的升高, 体系 pH 值缓慢降低; 在反应的最后阶段, 随着反应率的不断升高, 溶液的 pH 值呈现上升的趋势。反应过程溶液 pH 值变化表明: 添加适量的 WO_3 能将溶液 pH 值稳定在 6.5~8.0 范围内, 该 pH 范围有利于 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的析出。对比反应体系 a 和体系 b 可以看出: 在本试验条件下, 添加系数 C 越大, 反应率越高。这是因为添加的 WO_3 量越多, 溶解后体系 pH 值相对越低, 能够为反应提供更多的 H^+ , 从而有利于提高反应率。

2.2 反应产物表征

不同添加系数的钨酸钠溶液体系水热反应不同时间后所得沉淀产物的 XRD 谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 样品的衍射峰都非常尖锐, 峰宽差别比较小。其中曲线 a 为添加系数 2、水热反应 24 h 的沉淀产物, 其衍射峰符合立方晶系 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰, 并且几乎没有杂峰, 说明该粉体纯度高, 添加物 WO_3 已经转化成 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 而曲线 b 和 c 为添加系数为 4、不同水热反应时间的沉淀产物, 其衍射谱中均有部分杂峰, 经分析认为产物包括新生成的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 以及部分未溶解的 WO_3 粉体。这是由于加入 WO_3 量过多, 当部分 WO_3 溶解, 降低了溶液的 pH 值 ($\text{pH} < 7$) 以后, 剩下的 WO_3 难以快速完全溶解, 故样品中除水热反应析出的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 外, 尚含有部分未溶解的 WO_3 。对曲线 b 和 c 的衍射谱进行比较后可以看出, 反应 48 h 以后, WO_3 的峰强明显减弱, 这说明在水热反应过程中, 作为添加物的 WO_3 在体系中存在继续溶解的现象, 并且随后以 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 从溶液中沉淀析出。

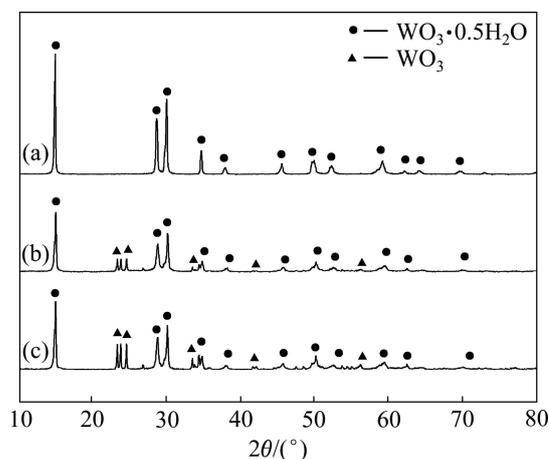


图 3 不同添加系数和反应时间下钨酸钠溶液水热反应产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of hydrothermal products obtained from Na_2WO_4 solution at different adding coefficients and reaction times: (a) $C=2$, $t=24$ h; (b) $C=4$, $t=48$ h; (c) $C=4$, $t=2$ h

不同 WO_3 添加系数的钨酸钠溶液水热反应 24 h 后得到的反应产物的扫描电镜照片如图 4 所示。从图 4 可以看出, 添加 WO_3 粉体后, 钨酸钠溶液的水热反应产物为立方体结构, 颗粒的平均尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 。作为添加物的 WO_3 粉体亦呈现明显的立方体结构, 但颗粒粗大, 其平均粒径达到 $50 \mu\text{m}$ 左右(见图 4(a))。在水热反应过程中, 随着添加物 WO_3 的溶解, 体系 pH 值降低, 为水热反应提供 H^+ , 有利于反应的进行, 生

成 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。但 WO_3 添加量过多, 体系 pH 更低, 且有部分 WO_3 溶解不完全。 WO_3 添加系数为 4 的水热反应产物为 WO_3 和 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 从图 4(b) 可以看出, 残留有较多未溶解完全的细粒 WO_3 粉体, 且整体粒度较细, 这一过程也说明添加的 WO_3 粉体在水热反应体系中发生溶解。徐英明等^[4]的研究也表明: 水热反应体系 pH 降低, 产物粒子尺寸变小。

钨酸钠溶液水热反应产物的 EDS 分析结果(见图 5)表明, 产物中除了含有 W、O 等元素外, 还含有微量的 Na 元素(图 5(a))。将水热产物置于 1 mol/L 的盐酸中于常温下搅拌 1 h 后, Na 元素的峰强明显减

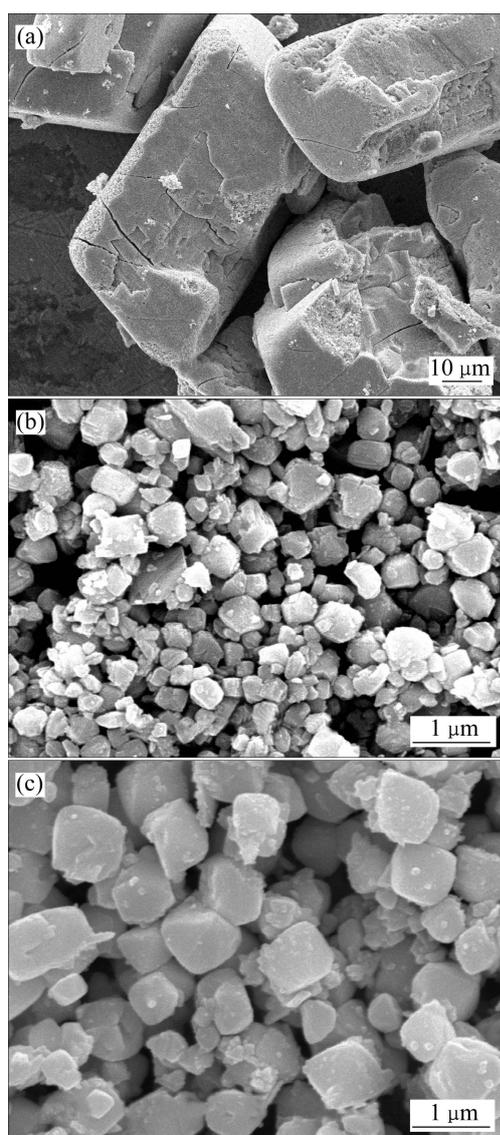


图 4 添加的 WO_3 粉体和钨酸钠溶液水热反应产物的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM micrographs of WO_3 added to system and hydrothermal products from Na_2WO_4 solution: (a) WO_3 powders added; (b) Products, $C=4$; (c) Products, $C=2$

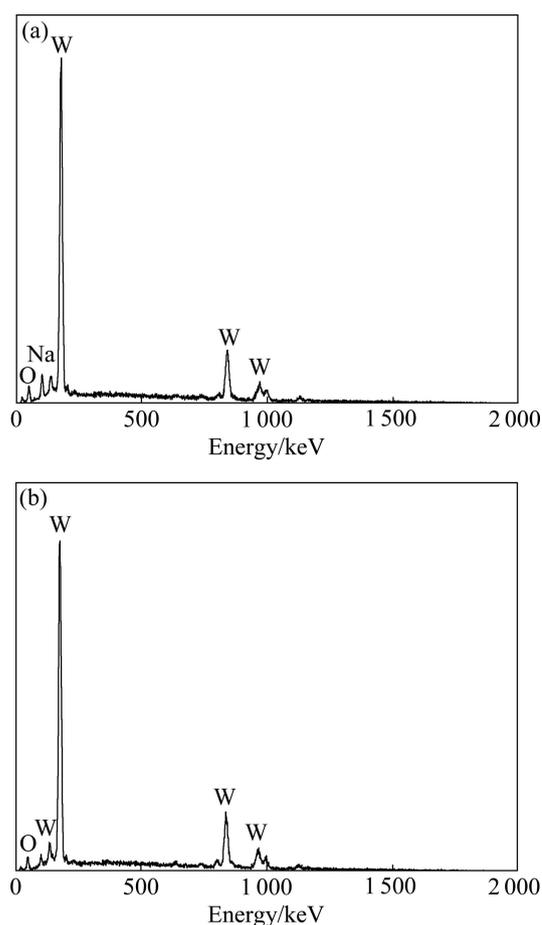


图 5 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体的 EDS 谱

Fig. 5 EDS spectra of $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ powders: (a) Original hydrothermal product; (b) Hydrothermal product washed by 1 mol/L HCl

弱, 几乎难以检测到(见图 5(b))。水热产物中 Na 元素的存在有多方面的原因: 一是由于反应得到的产品都是超细的颗粒, 造成产品洗涤困难, 因此产品在洗涤的时候不能完全将残留在产品表面的 Na^+ 清除; 二是由于当反应体系 $\text{pH} < 7.0$ 时, 尤其是在钨酸钠溶液酸化程度比较高的情况下, 溶液中还可能存在 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 、 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ 、 $\text{HW}_{12}\text{O}_{41}^{9-}$ 、 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{8-}$ 、 $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ 和 $\text{HW}_{12}\text{O}_{39}^{5-}$ 等多钨酸根离子或络合离子^[11-12], 其中部分离子易于与溶液中的 Na^+ 和 H^+ 等阳离子结合形成沉淀, 夹带在 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体中一起进入固相中, 当粉体的团聚现象比较明显时, 这种夹带现象愈加严重; 三是由于水热产物 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 本身是一类具有多维孔道结构的化合物^[5, 13], 其三维孔道中易夹带微量的 Na^+ 。

因此, 要制备不含 Na 元素的 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 粉体, 且要保证一定的反应率, WO_3 粉体的添加量应适当, 以保证溶液 pH 维持在 7.0~8.0 之间, 减少产品的团聚。

同时为了完全除去产品中的 Na 元素, 在水热产物洗涤过程中应加入少量的盐酸。

2.3 反应机理探讨

较早的研究^[14]表明, 钨酸钠溶液浓度在 0.01~0.02 mol/L、pH 值为 7.04~9.30 时, 溶液中除 WO_4^{2-} 外还存在 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, 且该离子的数量随溶液浓度增加而增多。MAKSIMOVSKAYA 和 BURTSEVA^[15]以及 LIU 等^[16]认为将钨酸钠溶液 pH 调为 7.0~8.5 时, 溶液中主要存在 $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 和 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$, 是否存在 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 则存在争论, 这是因为后者的结构基元与前两者极其接近, 均为 WO_6 八面体结构^[17], 很难用现代检测方法区分开。从元素组成来看, $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 更易与 $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ($\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 从结构上关联起来。

为了研究该过程的反应机理, 通过 IR 测试分析添加系数为 2 的溶液体系在水热反应过程中溶液离子结构变化情况(见图 6), 其中 828.46 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 WO_4 原子基团的伸缩振动峰^[18], WO_4 原子基团为简单四面体结构, 是 WO_4^{2-} 的结构基元, 谱中并没有发现有 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在。从图 6 还可看出, 随着水热反应的进行, 变化较大的是 828.46 cm^{-1} 处 WO_4 原子基团, 也就是 WO_4^{2-} 所对应的吸收峰, 该吸收峰逐渐减弱, 表明随着 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的析出, WO_4^{2-} 浓度相应降低。

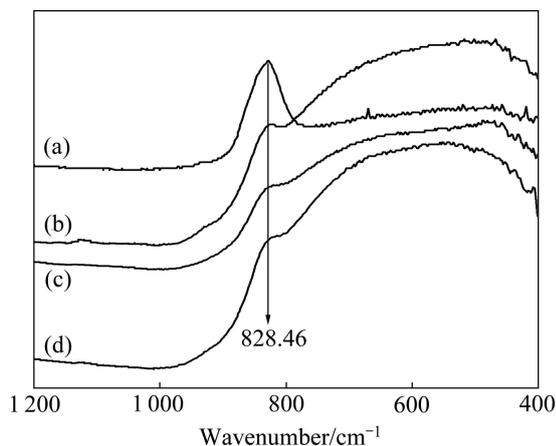
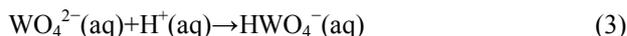
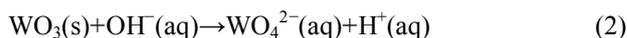


图 6 不同水热反应时间下 Na_2WO_4 溶液的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of Na_2WO_4 solutions during hydrothermal reaction process: (a) $t=0$, pH=10.33; (b) $t=4$ h, pH=7.98; (c) $t=24$ h, pH=7.65; (d) $t=60$ h, pH=7.84

因此, 可以初步认为 WO_4^{2-} 是 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出过程中的生长基元, 添加 WO_3 粉体后通过 WO_3 在碱性溶液中水热条件下溶解-沉淀, 实现晶型转变。 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 从钨酸钠溶液中水热沉淀析出可能按照

以下反应式进行:



钨酸钠溶液水热反应机理及其离子的存在形态尚有待于进一步深入研究。

3 结论

1) 钨酸钠溶液中添加 WO_3 粉体, 通过 WO_3 在碱性溶液水热条件下溶解-沉淀, 实现晶型转变, 能够制备出 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 超细粉体。

2) 在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 添加适量的 WO_3 能将钨酸钠溶液的 pH 值控制在 6.5~8.0 之间, 钨酸钠溶液的反应率可以达到 80% 左右。

3) WO_4^{2-} 是钨酸钠溶液水热反应过程中 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 析出的生长基元。

REFERENCES

- [1] GUO Jing-dong, LI Y J, STANLEY W M. Hydrothermal synthesis of electrode materials[J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 461-464.
- [2] YU Ai-shui, KUMAGAI N, YASHIRO H. Synthesis of pyrochlore tungsten trioxide thin film and electrochemical intercalation[J]. Solid State Ionics, 1997, 100(3/4): 267-273.
- [3] LI Y J, TSAI P P. Lacunar pyrochlore-type tungsten oxides as humidity-sensing materials[J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88(part 2): 1001-1004.
- [4] 徐英明, 霍丽华, 赵辉, 高山, 赵经贵. 介稳态氧化钨超微粉体的水热合成与光致变色性质研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 538-542.
XU Ying-ming, HUO Li-hua, ZHAO Hui, GAO Shan, ZHAO Jing-gui. Hydrothermal synthesis and photochromism property of superfine powders of metastable tungsten oxide[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(4): 538-542.
- [5] COUCOU A, FIGLARZ M. A new tungsten oxide with 3D tunnels: WO_3 with the pyrochlore-type structure[J]. Solid State Ionics, 1988, 28/30(part 2): 1762-1765.
- [6] BYRAPPA K, YOSHIMURA M. Handbook of Hydrothermal Technology: A technology for crystal growth and materials processing[M]. Norwich, New York: William Andrew Publishing, 2001: 1-43.
- [7] GÜNTHER J R, AMBERG M, SCHMALLE H. Direct synthesis and single crystal structure determination of cubic

- pyrochlore-type tungsten trioxide hemihydrate $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1989, 24(3): 289–292.
- [8] REIS K P, RAMANAN A, WHITTINGHAM M S. Hydrothermal synthesis of sodium tungstates[J]. *Chemistry of Materials*, 1990, 2(3): 219–221.
- [9] 徐英明, 程晓丽, 高山. 焦绿石型 WO_3 超细粉体的水热合成与表征[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2002, 7(6): 70–74.
XU Ying-ming, CHENG Xiao-li, GAO Shan. Hydrothermal synthesis and characterization of superfine power of pyrochlore-type tungsten trioxide[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2002, 7(6): 70–74.
- [10] 李小斌, 彭志宏, 李建圃, 刘桂华, 周秋生, 齐天贵. 一种从钨酸钠溶液制备氧化钨水合物的工艺: 中国, 201010022046[P]. 2010–01–12.
LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LI Jian-pu, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng, QI Tian-gui. A hydrothermal method of preparation tungsten oxide hydrate from sodium tungstate solution: China, 201010022046[P]. 2010–01–12.
- [11] DUNCAN J F, KEPERT D L. Polyanion equilibria in aqueous solution. Part I: The quantitative analysis of acidified tungstate solutions[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1961: 5317–5325.
- [12] DUNCAN J F, KEPERT D L. Polyanion equilibria in aqueous solution. Part II: A thermodynamic study of the paratungstate anion[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1962: 205–214.
- [13] SHIM J, LEE C R, LEE H K. Electrochemical characteristics of Pt- WO_3/C and Pt- TiO_2/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell[J]. *Power Sources*, 2001, 102(1/2): 172–177.
- [14] KARIMOVA L K. Chemistry and chemical technology of rare and nonferrous metals[M]. Tashkent: Fan, 1974: 59–70. (in Russian)
- [15] MAKSIMOVSKAYA R I, BURTSEVA K G. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solution [J]. *Polyhedron*, 1985, 4(9): 1559–1562.
- [16] LIU Shi-jun, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, LI Song-qin. Raman spectral study on isopolytungstates in aqueous solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1998, 8(4): 688–692.
- [17] COURCOT B, BRIDGEMAN A J. Structural and vibrational study of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ and $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(39): 10540–10548.
- [18] KAZUO N. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 147–160.

(编辑 李艳红)