

# 铷、铯钨青铜粉末及其透明隔热薄膜

吕剑锋, 谭彦妮, 邹俭鹏, 陈晔松, 王艺霏, 张培森, 孙之芄, 段鑫

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 通过水热反应制备棒状和片状的铷、铯钨青铜纳米粉末, 并对粉末进行热处理, 之后使用旋涂法在玻璃上制备钨青铜透明隔热薄膜。通过 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜等对粉末进行表征, 并研究其光热性能。使用紫外可见近红外光谱分析钨青铜薄膜近红外屏蔽性能, 并测试其隔热性能。结果表明, 热处理后的钨青铜粉末具有优异的光热性能, 具有光热治疗癌症的应用前景。相比于棒状, 片状的铷、铯钨青铜薄膜具有更高的近红外屏蔽率, 分别为 95% 和 98.8%。使用片状铷、铯钨青铜薄膜的玻璃室内温度相比使用空白玻璃分别下降了 9.4 和 8.5 °C。综上, 片状铷、铯钨青铜具有优异的近红外屏蔽性能, 在节能和光热治疗领域具有巨大的应用前景。

**关键词:** 铷钨青铜; 铯钨青铜; 透明隔热薄膜; 节能材料; 近红外吸收

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2757-08

随着我国城市化的发展, 民用建筑耗电占城市总耗电的 40% 以上, 且用电量持续增长, 消耗了大量的国家能源<sup>[1]</sup>。其中, 空调和照明是导致建筑高耗电的主体 (尤其对于玻璃幕墙建筑而言), 因此减少建筑耗电是节能减排和实现“双碳目标”的重要途径<sup>[2-3]</sup>。由于普通玻璃不具有屏蔽特定波长光线的的能力, 使可见光和红外线均能通过玻璃进入室内, 导致室温升高, 增加制冷所用耗电<sup>[4]</sup>。为了实现玻璃窗口节能, 开发一种具有透明隔热功能的玻璃薄膜具有重要意义<sup>[5]</sup>。

纳米钨青铜 ( $M_xWO_3$ ,  $M < 0.33$ ) 是一种可以吸收近红外光线的透明导电氧化物,  $M = Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , 这些掺杂的离子进入氧化钨的六方通道, 形成六方结构<sup>[6-8]</sup>。六方结构的钨青铜具有特殊的表面结构和内部化学价态的变化, 能够吸收红外线 (780~2500 nm) 转化为热量<sup>[9]</sup>。Guo 等<sup>[10-12]</sup>制备了铯钨青铜 ( $Cs_xWO_3$ ), 铷钨青铜 ( $Rb_xWO_3$ ), 铵钨青铜 ( $(NH_4)_xWO_3$ ) 等钨青铜粉末, 将其制成薄膜后均具有良好的近红外屏蔽性能。

$M_xWO_3$  的制备方法包括固相法、溶剂热和水热法<sup>[13-16]</sup>。其中, 固相法需要使用氢气还原, 增加制备过程中的危险系数, 而且制备粉末的粒径较大, 不利于均匀浆料的制备。Lee 等<sup>[17]</sup>使用固相法合成了  $Cs_xWO_3$ ,  $Rb_xWO_3$  和  $K_xWO_3$ 。然而由于  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$  的半径不同, 导致钨青铜中钨氧八面体 ( $[WO_6]$ ) 畸变程度不同, 影响不同钨青铜的稳定性。水热法和溶剂热法生

成的粉末均匀且细小, 且通过调节溶剂的种类和水热条件可以控制生成粉末的形貌<sup>[18-20]</sup>。Wu 等<sup>[21]</sup>通过溶剂热法分别将  $Rb_xWO_3$ ,  $(NH_4)_xWO_3$ ,  $K_xWO_3$  与氧化锌 ( $ZnO$ ) 复合, 其中  $Rb_xWO_3/ZnO$  在保持较高可见光透过率的同时具有最优异的近红外屏蔽性能, 而且具有催化降解氮氧化物的功能。但以上研究只比较了不同掺杂离子对钨青铜近红外性能的影响, 未研究粉末形貌的影响。Kim 等<sup>[22]</sup>比较了圆盘形、棒状和颗粒状的  $Cs_xWO_3$  表面等离子共振效应, 发现各向异性大的圆盘形粉末横向共振和纵向共振更强烈, 对于红外波的吸收更强烈。因此, 钨青铜中粉末形貌的调控也是影响其近红外屏蔽性能的关键<sup>[23]</sup>。然而上述的研究中, 没有系统比较不同形貌和掺杂离子对钨青铜近红外屏蔽性能的影响。

为了研究不同形貌和掺杂离子对钨青铜近红外屏蔽性能的影响, 本实验通过控制水热法中油胺和硫脲的成分和含量, 制备棒状和片状的铯钨青铜和铷钨青铜纳米粉末, 研究粉末形貌和热处理对粉末性能的影响。最后研究钨青铜透明隔热薄膜的可见光透过率和近红外屏蔽性能。

## 1 实验

**主要试剂:** 仲钨酸铵水合物 ( $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot xH_2O$ , 上海阿拉丁), 氯化铷 ( $RbCl$ , 上海阿拉丁), 氯化铯 ( $CsCl$ , 上海麦克林), 油胺 ( $C_{18}H_{37}N$ , 上海阿达

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 中南大学大学生创新创业项目 (XCX2022094)

作者简介: 吕剑锋, 男, 1997 年生, 硕士生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-88836296, E-mail: 908804409@qq.com

马斯), 硫脲 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 上海阿达马斯), 盐酸 (HCl, 国药集团), 聚乙烯醇 1750±50 (PVA, 国药集团), 以上试剂均为分析纯。

首先将 0.2 mmol 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>·xH<sub>2</sub>O 粉末溶解于 30 mL 超纯水中。同时将 2 mL HCl (8 mol/L) 溶解于 10 mL 去离子水中, 之后将 CsCl, RbCl 分别溶解于盐酸溶液中。之后将混合酸溶液以滴定的方式, 逐滴加入到仲钨酸铵溶液中, 观察到溶液逐渐变为白色悬浮液。搅拌一段时间后加入油胺, 搅拌均匀后倒入 100 mL 的水热釜中, 进行水热反应。水热反应结束后, 将生成的粉末用去离子水和乙醇分别清洗 3 次, 然后放入干燥箱中进行干燥。干燥 12 h 后, 将获得的蓝色粉末进行研磨待用。片状的铯钨青铜和铷钨青铜粉末是在上述的酸溶液基础上添加硫脲制备的。棒状和片状的铯、铷钨青铜分别命名为 CWO-r, CWO-p, RWO-r, RWO-p。4 种钨青铜粉末的原料配比和水热条件如表 1 所示。

钨青铜粉末的热处理: 将钨青铜粉末在管式炉的氩气气氛、600 °C 的条件下保温 1 h 后冷却, 将获得的蓝黑钨青铜粉末分别命名为 CWO-p-H, CWO-r-H, RWO-p-H 和 RWO-r-H。

以文献常用的旋涂法制备钨青铜薄膜<sup>[24-25]</sup>: 称取 300 mg 热处理后的钨青铜粉末, 超声 30 min 使粉末

均匀分散于 2 mL 水中, 形成稳定的分散液。将该分散液与同体积的质量分数 10% 的 PVA 溶液进行高速搅拌混合, 静置后获得钨青铜浆料。然后将适量的浆料采用旋涂法涂敷在 25 mm×25 mm 的玻璃片上, 控制转速为 1500 r/min, 旋转时间为 3 min, 最终获得一层深蓝色透明薄膜。

采用 X-射线衍射 (XRD, PANalytical Empyren) 和傅里叶红外光谱 (FTIR, Thermo is-50) 对钨青铜粉末进行物相分析。采用扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN MIRA4) 和电子透射显微镜 (TEM, Thermo Talos F200i) 对粉末的形貌和晶体结构进行表征。利用热重和差热分析 (TG 和 DTA, 耐驰 TGA209F1 以及 204F1) 分析热处理过程中物相的变化。使用紫外-可见-近红外光分光光度计 (UV-Vis-NIR, 日本日立制作所 U-4100) 对薄膜近红外屏蔽性能进行测试。

粉末的光热性能测试: 称取 50 mg 的钨青铜粉末, 放在 25 mm×25 mm 的玻璃片上并铺平。之后在 15 cm 的高度, 使用 500 W 碘钨灯进行照射, 每过 10 s 使用红外摄像测温仪对粉末中心温度进行测试。

采用自建装置, 其密室的底部和四周由木制材料构成, 顶部由厚泡沫材料和测试所用的玻璃片构成, 其示意图如图 1 所示。其中所用光源为 500 W 碘钨灯。

表 1 4 种钨青铜粉末样品水热原料配比和温度条件

Table 1 Hydrothermal experimental composition and temperatures for four kinds of tungsten bronze powder samples

Sample	n(RbCl)/mmol	n(CsCl)/mmol	n(CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S)/mmol	v(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N)/mL	T/°C
CWO-p	-	1	3	1	220
CWO-r	-	1	-	1	220
RWO-r	2	-	-	3	240
RWO-p	2	-	3	3	240

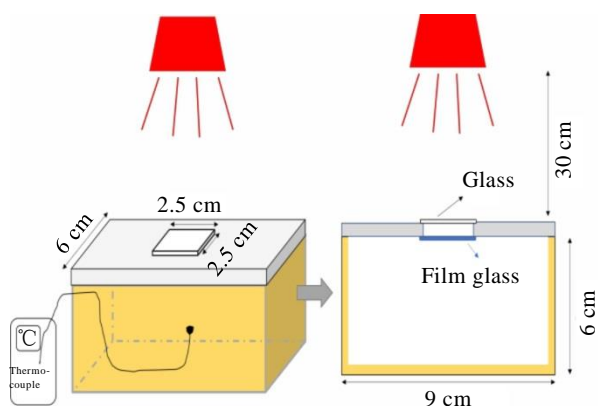


图 1 隔热测温实验示意图

Fig.1 Schematic of heat insulation temperature test

## 2 结果与讨论

### 2.1 钨青铜粉末的表征

图 2 是 4 种钨青铜粉末的 XRD 图谱。CWO-r 和 CWO-p 的 XRD 图谱以及 RWO-r 和 RWO-p 的 XRD 图谱与六方相 Cs<sub>0.2</sub>WO<sub>3</sub> 和 Rb<sub>0.27</sub>WO<sub>3</sub> 的标准衍射谱一致, 表明铯、铷钨青铜粉末中没有其他杂相。铷钨青铜中 (100) 晶面强度高于 (112) 晶面强度, 与铯钨青铜恰好相反, 这是区分两者的标志。在 XRD 图谱中, 4 种钨青铜的 (002) 晶面与标准图谱相比较, 意味着水热环境中钨青铜晶体是沿 (002) 方向进行生长的。

图 3 为棒状和片状的铯钨青铜和铷钨青铜粉末 SEM 形貌, CWO-r 和 RWO-r 形貌如图 3a, 3c 所示,

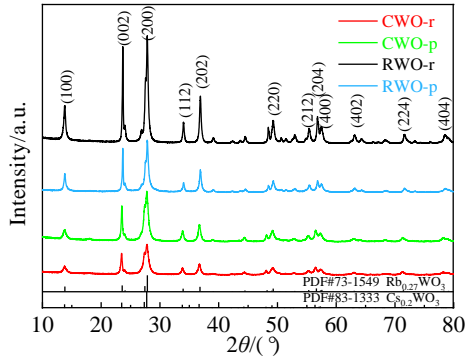


图 2 钨青铜粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of bronze and rubidium tungsten bronze powder

粉末为棒状。图 4 为钨青铜粉末的 TEM 照片, 从图 4a 和图 4b 看出, CWO-r 和 RWO-r 的长度为几百纳米, 宽度为几十纳米, 且 RWO-r 的粒径稍大于 CWO-r。在制备过程中添加硫脲后, 粉末形貌由棒状转变为片状, 如图 3b, 3d。CWO-p 纳米片状粉末的宽度在 50~100 nm, 长度在 200~400 nm。RWO-p 长和宽均比 CWO-p 大, 其宽度在 100 至 200 nm 之间, 长度 400 nm。

从图 3 与图 4 中能够清晰的观察到, 棒状和片状的铷钨青铜粉末的尺寸大于铯钨青铜粉末。两者粉末尺寸的差别主要是由于水热温度的不同, 较高水热温度会促进晶体的生长, 使粉末颗粒粒径增加<sup>[12]</sup>。图 4e 至图 4h 是对应 4 种粉末的高分辨图, RWO-r 和 CWO-r 的面间

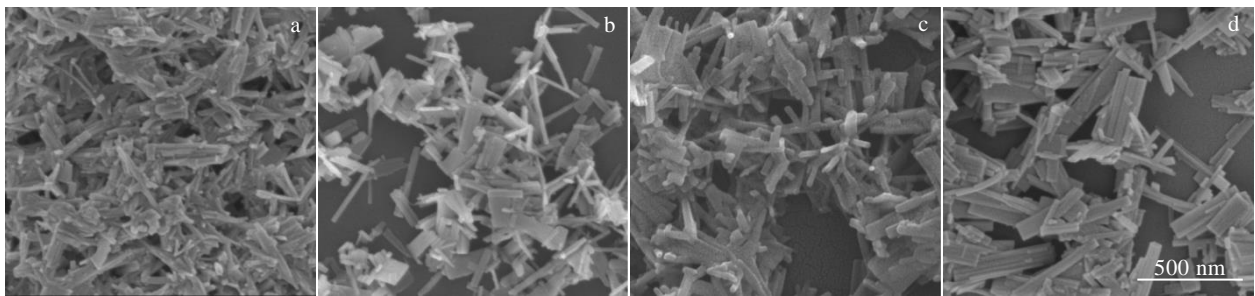


图 3 棒状和片状的铯钨青铜和铷钨青铜粉末 SEM 照片

Fig.3 SEM images of bronze and rubidium tungsten bronze powders in rod and sheet form: (a) CWO-r, (b) CWO-p, (c) RWO-r, and (d) RWO-p

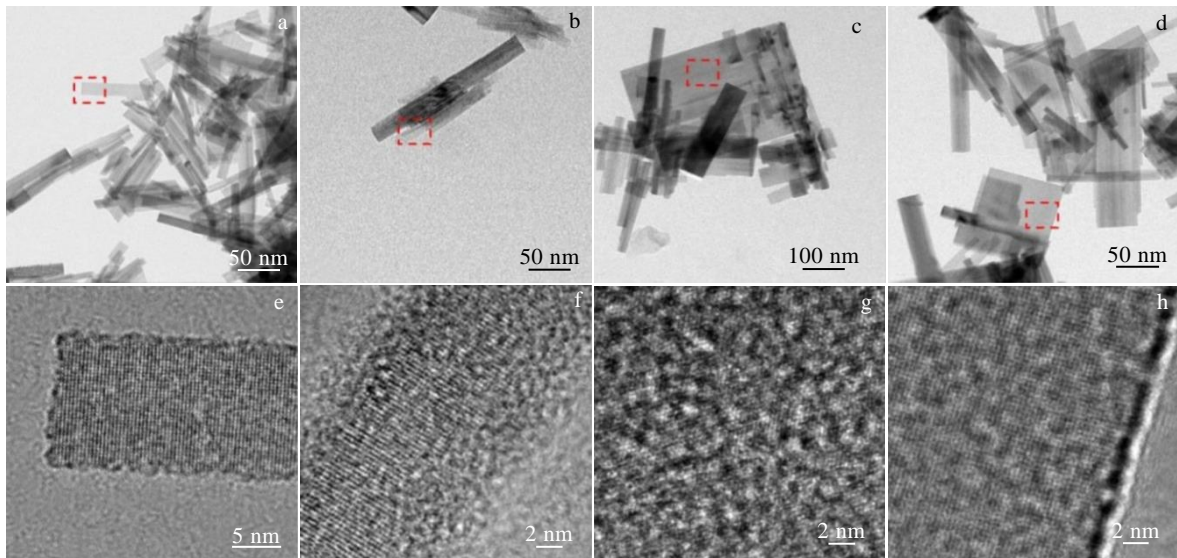


图 4 钨青铜粉末的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of tungsten bronze powders: (a, e) CWO-r, (b, f) RWO-r, (c, g) RWO-p, and (d, h) CWO-p

距分别为 0.38 和 0.37 nm, 分别对应其标准谱图中 (002) 晶面间距 (0.378 和 0.377 nm)。而 RWO-p 和 CWO-p 中晶体结构较为明显, 但是在 RWO-p 中存在部分非晶结构和缺陷。

### 2.2 不同形貌钨青铜粉末形成的机理

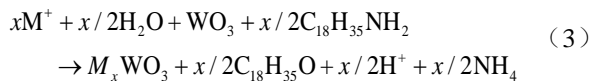
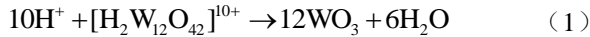
在室温下, 溶液中的氢离子 (H<sup>+</sup>) 与仲钨酸铵的阴

离子 ([H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>) 发生反应生成细小的钨酸 (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 前驱体。然而在这反应过程中, 碱金属离子对仲钨酸铵溶液具有促沉作用, 当 Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 含量过高时会导致生成的 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 前驱体相吸引沉降。由于 Cs<sup>+</sup> 比 Rb<sup>+</sup> 促沉能力更好, 为了避免 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 前驱体的沉降, Cs<sup>+</sup> 的



含量不宜过高。随后加入的油胺会吸附于生成的前驱体粉末上，提高了前驱体悬浮液的稳定性。

如图 5 所示，在水热条件下，体系中发生以下反应：低温下未反应完全的仲钨酸铵继续与酸反应生成三氧化钨，同时悬浮的钨酸分解成三氧化钨。同时吸附在三氧化钨表面的油胺发生了还原反应， $[WO_6]$ 中的  $W^{6+}$ 还原成  $W^{5+}$ ，之后总体电价降低的 $[WO_6]$ 能吸引溶液中  $Cs^+$ ， $Rb^+$ ，形成对应  $M_xWO_3$  的核。化学方程式如式 (1) ~ (3) 所示。



由于钨青铜的晶体结构中，(002)为密排面，所以在未添加硫脲时， $M_xWO_3$  晶体会沿着 (002) 方向生长。同时许多研究表明吸附在钨青铜表面的  $Cl^-$  也会使粉末沿  $c$  轴方向生长。而当体系中存在硫脲时，发生分解反应 (公式 (4))。分解产生的  $H_2S$  与油胺协同作用，诱导生成的钨青铜晶核沿 2 个方向生长，最终形成片状的粉末。



### 2.3 热处理对粉末的影响

在图 4a 中，可明显观察到存在较厚的有机物残留。吸附在纳米粉末表面的有机物使钨青铜粉末具有疏水性。为了改善粉末的亲水性，将粉末在氩气气氛中进行热处理。热处理前后 RWO-r 粉末的红外谱图如图 6a 所示。在  $2921$  和  $2852\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是亚甲基的伸缩振动峰，对应残留在粉体表面的有机物。 $1629\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $H_2O$  分子的弯曲振动引起的<sup>[26]</sup>。 $3433\text{ cm}^{-1}$  对应 OH 基团 (W-O-H) 的伸缩振动吸收峰，W-O-H 的吸收峰越强表明其亲水性越好，在热处理后，该处的峰得到了宽化和增强，表明热处理后的亲水性增强。

图 6b 是 RWO-r 在氩气气氛中的热重和差热曲线。在  $260\text{ }^\circ\text{C}$  之前粉末质量的下降是由于粉末中水分的蒸发，而在  $260$  到  $450\text{ }^\circ\text{C}$  之间粉末质量下降了 15% 左右，是因为粉末中有机物的挥发和分解。同时该过程伴随着吸热反应，对应 DTA 曲线上  $280$  和  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右的吸热峰。而在  $420$  与  $770\text{ }^\circ\text{C}$  之间粉末质量保持稳定，且 DTA 曲线上存在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  左右的放热峰，可能是非晶到晶体之间的转变。在  $770\text{ }^\circ\text{C}$  之后的高温下，钨青铜发生过度还原，铷离子可能脱离出钨青铜的六方通道，生成一些低价态的氧化钨产物，进而造成粉末质量的下降，同时伴随着一个吸热反应。

经  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后 4 种粉末的 XRD 图谱和 SEM 形貌如图 7 和图 8 所示。热处理后，粉末衍射图谱仍然对应钨青铜的标准图谱，未见其他杂质相，同时钨青铜 (002) 晶面峰增强。热处理后粉末的形貌基本保

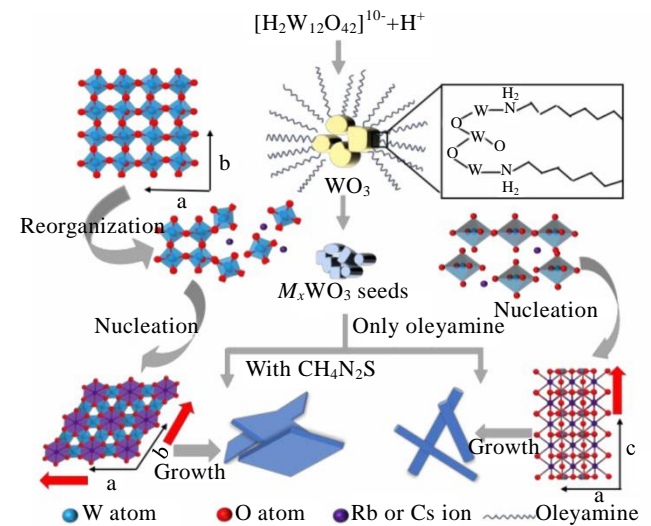


图 5 不同形貌钨青铜粉末形成过程示意图

Fig.5 Schematic illustration for the formation process of tungsten bronze with different morphologies

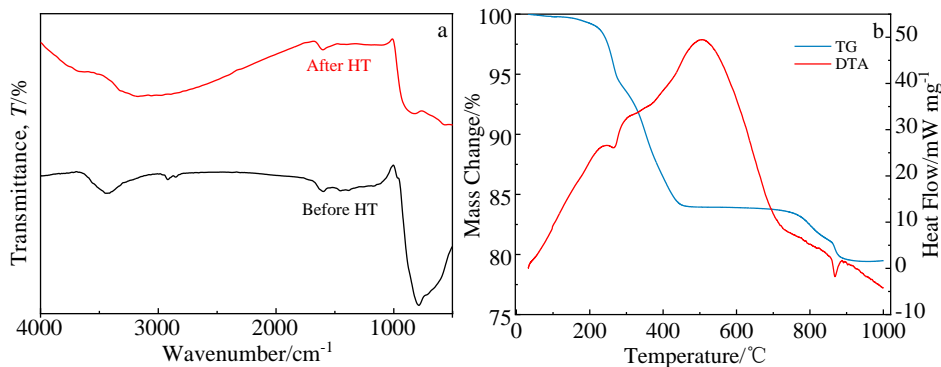


图 6 棒状铷钨青铜粉末热处理前后的红外光谱图及 TG 与 DTA 曲线

Fig.6 Characterization of rod-shaped rubidium tungsten bronze powder: (a) FTIR spectra before and after heat treatment; (b) TG and DTA curves

持了热处理前粉末的形貌，且由于去除了粉末间的有机物，粉末间的团聚减少。在图 8a 中，既有较长棒状的 CWO-r，也有较小的 CWO-r。这可能是由于水热反应中溶液溶质局部不均匀，使得不同位置形核的粉末的生长速度不同，使得粉末粒径大小均匀不一。同时 CWO-p, RWO-r, RWO-r 粉末的粒径大小与未热处理的粉末基本一致，表明热处理过程中并没有发生明显的晶粒长大。通常对纳米颗粒的热处理会导致晶粒的长大<sup>[27]</sup>，而钨青铜粉末粒径的长大会降低粉末的比表面积，进而影响钨青铜粉末的表面等离子共振，降低其吸收近红外的能力。而在本研究中，由于纳米钨青铜粉末表面存在着残留的油胺等有机物，这些有机物在热处理过程中挥发分解阻止了粉末颗粒的长大。

4 种粉末的 XPS 谱图如图 9 所示，CWO-p-H 和 CWO-r-H, RWO-p-H 和 RWO-r-H 中分别存在 Cs 3d,

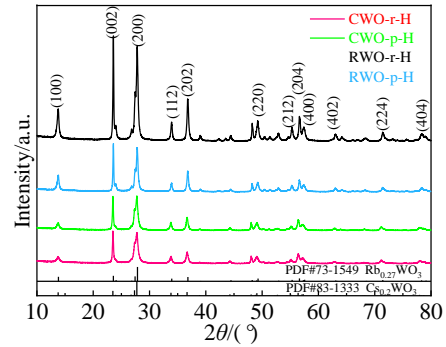


图 7 热处理后钨青铜粉末的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of tungsten bronze powders after heat treatment

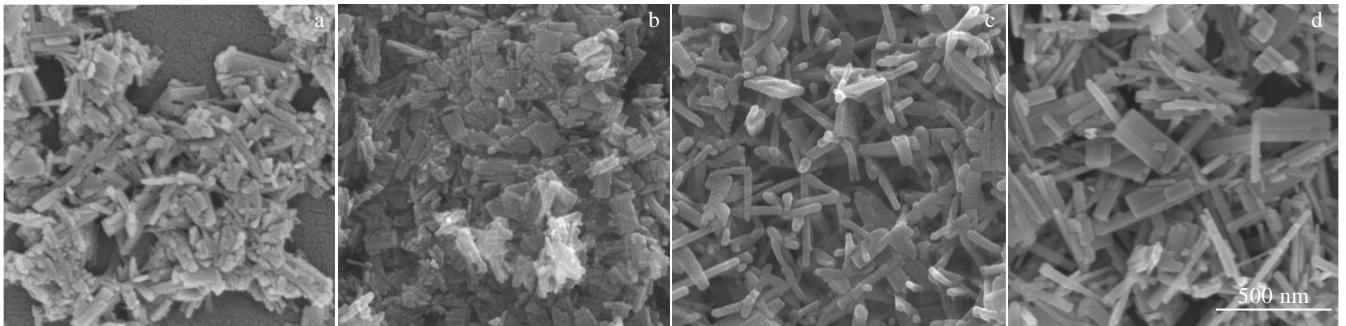


图 8 热处理后钨青铜粉末的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of tungsten bronze powders after heat treatment: (a) CWO-r-H, (b) CWO-p-H, (c) RWO-r-H, and (d) RWO-p-H

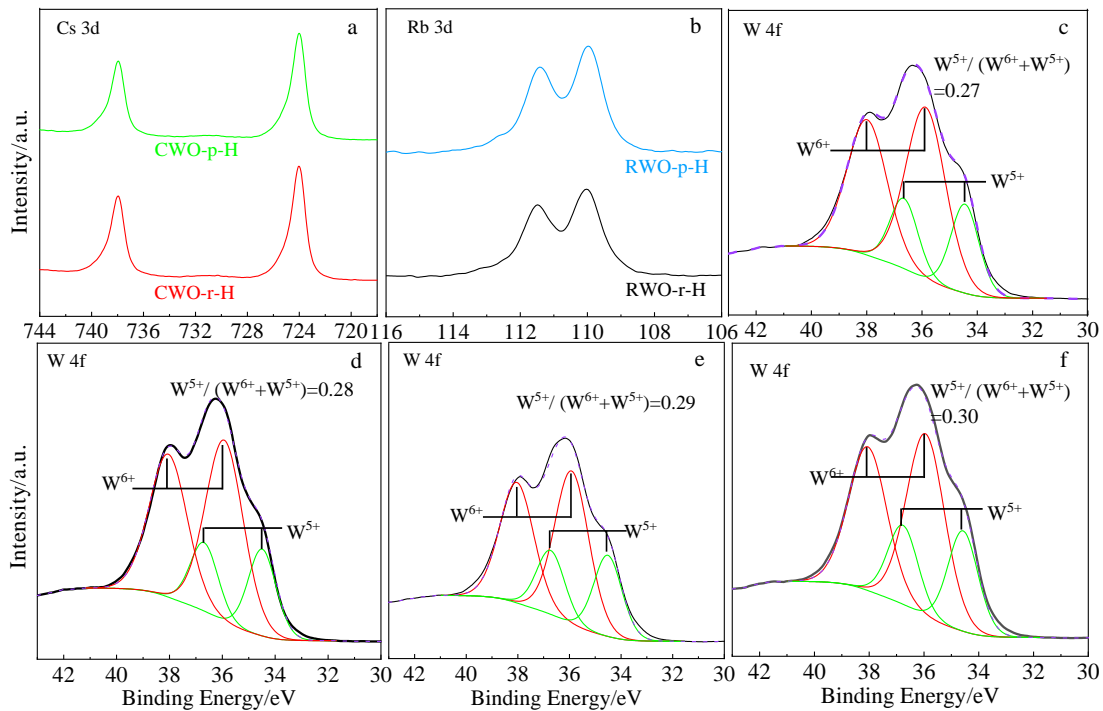


图 9 钨青铜粉末的 XPS 图谱

Fig.9 XPS spectra of tungsten bronze powders: (a) Cs 3d spectra of two kinds of cesium-tungsten bronze, (b) Rb 3d spectra of two kinds of rubidium tungsten bronze, (c) CWO-r-H, (d) CWO-p-H, (e) RWO-r-H, and (f) RWO-p-H

Rb 3d 的峰, 表明 Cs<sup>+</sup>和 Rb<sup>+</sup>成功掺入[WO<sub>6</sub>]组成的六方通道内。且不同形貌之间的铯、铷钨青铜的 Cs 3d 和 Rb 3d 峰强度相同。图 8c~8f 是 CWO-r-H, CWO-p-H, RWO-r-H, RWO-p-H 的 W 4f 谱图。W 4f 谱图由 2 个自旋轨道峰拟合而成, 分别为 W<sup>6+</sup>对应的 4f<sub>5/2</sub> 和 4f<sub>7/2</sub> (38.4 和 35.91 eV) 和 W<sup>5+</sup>对应的 4f<sub>5/2</sub> 和 4f<sub>7/2</sub>(34.57 和 36.77 eV)。通过分峰拟合计算得到的 CWO-p-H, CWO-r-H, RWO-p-H 和 RWO-r-H 中的 W<sup>5+</sup>/(W<sup>5+</sup>+W<sup>6+</sup>) 分别为 0.28, 0.27, 0.30 和 0.29。从上述结果可见, 不同形貌之间的铷、铯钨青铜之间 W<sup>5+</sup> 的含量十分相近。根据文献, 一般 W<sup>5+</sup> 的含量越高, 小极子转换作用越强, 粉末近红外屏蔽性能越好<sup>[9]</sup>。而在本研究中, 4 种热处理后的粉末的 W<sup>5+</sup> 的含量相差较近, 并且接近于理论最大值 0.33 (即碱金属离子占据所有六方位置时)。

### 2.4 钨青铜粉末的光热性能

粉末的光热性能测试结果如图 10 所示, 4 种粉末在 10 s 内温度迅速升高, 随后 80 s 内温度缓慢上升。在 90 s 的模拟阳光光线照射下, RWO-r-H, CWO-r-H, RWO-p-H, CWO-p-H 粉末中心温度从 25 °C 的室温分别上升为 74.5, 77.6, 85.6 和 91.8 °C。从上述实验结果得出, 4 种粉末的光热转换能力排序为: CWO-p-H>RWO-p-H>CWO-r-H>RWO-r-H。

钨青铜的近红外屏蔽性能源自于对红外光线的吸收的能量以热的形式进行释放, 所以光热性能越好的粉末近红外屏蔽性能越优异。此外钨青铜的光热性能可以用于光热治疗癌症领域。Guo 等<sup>[28]</sup>将涂覆多层聚

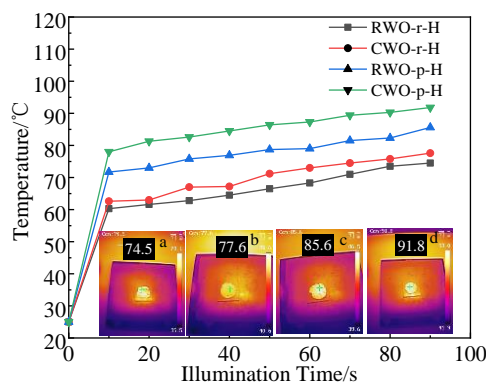


图 10 热处理后钨青铜粉末的温度随光照时间变化曲线及 RWO-r-H, CWO-r-H, RWO-p-H, CWO-p-H 经光照 90 s 后用红外摄像头拍摄的实物图

Fig.10 Temperature vs illumination time curves of tungsten bronze powder after heat treatment; RWO-r-H (a), CWO-r-H (b), RWO-p-H (c) and CWO-p-H (d) physical pictures by infrared camera after 90 s of illumination

电解质膜的铯钨青铜 (Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>@PEM) 用于小鼠肿瘤的消融, 依靠于 Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 的光热效应和 Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>@PEM 产生的活性氧实现了一定肿瘤的消除。Jie 等<sup>[29]</sup>通过原位热分解的方式制备富含氧空位的钠钨青铜, 并且在近红外激光照射下消除了 4T1 乳腺肿瘤细胞, 表明钨青铜具有优异的光热治疗前景。

### 2.5 钨青铜薄膜的隔热性能

4 种钨青铜 PVA 薄膜的 UV-Vis-NIR 光谱图如图 11 所示。4 种薄膜在紫外区域 (300~400 nm) 和近红外区域 (780~2500 nm) 具有较低的透过率, 而在可见光区域 (400~780 nm) 具有较高的透过率。这体现了钨青铜薄膜对自然光的选择性透过, 即吸收了对人皮肤有害的紫外线以及会导致室内温度上升的红外线, 仅让可见光通过。

为了综合评价薄膜的透明度和近红外屏蔽率性能, 可以使用透明绝热指数 *K* 来表示<sup>[30]</sup>:

$$K = (T_{\text{Vis}} + S_{\text{NIR}}) \times 100\%$$

其中, *T*<sub>Vis</sub> 是最大透过率, *S*<sub>NIR</sub> 是近红外区域的最大屏蔽率 (100% - *T*<sub>NIR</sub>, *T*<sub>NIR</sub> 是近红外最低透过率)。 *K* 值越高, 表明薄膜的透明绝热性能越好, 越有利于其在节能领域的应用。RWO-r-H, RWO-p-H, CWO-r-H, CWO-p-H 的 *K* 值分别为 146.3, 152.8, 150.5, 157.8。可见, 片状铯、铷钨青铜薄膜的透明隔热性能较好, 其中 CWO-p-H 和 RWO-p-H 最大的可见光透过率分别为 59% 和 57.8%, 最大近红外屏蔽率分别为 98.8% 和 95%。

4 种钨青铜薄膜的隔热性能测试结果如图 12 所示。在 500 W 碘钨灯的照射下, 隔热室内的温度不断上升, 在 30 min 后室内的温度趋于稳定。使用空白玻璃的室内温度在 2 min 内迅速上升, 并在后 30 min 内持续上升, 最终稳定在 51 °C 左右, 与起始温度相比上升了 27 °C。使用涂有 4 种 CWO-p-H, CWO-r-H, RWO-p-H, RWO-r-H 薄膜的玻璃后, 高室内温度分别是 41.6, 43.6, 42.5, 44.3 °C, 与空白玻璃相比温度分

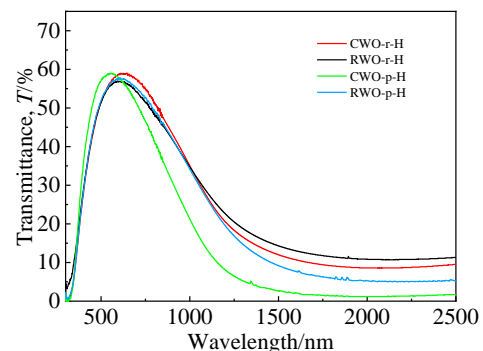


图 11 钨青铜薄膜的 UV-Vis-NIR 光谱图

Fig.11 UV-Vis-NIR spectra of tungsten bronze films



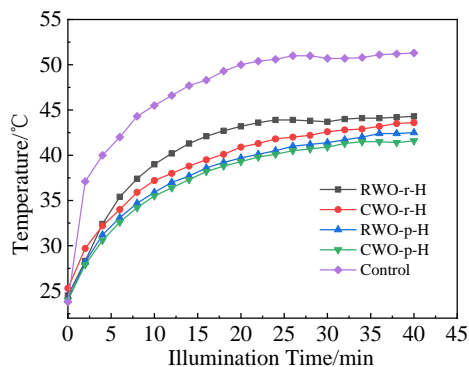


图 12 隔热实验中室内温度随光照时间的变化曲线

Fig.12 Variation curves of indoor temperature with illumination time in heat insulation test

别下降了 9.4, 7.4, 8.5 和 6.7 °C。与棒状的相比,片状的铷钨青铜和铯钨青铜薄膜具有更好的隔热性能。CWO-p-H 的薄膜的隔热性能最优异,相比空白玻璃组,室内的温度下降了 9.4 °C,与薄膜的 UV-Vis-NIR 曲线相符合。

钨青铜近红外屏蔽性能来源于 2 种机制:小极子转换作用和局域表面等离子共振作用<sup>[31]</sup>。在本研究中,由于 4 种钨青铜粉末的  $W^{5+}$  的含量相差不大(其主要影响小极子转换作用)<sup>[32-33]</sup>,影响其红外屏蔽性能的主要是局域表面等离子共振作用。与棒状粉末相比,片状的粉末具有更明显的各向异性,且具有不同的缺陷水平和特殊的表面状态,更有利于提高近红外屏蔽性能。另有研究表明铯钨青铜粉末粒径对其红外屏蔽性能也有影响,粒径较大的粉末其红外屏蔽率较差<sup>[34]</sup>。而与 RWO-p-H 相比,CWO-p-H 的粉末粒径较小,局域表面等离子体作用更强,因此其近红外屏蔽性能更好。

### 3 结 论

1) 使用油胺为还原剂、硫脲为添加剂,通过水热反应成功制备了棒状和片状的铷钨青铜和铯钨青铜纳米粉末。

2) 在只有油胺的情况下,油胺和  $Cl^-$  吸附在  $M_xWO_3$  表面,  $M_xWO_3$  的密排面向外生长形成长棒状,而存在硫脲情况下产生的  $H_2S$  与油胺协同,引导  $M_xWO_3$  生长成纳米片状。

3) 热处理可去除钨青铜表面的有机物,改善纳米粉末的亲水性,同时吸附表面的有机物避免了粉末颗粒的长大。热处理后的片状铷、铯钨青铜粉末 RWO-p-H 和 CWO-p-H 具有更优异的光热性能,在光热测试中粉末温度分别上升为 85.6 和 91.8 °C。

4) 相比于棒状,片状铷、铯钨青铜薄膜 RWO-p-H

和 CWO-p-H 的近红外屏蔽性能更优,其可见光透过率分别为 59% 和 57.8%,近红外屏蔽率分别为 98.8% 和 95%。在隔热测温试验中,使用片状铷、铯钨青铜薄膜玻璃的室内温度比普通玻璃组低了 9.4 和 8.5 °C。

致 谢:感谢中矿资源集团股份有限公司和江西东鹏新材料有限责任公司对本项目的资助。

### 参考文献 References

- [1] Liu Zhuoran(刘卓然), Bing Hong(宾 宏). *China Home Appliance Technology Conference* (2021 年中国家用电器技术大会)[C]. Hefei: China Household Electrical Appliances Association, 2021: 1984
- [2] Li Jing(李 静). *Preparation of Nano-Caesium Tungsten Bronze Organic Dispersion and its Application in the Coatings*(纳米铯钨青铜有机相分散体的制备及其在涂料中应用性能的研究)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018
- [3] Ye Caihua(叶彩华), Zhu Wenyan(朱文炎). *Science and Technology Innovation Herald* (科技创新导报)[J], 2018, 15(7): 201
- [4] Cai Ligang, Wu Xiaomei, Gao Qiang *et al.* *Dyes and Pigments*[J], 2018, 156: 33
- [5] Xu Xingyu, Zhang Weilong, Hu Yan *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 168: 119
- [6] Xu Wen'ai(徐文艾), Kang Litao(康利涛). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2017, 47(1): 83
- [7] Chao Luomeng, Bao Lihong, Wei Wei *et al.* *Solar Energy*[J], 2019, 190: 10
- [8] Yuan Hao, Li Ting, Wang Yang *et al.* *Composites Communications*[J], 2020, 22: 100 443
- [9] Song Xin, Liu Jingxiao, Shi Fei *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2020, 218: 110 769
- [10] Guo Chongshen, Yin Shu, Zhang Peilin *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(38): 8227
- [11] Guo Chongshen, Yin Shu, Dong Qiang *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14(22): 7727
- [12] Guo C, Yin S, Dong Q *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(11): 3394
- [13] Guo Chongshen, Yin Shu, Dong Qiang *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2013, 13(5): 3236
- [14] Zhou Yijie, Li Ning, Xin Yunchuan *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2017, 5(25): 6251
- [15] Juelsolt Mikkel, Lindahl Christiansen Troels, Jensen Kirsten M. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(8): 5110

- [16] Yin Shu, Asakura Yusuke. *Tungsten*[J], 2019, 1(1): 5
- [17] Lee Jiann-Shing, Liu Hao-Chuan, Peng Gao-De *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2017, 465: 27
- [18] Liu Xiaojing, Shi Fei, Dong Xiaoli *et al. Powder Technology*[J], 2015, 270: 329
- [19] Huang Xiejun, Bao Jun, Han Yue *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(29): 7783
- [20] Yao Yongji, Zhang Liangmiao, Chen Zhang *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 13 469
- [21] Wu Xiaoyong, Wang Juntong, Zhang Gaoke *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 201: 128
- [22] Kim J, Agrawal A, Krieg F *et al. Nano Letters*[J], 2016, 16(6): 3879
- [23] Sun Changwei, Liu Jia, Chao Luomeng. *Materials Letters*[J], 2020, 272: 127 847
- [24] Liu Jingxiao, Luo Jiayu, Shi Fei *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2015, 221: 255
- [25] Ran Shuai, Liu Jingxiao, Shi Fei *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2019, 109: 273
- [26] Bhuyan Bishal, Paul Bappi, Vadivel S *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(101): 99 044
- [27] Liu Jingxiao, Chen Bin, Fan Chuanyan *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2018, 20: 1509
- [28] Guo Wei, Guo Chongshen, Zheng Nannan *et al. Advanced Materials* [J], 2017, 29(4): 1 604 157
- [29] Jie Shuo, Guo Xiaoning, Ouyang Zhengxiao. *International Journal of Nanomedicine*[J], 2019, 14: 7353
- [30] Huang Chunbo(黄春波), Zhen Weimeng(郑威猛), Wang Junsheng(王俊生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49: 1331
- [31] Li Liangpu(厉良普). Preparation and Properties of Cs<sub>0.3</sub>WO<sub>3</sub>/Graphene Composite(Cs<sub>0.3</sub>WO<sub>3</sub>/石墨烯复合材料的制备及性能研究)[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2020
- [32] Xu Xingyu(徐兴雨). Preparation and Overall Energy Performance Assessment of Nanoscale Transparent Thermal Insulation Coatings(纳米透明隔热涂层的研制及其综合节能评估)[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2017
- [33] Shen Boxu, Wang Yuanhao, Lu Lin *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(5): 6942
- [34] Chao Luomeng, Sun Changwei, Li Jiabin *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(5): 6436

## Rubidium, Cesium Tungsten Bronze Powders and Their Transparent and Thermal Insulative Thin Films

Lyu Jianfeng, Tan Yanni, Zou Jianpeng, Chen Yesong, Wang Yifei, Zhang Peisen, Sun Zhipeng, Duan Xin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** In order to investigate the properties of rubidium tungsten bronze and cesium tungsten bronze nanopowders with different shapes and their films, rubidium and cesium tungsten bronze nanopowders were prepared by hydrothermal reaction and a subsequent heat-treatment. Tungsten bronze transparent insulation film was prepared by spin coating method on a piece of glass. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and the photothermal properties of the powders were studied. The near infrared shielding performance and heat insulation performance of tungsten bronze films were analyzed by UV-Vis-NIR spectroscopy. The results show that the tungsten bronze nanopowders after heat treatment have excellent photothermal properties and have a promising application prospect in cancer photothermal therapy. Compared with the film made from rod-shaped powders, the film made from laminar rubidium and cesium-tungsten bronze powders have higher near-infrared shielding performance of 95% and 98.8%, respectively. Compared with blank glass, the indoor temperature using the glass with laminar rubidium and cesium tungsten bronze films is decreased by 9.4 °C and 8.5 °C, respectively. In summary, sheet rubidium and cesium tungsten bronze have excellent near-infrared shielding performance, and have great application prospects in the fields of energy saving and photothermal therapy.

**Key words:** Rb<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>; Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>; transparent insulation film; energy saving materials; near infrared absorption

Corresponding author: Tan Yanni, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836296, E-mail: tanyanni@csu.edu.cn