



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106477633 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201510552772.0

(22)申请日 2015.09.01

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106477633 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(73)专利权人 北京化工大学  
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学

(72)发明人 陈建峰 杨晨熹 曾晓飞

(74)专利代理机构 北京正理专利代理有限公司  
11257

代理人 张文祎

(51)Int.Cl.

C01G 41/00(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 102471090 A,2012.05.23,权利要求1-13,说明书第0206段.

CN 102471090 A,2012.05.23,权利要求1-13,说明书第0206段.

CN 101848811 A,2010.09.29,权利要求1.

CN 104528829 A,2015.04.22,实施例3.

CN 102197076 A,2011.09.21,全文.

CN 102320662 A,2012.01.18,全文.

审查员 姚美玉

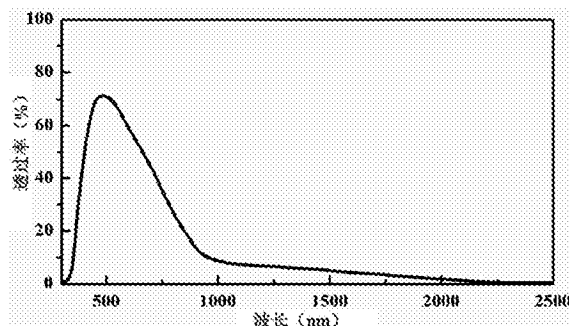
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

## (54)发明名称

一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料及其制备方法与应用

## (57)摘要

本发明公开一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料及其制备方法与应用。本发明VIB族金属氧化物纳米材料的化学式为 $A_xB_yMO_3$ ,其中M为VIB族元素,A和B是以金属阳离子形式存在的掺杂元素,O是氧元素, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ ,A和B为不相同且独立存在的主族或副族元素中的一种。本发明利用含VIB族金属元素的化合物、还原剂及含A、B元素的物质在水热条件下制备得到金属氧化物纳米材料。制备的双金属掺杂VIB族氧化物纳米颗粒具有很强的近红外遮蔽能力,可应用于光控材料及器件、玻璃节能等领域。



1. 一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述双金属掺杂VIB族金属氧化物的化学式为 $A_xB_yMO_3$ ,其中M为VIB族元素,A和B是以金属阳离子形式存在的掺杂元素,O是氧元素, $0 < x \leq 1$ , $0 < y \leq 1$ ,A和B为不相同且独立存在的主族或副族元素中的一种;

所述主族元素为锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡、铝、镓和铟;所述副族元素为银、金、钛和锆;

所述双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法包括如下步骤:

1) 将含VIB族元素的化合物溶解于水中,得到浓度为0.1 mmol/L-0.5 mol/L的化合物水溶液;

2) 向步骤1)中的化合物水溶液中加入含金属元素A的物质和含金属元素B的物质以及还原剂,混合均匀,在150-300℃条件下水热反应1-72小时;所述含金属元素A和含金属元素B两种物质的总量与含VIB族元素的化合物的摩尔比为0.1-1:1;所述还原剂与含VIB族元素的化合物的摩尔比为0.5-20:1;

3) 将步骤2)中反应后的沉淀物经过离心、洗涤和干燥后得到双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料;

其中,步骤1)中,还需要加入酸性物质调节溶液的pH至1-6.5或加入碱性物质调节溶液的pH至7.5-12;所述酸性物质选自无机酸和/或有机酸;所述碱性物质选自无机碱和/或有机碱;

步骤1)中,所述含VIB族元素的化合物为含钨化合物或含钼化合物。

2. 根据权利要求1所述的一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述双金属掺杂VIB族金属氧化物中VIB族元素的价态为+6价与+5、+4价中的一种或两种的组合。

3. 根据权利要求1所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述含钨化合物选自钨酸钾、钨酸铯、钨酸钠、钨酸铷、仲钨酸铵、偏钨酸铵和正钨酸铵中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述含钼化合物选自偏钼酸铵、正钼酸铵和仲钼酸铵中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤1)中,所述酸性物质选自盐酸、硝酸、硫酸、草酸、柠檬酸和醋酸中的一种或多种;所述碱性物质选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、乙胺、乙醇胺、乙二胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、1,3-丙二胺、1,2-丙二胺、三丙胺和三乙醇胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤2)中,所述含金属元素A的物质以化合物和/或单质的形式存在;所述含金属元素B的物质以化合物和/或单质的形式存在。

7. 根据权利要求1所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:步骤2)中,所述还原剂选自有机和/或无机还原剂。

8. 根据权利要求7所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在于:所述有机还原剂选自草酸、柠檬酸、甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三

醇、乙醇胺、三乙醇胺、油胺、油酸、乙二胺、水合肼和草酸铵中的一种或多种。

9. 根据权利要求7所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,其特征在  
于:所述无机还原剂选自硼氢化钠、硼氢化钾、硫化氢、次亚磷酸钠中的一种或多种。

## 一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机氧化物材料及其制备领域。更具体地,涉及一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 步入21世纪以后,现代文明社会面临着诸多挑战。其中,能源危机成为社会可持续发展的最大障碍之一。世界建筑能耗在整个能源消耗中所占比例为30%~40%,在整个建筑的能量损失中,约50%耗在门窗上。据测算,目前我国已建成的建筑物90%是不节能的,而且预测到2020年我国建筑面积将达到700亿平方米,这意味着建筑能耗将急剧增加。如果不采取节能措施,预见到2020年,中国建筑能耗将达到11亿吨标准煤,其中夏季空调制冷的高峰负荷将耗掉10个三峡水电站满负荷发电量。所以建筑节能是我国的一大可持续发展的主题,而门窗玻璃用高透明隔热材料的开发与应用是当今建筑节能的重中之重。

[0003] 太阳光辐射的能量主要集中在波长为200~2500nm的范围内,可主要分为三个区域:紫外区(200-380nm),可见光区(380-780nm)和红外区(780-2500nm)。太阳能在这三个区域分布的能量不尽相同,紫外约为5%,可见光约为45%,红外约为45%。其中只有可见光对人的视觉活动有影响。而红外不仅对人视觉无任何贡献,而且是以热量的形式存在。因此,门窗的节能,主要是在保证室内采光的前提下,对红外光线进行阻隔,减弱室内室外的热量传递,从而达到降低室内采暖与制冷所消耗的能源的目的。

[0004] 目前市场上的一些玻璃隔热的产品主要是金属镀膜或热反射贴膜,这些产品的隔热降温的功能是通过反射部分太阳光的能量所达到的。但其存在使用寿命短,制备所需的工艺条件较复杂且设备昂贵,市场推广难度大等问题。玻璃隔热涂料,在达到同样高透明和隔热性能的同时,还具有生产成本低,操作方便,高耐候性等优点。

[0005] VIB族金属氧化物包括了 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{WO}_3$ 。研究发现,纯的VIB族氧化物对可见光和红外光没有明显的响应,而当此类氧化物中的VIB族金属元素处于部分还原状态时,该类物质对红外光具有吸收作用,且对可见光仍具有较高的透过。例如,将 $\text{WO}_3$ 在惰性气氛或真空下加热至高温得到具有氧缺陷的VIB族低氧化物( $\text{WO}_{3-x}$ )或是将金属元素加入 $\text{WO}_3$ ,得到金属元素掺杂的钨青铜材料,均具有红外的吸收作用。

[0006] 中国专利申请CN103496744B中公开了一种还原态铋钨青铜纳米粒子的制备方法,其主要内容公布了在溶剂热条件下利用有机钨源和有机高沸点胺制备得到了还原态铋钨青铜纳米粒子。

[0007] 美国专利U.S.20110248225公开了基于等离子体炬条件下制备具有 $\text{K}_x\text{Cs}_y\text{WO}_3$  ( $x+y \leq 1, 2 \leq z \leq 3$ )的钾铯钨青铜的方法。

[0008] 然而,公开的文献和专利中很少有双掺杂VIB族金属氧化物材料的报道,大部分制备的是传统的单掺杂VIB族金属氧化物材料,由于单掺杂VIB族金属氧化物材料自由电子的数量有限,导致其对于红外光尤其是近红外光的吸收能力较差。在少数公开报道的双掺杂

VIB族金属氧化物中,通常是有非金属元素对氧元素进行替代掺杂的形式,但该种掺杂方式易对产品的微观结构尤其是晶格产生畸变作用,从而形成电子捕获或散射中心,进而降低自由电子浓度或增加其有效质量,这不利于红外遮蔽性能的提高。另外一些双掺杂VIB族金属氧化物虽然采取了双金属掺杂,但采用等离子体等制备方法,工艺复杂,不适合大规模生产。

[0009] 因此,需要提供一种制备简便且成本低廉的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料及其制备方法。

## 发明内容

[0010] 本发明的第一个目的在于提供一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料。

[0011] 本发明的第二个目的在于提供一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法。

[0012] 本发明的第三个目的在于提供一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的应用。

[0013] 本发明的一种双金属元素掺杂的VIB族金属氧化物材料中富含较高浓度的自由电子且在整个近红外区都有很强的近红外遮蔽效果,同时该材料制备工艺简单,成本低廉,在光控材料及器件、玻璃节能等领域有广阔的应用前景。

[0014] 为达到上述第一个目的,本发明采用下述技术方案:

[0015] 一种双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料,所述双金属掺杂VIB族金属氧化物的化学式为 $A_xB_yMO_3$ ,其中M为VIB族元素,A和B是以金属阳离子形式存在的掺杂元素,O是氧元素, $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ ,A和B为不相同且独立存在的主族或副族元素中的一种。A和B可以均为主族元素也可均为副族元素,或者A主族B副族,A副族B主族,四种方式均可。

[0016] 优选地,所述VIB族元素的价态为+6,或者+6价与+5、+4价中的一种或两种的组合。VIB族元素的价态肯定含有+6价态,因为部分VIB族元素是从+6价被还原到+5和/或+4价,不可能所有的VIB族元素被还原。

[0017] 优选地,所述主族元素为锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、锗(Ge)、锡(Sn)、铝(Al)、镓(Ga)和铟(In);所述副族元素为银(Ag)、金(Au)、钛(Ti)和锆(Zr)。

[0018] 为达到上述第二个目的,本发明采用下述技术方案:

[0019] 一种如上所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料的制备方法,包括如下步骤:

[0020] 1) 将含VIB族元素的化合物溶解于水中,得到浓度为 $0.1\text{mmol/L}$ - $0.5\text{mol/L}$ 的化合物水溶液;

[0021] 2) 向步骤1)中的化合物水溶液中加入含金属元素A的物质和含金属元素B的物质以及还原剂,混合均匀,在 $150\text{-}300^\circ\text{C}$ 条件下水热反应1-72小时;所述含金属元素A和含金属元素B两种物质的总量与含VIB族元素的化合物的摩尔比为 $0.1\text{-}1:1$ ;所述还原剂与含VIB族元素的化合物的摩尔比为 $0.5\text{-}20:1$ 。

[0022] 3) 将步骤2)中反应后的沉淀物经过离心、洗涤和干燥后得到双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料。

[0023] 优选地,步骤1)中,所述含VIB族元素的化合物为含钨化合物或含钼化合物;优选地,所述含钨化合物选自六氯化钨、四氯化钨、钨酸钾、钨酸铯、钨酸钠、钨酸铷、仲钨酸铵、偏钨酸铵、正钨酸铵、硅化钨、硫化钨、氯氧钨和一水合钨酸中的一种或多种;优选地,所述含钼化合物选自偏钼酸铵、正钼酸铵、仲钼酸铵、钼酸、硅化钼、硫化钼、氯氧钼、醇氧钼、五氯化钼、四氯化钼、溴化钼、氟化钼、碳化钼、碳氧化钼中的一种或多种。

[0024] 优选地,步骤1)中,还需要加入酸性物质调节溶液的pH至1-6.5或加入碱性物质调节溶液的pH至7.5-12;所述酸性物质选自无机酸和/或有机酸;所述碱性物质选自无机碱和/或有机碱。

[0025] 优选地,步骤1)中,所述酸性物质选自盐酸、硝酸、硫酸、草酸、柠檬酸和醋酸中的一种或多种;所述碱性物质选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、乙胺、乙醇胺、乙二胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、1,3-丙二胺、1,2-丙二胺、三丙胺和三乙醇胺中的一种或多种。

[0026] 优选地,步骤2)中,所述含金属元素A的物质以化合物和/或单质的形式存在;所述含金属元素B的物质以化合物和/或单质的形式存在。

[0027] 优选地,步骤2)中,所述还原剂选自有机和/或无机还原剂;优选地,所述有机还原剂选自草酸、柠檬酸、甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、乙醇胺、三乙醇胺、油胺、油酸、乙二胺、水合肼、草酸铵和氨水中的一种或多种;优选地,所述无机还原剂选自硼氢化钠、硼氢化钾、硫化氢、次亚磷酸钠中的一种或多种。

[0028] 为达到上述第三个目的,本发明采用下述技术方案:

[0029] 一种如上所述的双金属掺杂VIB族金属氧化物纳米材料在近红外遮蔽领域的应用。

[0030] 现有技术中,公开的文献和专利中很少有双掺杂VIB族金属氧化物材料的报道,大部分制备的是传统的单掺杂VIB族金属氧化物材料,由于单掺杂VIB族金属氧化物材料自由电子的数量有限,导致其对于红外光尤其是近红外光的吸收能力较差。在少数公开报道的双掺杂VIB族金属氧化物中,通常是有非金属元素对氧元素进行替代掺杂的形式,但该种掺杂方式易对产品的微观结构尤其是晶格产生畸变作用,从而形成电子捕获或散射中心,进而降低自由电子浓度或增加其有效质量,这不利于红外遮蔽性能的提高。另外一些双掺杂VIB族金属氧化物虽然采取了双金属掺杂,但采用等离子体等制备方法,工艺复杂,不适合大规模生产。本发明的技术方案,通过水热法,一步直接获得双金属掺杂VIB族金属氧化物,利用不同尺寸的金属阳离子对VIB族氧化物的间隙位置进行掺杂,克服了传统钨青铜载流子浓度低的缺点。通过改变还原剂与掺杂原料,获得不同掺杂元素的产物。所得到的双金属掺杂的VIB族金属氧化物纳米颗粒,结晶度高,粒径分布窄,自由电子浓度相对于目前的同类产品有很大的提高,从而在保证较高可见光透过率的同时对整个近红外区都有很强的遮蔽效果。

[0031] 本发明的有益效果如下:

[0032] 在水热条件下,一步得到双金属掺杂的VIB族金属氧化物纳米颗粒。因此,本发明的主要优点是制备步骤简单,产物的微观形貌均匀,结晶度高,粒径分布窄,无需经过球磨过程,且制备得到双金属掺杂的VIB族金属氧化物的近红外吸收能力强,可见光透过率高。

## 附图说明

[0033] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0034] 图1示出本发明实施例1中锂钾钨青铜的XRD图谱。

[0035] 图2示出本发明实施例1中锂钾钨青铜粒子的SEM照片。

[0036] 图3示出本发明实施例2中锂钾钨青铜粉体的XPS图谱。

[0037] 图4示出本发明实施例2中锂钾钨青铜的薄膜透射光谱。

[0038] 图5示出本发明实施例3中钠钾钨青铜粒子的SEM照片。

[0039] 图6示出本发明实施例5中镁铟钨青铜粒子的SEM照片。

[0040] 图7示出本发明实施例7中锂铯钨青铜粒子的TEM照片。

[0041] 图8示出本发明实施例9中钾银钨青铜粒子的TEM照片。

## 具体实施方式

[0042] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例和附图对本发明做进一步的说明。附图中相似的部件以相同的附图标记进行表示。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0043] 实施例1

[0044] 一种锂钾钨青铜 $\text{Li}_{0.12}\text{K}_{0.2}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0045] 配置0.15mol/L的钨酸钾水溶液80ml,利用3mol/L的盐酸溶液将溶液的pH调至2.5。然后加入0.0015mol硝酸锂和0.002mol硝酸钾,在室温下搅拌混合均匀;再加入0.15mol丙三醇,然后将溶液移至150ml水热反应釜中,在烘箱内160℃下反应24h。反应结束冷却到室温后对产物进行离心分离,再用50ml去离子水和50ml无水乙醇分别洗涤四次,在70℃下真空干燥粉体颗粒。对得到的锂钾钨青铜粉体颗粒进行XRD,SEM测试。如图1为本实施例产物的XRD图谱。XRD测试结果表明其结构与JCPDS标准卡上NO.79-0769的出峰位置类似,该产物的化学式为 $\text{Li}_{0.12}\text{K}_{0.2}\text{WO}_3$ 。图2为该产物的SEM照片。SEM表征结果表明所得到的锂钾钨青铜颗粒为长度20-200nm,宽度为5-10nm的棒状颗粒。

[0046] 实施例2

[0047] 一种锂钾钨青铜 $\text{Li}_{0.29}\text{K}_{0.23}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0048] 配置0.15mol/L的钨酸钾水溶液80ml,利用3mol/L的盐酸溶液将溶液的pH调至2.5。然后加入0.004mol硝酸锂和0.003mol硝酸钾,在室温下搅拌混合均匀;再加入0.15mol丙三醇,然后将溶液移至150ml水热反应釜中,在烘箱内160℃下反应24h。反应结束冷却到室温后对产物进行离心分离,再用50ml去离子水和50ml无水乙醇分别洗涤四次,在70℃下真空干燥的粉体颗粒。对粉体颗粒进行XRD和TEM测试结果表明,颗粒晶体结构,形貌,大小,性能都与实施例1制备得到的颗粒类似。将其进行XPS测试,测试结果如图3所示,该结果表明产物表面元素组成中,W存在+6与+5的混合价态,其中 $\text{W}^{5+}$ 的比例占有所有W元素的43%。图4为本实施例产物 $\text{Li}_{0.29}\text{K}_{0.23}\text{WO}_3$ 的薄膜透射光谱。该结果表明,锂钾钨青铜对近红外光具有很强的屏蔽作用,同时也能保证较高的可见光透过率。

[0049] 实施例3

[0050] 一种钠钾钨青铜 $\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.07}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0051] 配置0.25mol/L的钨酸钠水溶液80ml,利用3mol/L的盐酸溶液将溶液的pH调至7.5。再加入0.002mol硫酸钾和0.0045mol硫酸钠在室温下搅拌混合均匀,然后加入0.075mol的还原剂乙二胺,然后将溶液移至150ml水热反应釜中,在烘箱内180℃下反应20h。反应结束冷却到室温后对产物进行离心、洗涤后,在70℃下真空干燥粉体颗粒。对粉体颗粒进行SEM测试,结果如图5所示,所得到的钠钾钨青铜颗粒为长度50-500nm,宽度为50-100nm的棒状颗粒。其对近红外光的屏蔽效果与实施例2结果类似。

[0052] 实施例4

[0053] 一种钠钾钨青铜 $\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.1}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0054] 配置0.25mol/L的钨酸钠水溶液80ml,利用3mol/L的硫酸溶液将溶液的pH调至7.5。再加入0.0025mol硫酸钾和0.006mol硫酸钠,然后加入0.075mol的还原剂乙二胺,在室温下搅拌混合均匀;然后将溶液移至150ml水热反应釜中,在烘箱内180℃下反应20h。反应结束冷却到室温后对产物进行离心、洗涤后,在70℃下真空干燥粉体颗粒。对粉体颗粒进行SEM测试,颗粒晶体结构,形貌,大小,性能都与实施例3制备得到的颗粒类似。

[0055] 实施例5

[0056] 一种镁铟钨青铜 $\text{Mg}_{0.15}\text{In}_{0.1}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0057] 配置0.15mol/L的五氯化钨水溶液100ml,然后加入0.03mol柠檬酸作为还原剂,再加入0.004mol硝酸铟和0.0025mol硝酸镁,充分搅拌均匀后移入反应釜。在250℃下反应36h。产物经离心、洗涤后8℃真空干燥后,获得镁铟钨青铜粉体。其SEM表征结果如图6所示,颗粒晶体结构,形貌,大小都与实施例3制备得到的颗粒类似,其对近红外光的屏蔽效果也与实施例3结果类似。

[0058] 实施例6

[0059] 一种镁铟钨青铜 $\text{Mg}_{0.2}\text{In}_{0.18}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0060] 配置0.15mol/L的五氯化钨水溶液100ml,然后加入0.0075mol柠檬酸作为还原剂,再加入0.005mol硝酸铟和0.005mol硝酸镁,充分搅拌均匀后移入反应釜。在250℃下反应36h。产物经离心、洗涤后80℃真空干燥后,获得镁铟钨青铜粉体。SEM表征结果表明颗粒形貌为棒状,颗粒大小与实施例3制备得到的颗粒类似,其对近红外光的屏蔽效果也与实施例3结果类似。

[0061] 实施例7

[0062] 一种铯钨青铜 $\text{Li}_{0.2}\text{Cs}_{0.08}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0063] 配置0.05mol/L的氯化钨水溶液100ml,然后加入0.03mol草酸作为还原剂,充分搅拌至完全溶解后,再向其中加入0.0015mol氢氧化锂和0.001mol氢氧化铯。将浅黄色混合溶液转入水热釜中,在240℃下反应10h。将深蓝色粉体进行离心、洗涤后,在70℃下真空干燥的粉体颗粒。其TEM形貌如图7所示,为圆片与短棒状的铯钨青铜,平均粒径为30nm,其对近红外光的屏蔽效果与实施例2结果类似。

[0064] 实施例8

[0065] 一种铯钨青铜 $\text{Li}_{0.35}\text{Cs}_{0.23}\text{WO}_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0066] 配置0.3mol/L的氯化钨水溶液75ml,然后加入0.35mol的1,2-丙二醇作为还原剂,充分搅拌至完全溶解后,再向其中加入0.02mol氢氧化锂和0.005mol氢氧化铯。将浅黄色混合溶液转入水热釜中,在240℃下反应10h。将深蓝色粉体进行离心、洗涤后,在70℃下真空



干燥的粉体颗粒。表征结果表明颗粒晶体结构,形貌,大小,性能都与实施例7制备得到的颗粒类似。

[0067] 实施例9

[0068] 一种钾银钨青铜 $K_{0.2}Ag_{0.1}WO_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0069] 配置0.2mol/L的偏钨酸铵水溶液100ml,利用2mol/L的氨水将溶液的pH调至8,然后加入0.006mol的硝酸钾和0.003mol的硝酸银,充分搅拌至完全溶解后,再向其中加入0.2mol乙二醇与0.1mol次亚磷酸钠,将溶液转入水热釜中,在200℃下反应24h。将深蓝色粉体进行离心、洗涤后,在70℃下真空干燥的粉体颗粒。其TEM形貌如图8所示,为片状与短棒状的钾银钨青铜颗粒,平均粒径为50nm。其对近红外光的屏蔽效果与实施例2结果类似。

[0070] 实施例10

[0071] 一种钠铝钨青铜 $Na_{0.13}Al_{0.15}WO_3$ 纳米颗粒,其制备方法如下:

[0072] 配置0.25mol/L的仲钨酸铵水溶液100ml,利用2mol/L的氢氧化钠将溶液pH调节为9,然后加入0.005mol的单质铝和0.006mol硫酸钠,充分搅拌至完全溶解后,再向其中加入0.3mol乙醇,将溶液转入水热釜中,在220℃下反应72h。将深蓝色粉体进行离心、洗涤后,在70℃下真空干燥的粉体颗粒。表征结果表明颗粒晶体结构,形貌,大小,性能都与实施例9制备得到的颗粒类似。

[0073] 实施例11

[0074] 与实施例1类似,其不同之处在于将钨酸钾水溶液中的钨酸钾调变为六氯化钨、四氯化钨、钨酸铯、钨酸钠、钨酸铷、仲钨酸铵、偏钨酸铵、正钨酸铵、硅化钨、硫化钨、氯氧钨和一水合钨酸中的一种或多种,其余工艺参数相同,仍能够制备出锂钾钨青铜 $Li_{0.12}K_{0.2}WO_3$ 纳米颗粒,其对近红外光的遮蔽效果与实施例1结果类似。

[0075] 实施例12

[0076] 与实施例5类似,其不同之处在于将五氯化钼水溶液中的五氯化钼调变为偏钼酸铵、正钼酸铵、仲钼酸铵、钼酸、硅化钼、硫化钼、氯氧钼、醇氧钼、四氯化钼、溴化钼、氟化钼、碳化钼、碳氧化钼中的一种或多种,其余工艺参数相同,仍能够制备出镁钼钨青铜 $Mg_{0.15}In_{0.1}WO_3$ 纳米颗粒,其对近红外光的遮蔽效果与实施例5结果类似。

[0077] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

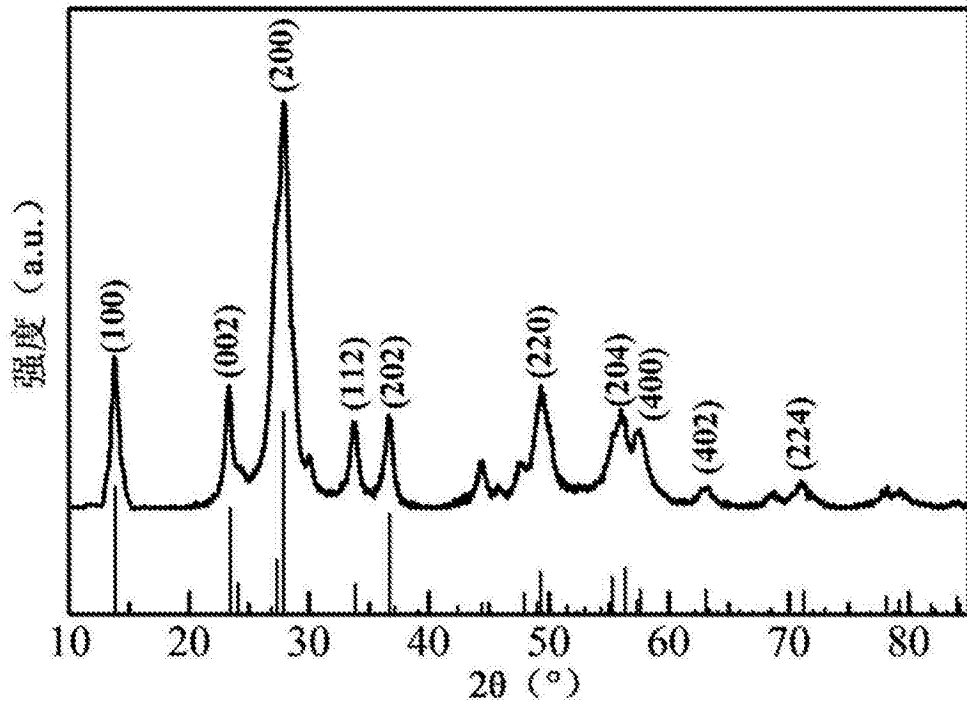


图1

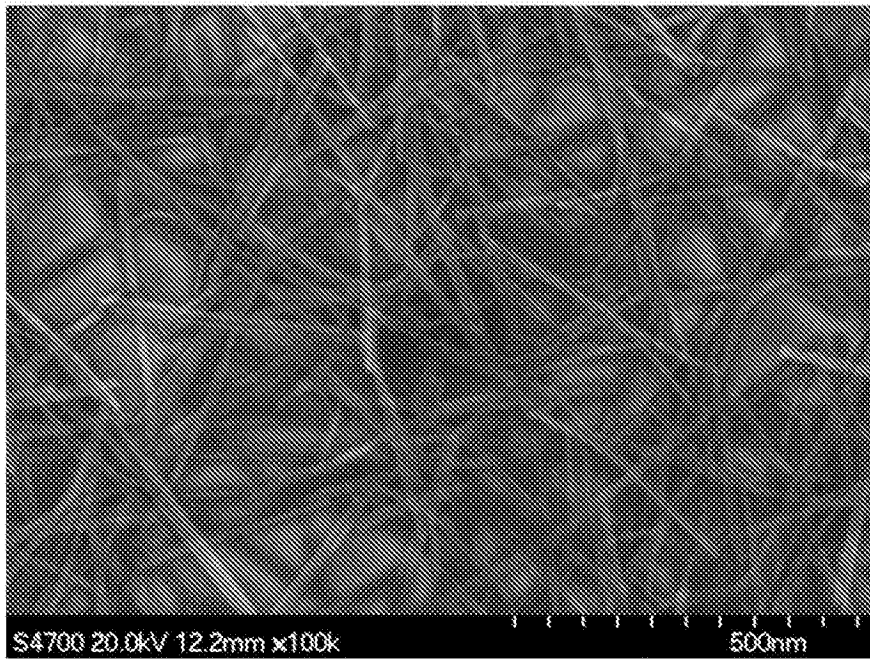


图2

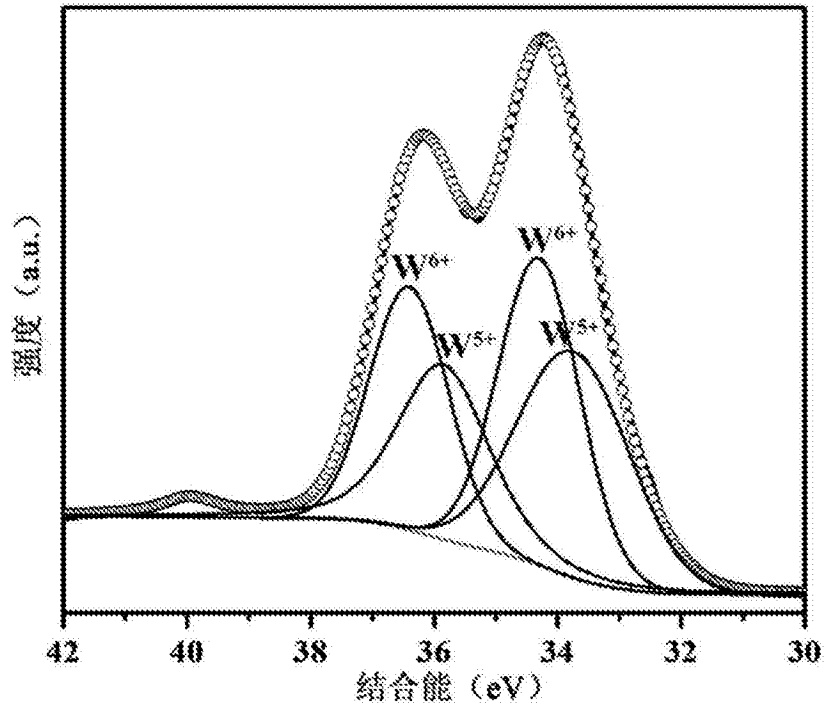


图3

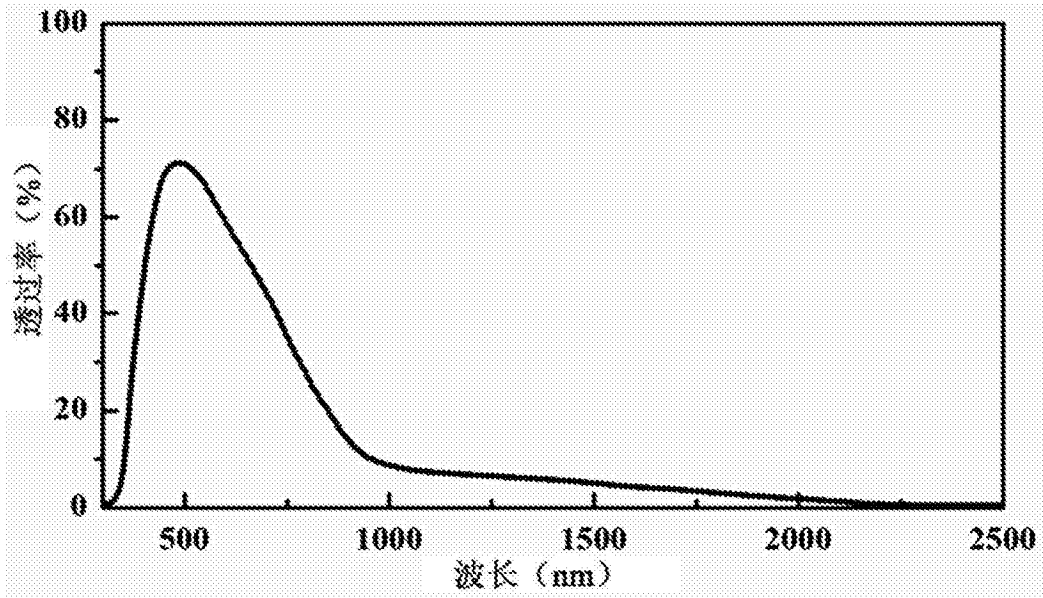


图4

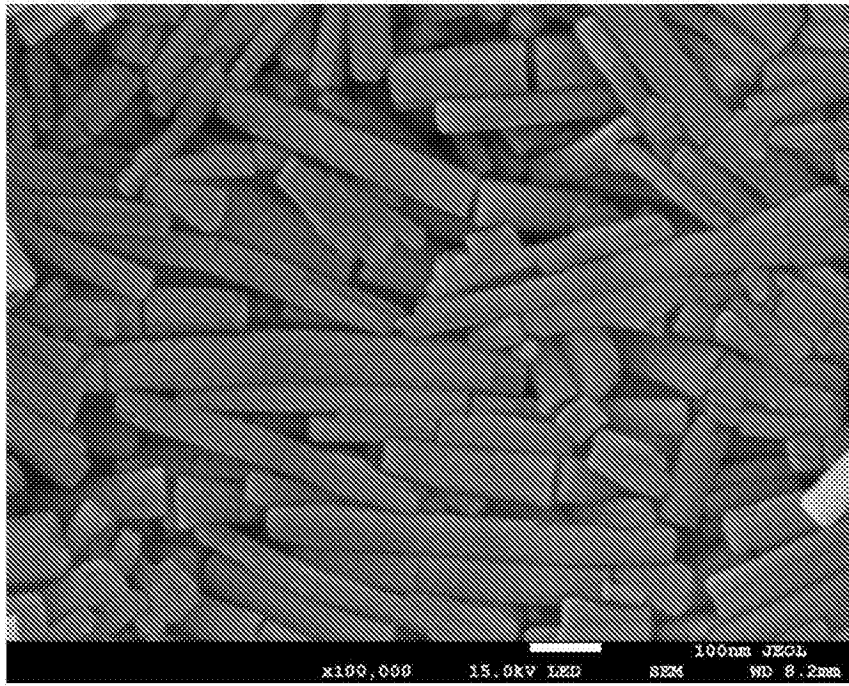


图5

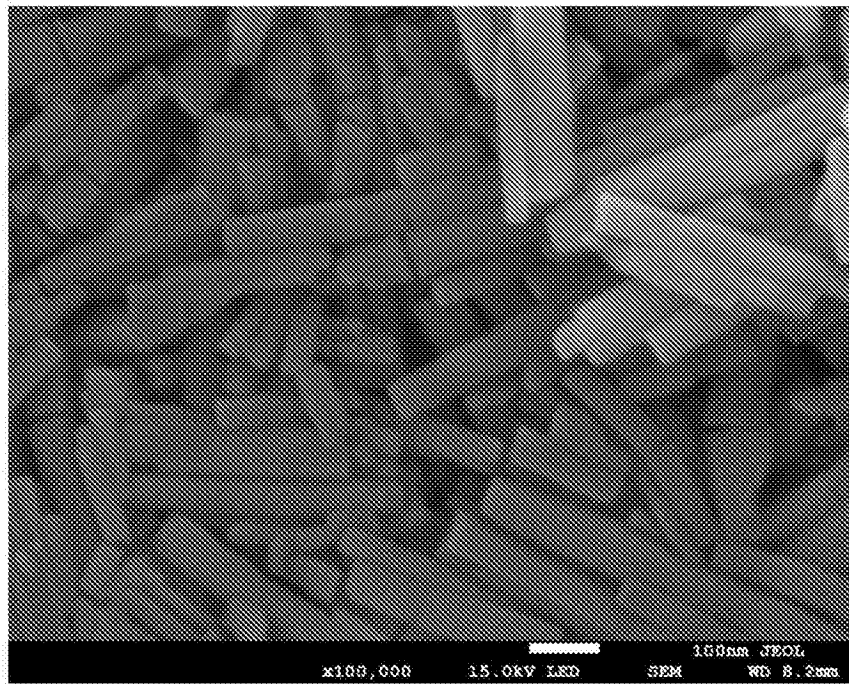


图6

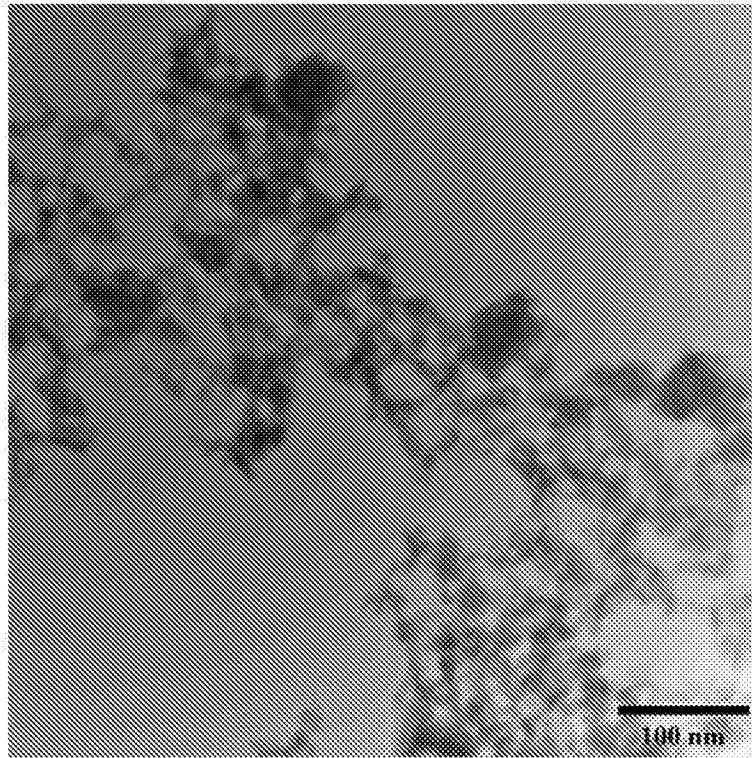


图7

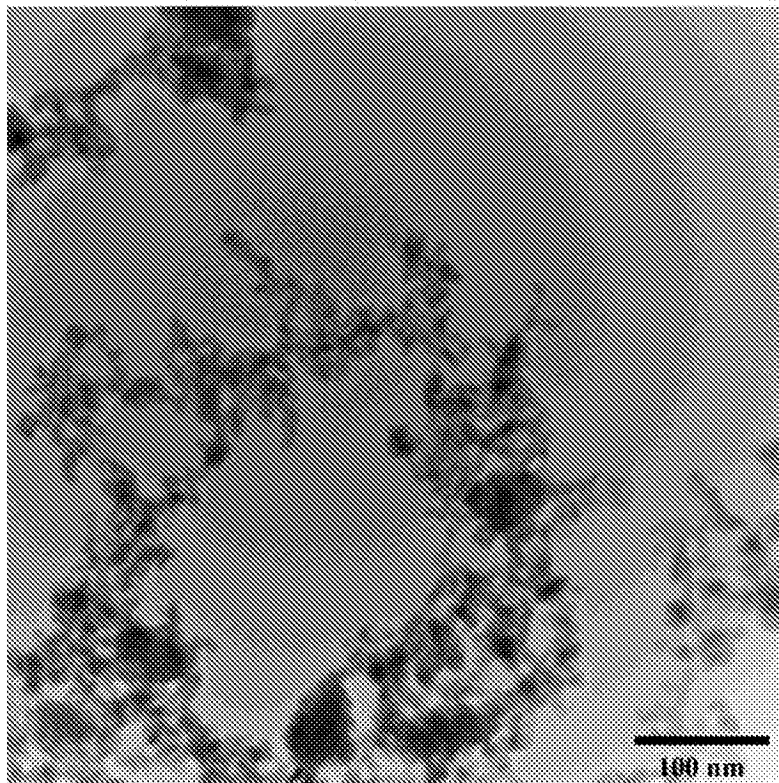


图8