



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110603228 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201880029567.8

(22)申请日 2018.02.02

(30)优先权数据

1707255.4 2017.05.05 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2018/050316 2018.02.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/203026 EN 2018.11.08

(71)申请人 威廉布莱斯有限公司

地址 英国埃塞克斯

(72)发明人 马克·卡特 杰克·卡罗

大卫·克罗斯利

(74)专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220

代理人 郑立 周素霞

(51)Int.Cl.

C01G 41/00(2006.01)

C01G 41/02(2006.01)

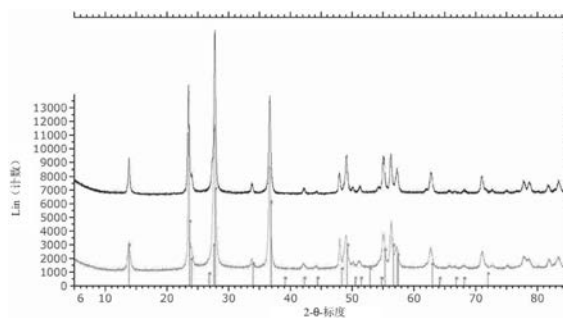
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

基于氧化钨的材料

(57)摘要

本发明提供一种式(I)($M_yA_xWO_z(I)$)的材料,其中M表示一种或多种单原子物质,A表示一种或多种多原子阳离子物质,每种该多原子阳离子物质的离子半径不大于 $2A$,W为钨,O为氧,y为非零并且至多且包括0.32,x为非零并且至多且包括0.32,并且z为2.5至4.0,条件是 $x+y \leq 0.33$ 。



1. 一种式(I)的材料
 $M_y A_x W O_z$ (I)
其中M表示一种或多种单原子物质,
A表示一种或多种多原子离子物质,每种所述多原子离子物质的离子半径不大于 2\AA ,
W为钨, O为氧, y为非零并且至多且包括0.32, x为非零并且至多且包括0.32, 并且z为2.5至4.0, 条件是 $x+y \leq 0.33$ 。
2. 根据权利要求1所述的材料, 其中 $x+y \geq 0.30$ 。
3. 根据权利要求2所述的材料, 其中 $x+y = 0.33$ 。
4. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中A表示一种或多种多原子阳离子物质。
5. 根据权利要求4所述的材料, 其中A表示 NH_4^+ 、 H_3O^+ 、 VO^{2+} 、 H_2F^+ 和 H_3S^+ 中的一种或多种。
6. 根据权利要求5所述的材料, 其中A表示 NH_4^+ 。
7. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中M表示一种或多种金属。
8. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中M表示以下中的一种或多种: 碱金属、碱土金属、稀土元素、Zr、Cu、Ag、Zn、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf和Bi。
9. 根据权利要求8所述的材料, 其中M表示以下中的一种或多种: 碱金属、碱土金属、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta。
10. 根据权利要求9所述的材料, 其中M表示以下中的一种或多种: 碱金属、Sn和Pb。
11. 根据权利要求10所述的材料, 其中M表示以下中的一种或多种: 碱金属, 和Sn或Pb。
12. 根据权利要求11所述的材料, 其中M表示一种碱金属和Sn或Pb。
13. 根据权利要求1至5和权利要求7至12中任一项所述的材料, 其中A表示n种多原子物质 A_1 、 A_2 、...、 A_n , 其中n为2或更大, 并且A表示 A_{1x_1} 、 A_{2x_2} 、...、 A_{nx_n} , 其中 $x = \sum (x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的材料, 其中M表示n种单原子物质 M_1 、 M_2 、...、 M_n , 其中n为2或更大, 并且M表示 M_{1y_1} 、 M_{2y_2} 、...、 M_{ny_n} , 其中 $x = \sum (y_1, y_2, \dots, y_n)$ 。
15. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中M表示一种或多种单原子物质, 每种物质M的离子或原子半径不大于 2\AA 。
16. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中M包含一种或多种I族元素。
17. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中M包含Sn或Pb。
18. 根据权利要求17所述的材料, 其中M包含一种或多种I族元素和Sn。
19. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中x为至少0.02。
20. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中x不大于0.25。
21. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中x为0.02至0.18。
22. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中y为至少0.05。
23. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中y不大于0.30。
24. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中y为0.10至0.30。
25. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中z为2.5至3.5。
26. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中z为至少2.8。
27. 根据任意前述权利要求所述的材料, 其中z为至少3.0。

28. 根据权利要求26或权利要求27所述的材料,其中 z 为至多3.3且包括3.3。
29. 根据权利要求1所述的材料,其中 x 为0.10至0.20, y 为0.10至0.20,其中A表示铵,并且M表示以下中的一种或多种(任选地以下中的一种):碱金属、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta。
30. 根据权利要求1所述的材料,其中 x 为0.02至0.10, y 为0.20至0.31, $x+y \geq 0.30$,A表示铵,并且M表示Na、K和Cs中的一种或多种,以及Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种。
31. 一种组合物,所述组合物包含分散在载体中的根据任意前述权利要求所述的材料。
32. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述载体包括可蒸发液体。
33. 一种制备根据权利要求1至23中任一项所述的材料的方法,所述方法包括以掺混物形式提供单原子物质M(或其来源)、多原子物质A(或其来源)和 WO_z 的来源。
34. 根据权利要求33所述的方法,其中 WO_z 的所述来源包括钨(VI)物质和还原剂。
35. 根据权利要求33或权利要求34所述的方法,其中 WO_z 的所述来源包括钨酸或钨酸盐(WO_4^{2-})。
36. 根据权利要求33至35中任一项所述的方法,其中在酸性条件下以掺混物的形式提供所述单原子物质M(或其来源)、多原子物质A(或其来源)和 WO_z 的来源。
37. 根据权利要求33至36中任一项所述的方法,所述方法包括加热所述掺混物以形成产物。
38. 根据权利要求37所述的方法,其中将如此形成的所述产物过滤、干燥并且在惰性气氛中加热。
39. 一种为物体提供红外吸收能力的方法,所述方法包括向所述物体提供根据权利要求1至30中任一项所述的材料。
40. 根据权利要求39所述的方法,所述方法包括向所述物体提供根据权利要求31或32所述的组合物。

基于氧化钨的材料

技术领域

[0001] 本公开涉及氧化钨。

[0002] 本发明涉及氧化钨。更具体地但非排他性地,本发明进一步涉及包含氧化钨的混合物和制备氧化钨的方法。

背景技术

[0003] 掺入有多原子阳离子(诸如铵)或金属(诸如钾)的氧化钨是已知的。一些此类氧化钨吸收红外(IR)辐射,并且因此尽管此类氧化钨的红外吸收性质不足够高,但仍被用于提供红外吸收性质。一些氧化钨吸收光谱的可见光部分中的光,这在某些情况下可为不期望的,例如,在期望氧化钨对其中分散有氧化钨的基质的可见颜色不具有明显不利影响的情况。

[0004] 本发明寻求减轻上述问题中的一个或多个。替代地或另外,本发明寻求提供改进的氧化钨。

发明内容

[0005] 根据本发明的第一方面,提供式(I)的材料

[0006] $M_y A_x W O_z$ (I)

[0007] 其中M表示一种或多种单原子物质,

[0008] A表示一种或多种多原子离子物质,每种多原子离子物质的离子半径不大于 2\AA ,W为钨,O为氧,y为非零并且至多且包括0.32,x为非零并且至多且包括0.32,并且z为2.5至4,条件是 $x+y \leq 0.33$ 。

[0009] 已经发现本发明的第一方面的材料可提供红外吸收性质。

[0010] W表示钨,任选地呈离子形式。钨可以以多于一种氧化态形式存在。

[0011] 物质A和M通常位于晶格中的间隙空隙或空间中。

[0012] 式(I)的材料可包含钨和氧的氧化钨晶格,任选地在该晶格的间隙空隙或空间中具有物质A和M。

[0013] 式(I)的材料可包含基本上不含除氧和钨以外的任何物质的晶格。

[0014] A任选地表示一种或多种多原子阳离子物质。

[0015] x任选地为至少0.02、任选地为至少0.03、任选地为至少0.04、任选地为至少0.05、任选地为至少0.08、任选地为至少0.10、任选地为至少0.15、任选地为至少0.18、任选地为至少0.20,和任选地为至少0.25。x任选地不大于0.30、任选地不大于0.28、任选地不大于0.25、任选地不大于0.20、任选地不大于0.18,和任选地不大于0.15。x可任选地为0.02至0.20、任选地为0.02至0.18,和任选地为0.02至0.17。例如,x可任选地为0.11、0.18、0.22或0.25。在x为0.11的情况下,A与W的比率为1比9。在x为0.22的情况下,A与W的比率为2比9。

[0016] 在某些情况下,x任选地为0.02至0.10、任选地为0.02至0.08、任选地为0.02至0.06,和任选地为0.02至0.05。在这些情况下,y任选地为0.20至0.30。已经发现,含有与其

他物质组合的相对少量的多原子物质(特别是铵)的某些材料可提供具有红外吸收性质的材料。

[0017] 在某些情况下, x 为0.10至0.30,和任选地为0.10至0.20。已经发现,包含大约相同量(以摩尔计)的多原子物质A(特别是铵)和物质M的材料可提供具有红外吸收性质的材料。

[0018] x 是指A的总含量。为了避免疑问,A可表示多于一种多原子物质。例如,如果A表示 n 种多原子物质 A_1 、 A_2 、...、 A_n ,其中 n 为2或更大,则A表示 A_{1x_1} 、 A_{2x_2} 、...、 A_{nx_n} ,其中 $x = \Sigma(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。例如,如果A表示两种多原子物质 A_1 和 A_2 ,则A表示 $A_{1x_1}A_{2x_2}$ 且 $x = x_1 + x_2$ 。

[0019] y 任选地为至少0.05、任选地为至少0.08、任选地为至少0.12,和任选地为至少0.15、任选地为至少0.20,以及任选地为至少0.25。 y 任选地不大于0.31、任选地不大于0.30、任选地不大于0.28、任选地不大于0.25、任选地不大于0.22、任选地不大于0.20、任选地不大于0.18、任选地不大于0.15,和任选地不大于0.10。例如, y 任选地为0.08、0.11、0.15或0.22。在 y 为0.11的情况下,M与W的比率任选地为1至9,并且在 y 为0.22的情况下,M与W的比率任选地为2至9。

[0020] 在某些情况下, y 任选地为0.02至0.31、任选地为0.05至0.30、任选地为0.10至0.30,和任选地为0.10至0.20。已经发现,包含大约相同量(以摩尔计)的多原子物质A(特别是铵)和物质M的材料可提供具有红外吸收性质的材料。

[0021] 在某些情况下, y 任选地为0.20至0.30、任选地为0.22至0.30、任选地为0.24至0.30,和任选地为0.24至0.30。在那些情况下, x 可任选地为0.02至0.10、任选地为0.02至0.05。已经发现,含有与其他物质组合的相对少量的多原子物质(特别是铵)的某些材料可提供具有红外吸收性质的材料。

[0022] y 是指M的总含量。为了避免疑问,M可表示多于一种单原子物质。例如,如果M表示 n 种单原子物质 M_1 、 M_2 、...、 M_n ,其中 n 为2或更大,则M表示 M_{1y_1} 、 M_{2y_2} 、...、 M_{ny_n} ,其中 $x = \Sigma(y_1, y_2, \dots, y_n)$ 。例如,如果M表示两种单原子物质 M_1 和 M_2 ,则M表示 $M_{1x_1}M_{2x_2}$ 且 $y = y_1 + y_2$ 。

[0023] 任选地 $x+y \geq 0.15$, $x+y \geq 0.18$, $x+y \geq 0.20$, $x+y \geq 0.23$, $x+y \geq 0.25$, 任选地 $x+y \geq 0.28$, 任选地 $x+y \geq 0.30$, 任选地 $x+y \geq 0.31$, 任选地 $x+y \geq 0.32$, 并且任选地 $x+y = 0.33$ 。

[0024] M任选地表示一种或多种单原子物质。M任选地表示一种或多种单原子离子。每种物质M的离子或原子半径任选地不大于 2\AA 。M任选地表示多种单原子物质、任选地两种单原子物质、任选地两种单原子离子。物质M中的一种或多种可以是金属物质。M可表示一种或多种单原子金属物质、任选地多种单原子金属物质、任选地两种单原子金属物质。M可包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:H、He、碱金属(I族)、碱土金属(II族)、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、Cl、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi和I。

[0025] M可包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:碱金属、碱土金属、稀土元素、Zr、Cu、Ag、Zn、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf和Bi。M可包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:碱金属、碱土金属、稀土元素、Zr、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Nb、V、Mo和Ta。M可包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:碱金属、碱土金属、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo、Ta。M可包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:碱金属、碱土金属、Sn和Pb。M任选地包含(或任选地表示)以下中的一种或多种:碱金属(特别是钠、钾和铯中的一种或多种)、Sn和Pb;任选地包含以下中的一种或多种:碱金属和Sn或Pb中的一种。已经发现,

当与多原子物质A(特别是铵)组合使用时,Sn和碱金属(I族)(单独地或组合地)可有效地提供具有良好红外吸收性质的材料。

[0026] 如果M表示多种单原子物质,则优选地,所述单原子物质中的每种可选自H、He、碱金属、碱土金属、稀土元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、Cl、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi和I。如果M表示多种单原子物质,则任选地,所述单原子物质中的每种可选自碱金属金属、碱土金属、稀土元素、Zr、Cu、Ag、Zn、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf和Bi。如果M表示多种单原子物质,则任选地,所述单原子物质中的每种可选自碱金属、碱土金属、稀土元素、Zr、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Ti、Nb、V、Mo和Ta。如果M表示多种单原子物质,则任选地、所述单原子物质中的每种可选自碱金属、碱土金属、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo、Ta。如果M表示多种单原子物质,则任选地,所述单原子物质中的每种可选自碱金属、碱土金属、Sn和Pb。M任选地表示一种或多种碱金属(任选地一种碱金属、任选地两种碱金属)和Sn或Pb。

[0027] M可包含任选地与另外的单原子物质(诸如单原子金属物质)组合的任选地呈离子形式的一种或多种I族元素,和/或任选地呈离子形式的一种或多种II族元素,该另外的单原子物质任选地选自由以下组成的组:Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta,任选地选自由以下组成的组:Pb和Sn,任选地为Sn,任选地为离子。M可包含任选地与另外的单原子物质(诸如单原子金属物质)组合的任选地呈离子形式的Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr或Ba中的一种或多种(任选地Na、K和Cs中的一种或多种),该另外的单原子物质任选地选自由以下组成的组:Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta,任选地选自由Pb和Sn组成的组,任选地为Sn,任选地呈离子形式,诸如Sn离子。M可包含任选地与另外的单原子物质(诸如单原子金属物质,诸如Sn离子)组合的任选地呈离子形式的Na和Cs中的一种或两种。

[0028] M可包含任选地呈离子形式的任选地与一种或多种另外的单原子物质(诸如任选地呈离子形式的一种或多种I族元素,和/或任选地呈离子形式的一种或多种II族元素)组合的Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种(任选地Pb和Sn中的一种或两种)。M可包含与以下组合的Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种(任选地Pb和Sn中的一种或两种):Na、K和Cs中的一种或多种的离子,任选地Na和Cs中的一种或两种的一种或多种离子,任选地Na的一种或多种离子和任选地Cs的一种或多种离子。M可包含任选地与以下组合的Sn(任选地呈离子形式):(i)Na⁺和Cs⁺,(ii)Na⁺和K⁺,(iii)K⁺和Cs⁺,或(iv)Na⁺、K⁺和Cs⁺。

[0029] 式(I)的材料可具有式(II),其中x为0.10至0.20(任选地为0.15至0.20),y为0.10至0.20(任选地为0.15至0.20),其中A表示铵,x+y≥0.30,并且M表示碱金属、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种,任选地Li、Na、K、Cs、Rb、Pb和Sn中的一种或多种,和任选地Na、K、Cs、Pb和Sn中的一种或多种,任选地Na、K、Cs、Pb和Sn中的一种。已经发现,此类材料可有效地提供红外吸收性质。

[0030] 式(I)的材料可具有式(III),其中x为0.02至0.10(任选地为0.02至0.08,任选地为0.03至0.06),y为0.20至0.31,x+y≥0.30,A表示单种多原子物质,诸如铵,并且M表示Na、K、Cs、Mg、Ca、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种。任选地,M表示Na、K、Cs、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种。任选地,M表示Na、K、Cs、Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种。任选地,M表示Na、K和Cs中的一种或多种,以及Sn、Pb、Nb、Mo和Ta中的一种或多种。任选地,M表示Na、K和Cs中的一种或多种,以及Sn和Pb中的一种或两种;在这种情况下

下,针对Na、K和Cs的 y 任选地为0.10至0.28(任选地为0.15至0.25),并且针对Sn和Pb的 y 为0.02至0.15(任选地为0.05至0.15)。

[0031] A任选地表示一种或多种多原子物质,诸如一种或多种多原子阳离子,诸如铵。

[0032] A任选地表示一种(且仅一种)多原子物质,诸如多原子离子,诸如多原子阳离子,诸如铵。已经发现,在某些情况下将铵与其他掺杂物的组合可提高红外吸收性质。

[0033] A任选地表示多种多原子物质,诸如多原子阳离子。

[0034] A可包含 NH_4^+ 、 H_3O^+ 、 VO^{2+} 、 H_2F^+ 和 H_3S^+ 中的一种或多种,例如 NH_4^+ 与 H_3O^+ 、 VO^{2+} 、 H_2F^+ 和 H_3S^+ 中的一种或多种组合。A可包含 NH_4^+ 和 H_3O^+ ,或 NH_4^+ 和 VO^{2+} ,或 NH_4^+ 和 H_2F^+ ,或 NH_4^+ 和 H_3S^+ 。

[0035] A可包含金属(通常与其他元素组合)。A可不含有金属。

[0036] 任选地,A表示 NH_4^+ 。任选地,M表示Sn(任选地与I族元素或II族元素组合),并且 y 任选地为至少0.02、任选地为0.08或0.15。

[0037] z 可为2.5至3.5、任选地为2.5至3.2,和任选地为2.7至3.1,以及任选地为2.9至3.1。 z 可为至少2.7、任选地为至少2.8、任选地为至少3.0,和任选地为至少3.2。 z 可任选地不大于3.5,并且可任选地为至多3.3(并包括3.3)。 z 可为3(材料任选地包含 WO_3)。

[0038] 本发明的第一方面的式(I)的氧化钨是单相材料,不是多种不同材料的混合物或共混物,或仅与氧化钨载体共混的单原子物质或多原子物质。这可使用X射线衍射来证明。单相材料通常将产生此种材料的衍射图特征。不同材料的混合物或共混物将产生针对每种不同材料的X射线衍射图。类似地,如果将单原子材料共混到诸如 WO_3 的载体中,则可预期观察到来自载体的X射线衍射图,并且可能观察到来自单原子材料的X射线衍射图。

[0039] 根据本发明的第二方面,提供包含分散在载体中的式(I)的材料的组合物。

[0040] 载体可例如包括可蒸发液体,诸如用于涂料中的那些。可蒸发液体可以是水性或非水性的。词语“可蒸发”指示液体(或其足够多的部份)在其中使用组合物的条件下蒸发,以通常用于提供涂层。例如,“可蒸发”可指示在使用使,液体在 20°C 的温度下在不超过12小时的时间内蒸发,以任选地提供涂层。

[0041] 载体可任选地是液体或固体。载体可以是(例如,在液体或大部份液体蒸发之后)可处理以便形成固体的液体。在进行用于形成固体的处理之后,随后形成的固体包含分散在所述固体中的式(I)的材料。

[0042] 分散在载体中的式(I)的材料的量将取决于组合物的预期用途。任选地,存在足够的式(I)的材料以提供有效的红外(IR)吸收/屏蔽特性。可任选地在1039nm的标称波长下测量此类吸收/屏蔽特性。

[0043] 根据本发明的第三方面,提供制备式(I)的材料的方法,该方法包括以掺混物的形式提供单原子物质M(或其来源)、多原子物质A(或其来源)和 WO_z 的来源。

[0044] WO_z 的来源可包含钨(VI)物质和还原剂,诸如还原酸,诸如乳酸或柠檬酸,任选地乳酸。

[0045] WO_z 的来源可包含钨酸、偏钨酸盐、仲钨酸盐或钨酸盐(WO_4^{2-})。可例如通过使钨酸盐通过离子交换树脂来提供钨酸。 WO_z 的来源还可提供多原子物质A和M中的一种或多种。例如,钨酸钠和偏钨酸铵可用于提供待掺入材料中的 WO_z ,以及钠和铵离子。

[0046] 任选地在酸性条件下(在任选地不大于3、任选地不大于2.5、任选地不大于2、任选地不大于1.5,和任选地为1.0至1.5的pH下)以掺混物的形式提供单原子物质M(或其来源)、

多原子物质A(或其来源)和 WO_z 的来源。

[0047] 该方法可包括加热所述掺混物以形成产物。可将掺混物加热至少5小时、任选地至少6小时、任选地至少10小时、任选地至少20小时、任选地至少30小时、任选地至少40小时、任选地至少50小时、任选地至少60小时,和任选地至少70小时。

[0048] 该方法可包括将所述掺混物加热不超过90小时、任选地不超过80小时、任选地不超过70小时、任选地不超过60小时、任选地不超过50小时,和任选地不超过40小时。

[0049] 该方法可包括将所述掺混物加热5-100小时、任选地加热10-100小时、任选地加热20-90小时,和任选地加热40-80小时。

[0050] 该方法可包括将掺混物加热到以下温度:至少 $100^{\circ}C$ 、任选地至少 $120^{\circ}C$ 、任选地至少 $140^{\circ}C$ 、任选地至少 $150^{\circ}C$ 、任选地至少 $160^{\circ}C$ 、任选地至少 $170^{\circ}C$ 、任选地至少 $180^{\circ}C$,和任选地至少 $190^{\circ}C$ 。

[0051] 该方法可包括将掺混物加热到以下温度:不超过 $250^{\circ}C$ 、不超过 $240^{\circ}C$ 、不超过 $220^{\circ}C$,和任选地不超过 $200^{\circ}C$ 。

[0052] 该方法可包括将掺混物加热到以下温度: $100-220^{\circ}C$ 、任选地 $140-200^{\circ}C$,和任选地 $150-190^{\circ}C$ 。

[0053] 可在惰性气氛中将如此形成的产物过滤和/或干燥和/或加热。在惰性气氛中将如此形成的产物任选地过滤、干燥和加热。在本上下文中,惰性气氛是不含有大量氧气(诸如将氧化式(I)的材料的组分中的一种或多种)的气氛。在惰性气氛中加热可包括加热到以下温度:至少 $100^{\circ}C$ 、任选地至少 $200^{\circ}C$ 、任选地至少 $300^{\circ}C$ 、任选地至少 $400^{\circ}C$,和任选地至少 $500^{\circ}C$ 。在惰性气氛中加热可包括加热到以下温度:不超过 $800^{\circ}C$ 、任选地不超过 $700^{\circ}C$ 、任选地不超过 $600^{\circ}C$ 、任选地不超过 $500^{\circ}C$,和任选地不超过 $400^{\circ}C$ 的温度。在惰性气氛中加热可包括加热到以下温度: $100-800^{\circ}C$,和任选地 $100-600^{\circ}C$ 。在惰性气氛中加热可包括加热至多10小时、任选地至多8小时、任选地至多6小时、任选地至多4小时,和任选地至多2小时。在惰性气氛中加热可包括加热至少0.5小时,和任选地加热至少1小时。在惰性气氛中加热可包括加热0.5-10小时、0.5-6小时,和0.5-4小时。

[0054] 根据本发明的第四方面,提供为物体提供红外吸收能力的方法,该方法包括向所述物体提供式(I)的材料。

[0055] 本发明的第四方面的方法可包括向所述物体提供根据本发明的第二方面的组合物。该方法可包括向所述物体提供根据本发明的第二方面的液体组合物,和然后由液体组合物形成固体组合物(例如,通过使液体组合物的一种或多种组分蒸发)。

[0056] 当然,将理解的是,可将关于本发明的一个方面描述的特征并入本发明的其他方面。例如,本发明的方法可并入参考本发明的材料描述的特征中的任一种,并且反之亦然。

附图说明

[0057] 现在将参照附图(图1)仅以示例的方式来描述本发明的实施方案,图1示出根据本发明和比较例的氧化钨的示例性实施方案的X射线衍射数据。

具体实施方式

[0058] 现在将描述根据本发明的式(I)的各种材料的示例性实施方案的合成。

[0059] 实施例1

[0060] 使钨酸钠溶液(在100ml水中的6.6g)通过离子交换柱以形成钨酸。添加乳酸(90%,6.03g,阿法埃莎(Alfa Aesar)),然后添加碳酸氢铵(0.57g,VWR International)和锡粉(0.36g,Royal Metal Powders)。将混合物在高压釜中加热至150°C持续约48小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流下在500°C下加热1小时,以提供具有预期的式 $(\text{NH}_4)_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{WO}_3$ 的材料。XPS数据指示氧含量为2.7至3.1。XRF示出锡含量为0.15。凯氏定氮分析显示材料中铵的含量为至少0.04。注意,由于材料的不溶性,该材料被定义为具有“最小含量”的铵。在本领域中众所周知,对于凯氏定氮分析,在产物不能完全溶解的情况下,这可导致:结果显示的铵含量低于预期或其他分析方法所显示的铵含量。将这种在样品中测量的铵的量定义为铵含量。对于实施例1的材料,过量地添加铵掺杂物,并且申请人没有理由相信氧化钨中的间隙位点没有被完全填充。此外,以下针对实施例1的材料描述的红外吸收性能与高掺杂水平一致。因此,预期铵的含量为0.04至0.15;并且更具体地,预期铵的含量为0.15。

[0061] 所有试剂均按供应的形式使用。

[0062] 实施例2

[0063] 可使用另外的方法来制备根据本发明的第一方面的材料的实施性实施方案。将金属钨酸盐(诸如钨酸钠[3.34g]、偏钨酸铵[2.25g,阿法埃莎]和乳酸(90%,6.03g)溶解到澄清溶液中,添加锡(0.36g),并且然后添加硫酸至pH为1.1。然后将混合物在高压釜中在190°C下加热40小时。将固体产物通过过滤分离,在真空下干燥,然后在氮气流下在500°C下加热1小时。所得氧化钨具有式 $\text{Na}_{0.19}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{Sn}_{0.11}\text{WO}_3$ 。使用XRF测量锡和钠含量。可预期,此处的钠含量是最大含量,并且可比使用XRF测量的钠含量略低。凯氏定氮分析显示最小铵含量为0.03,并且考虑到实施例2的材料不完全溶解于所使用的溶剂中(在凯氏定氮分析中,这往往会产生低于预期的测量值),铵含量可略高。预期钠、铵和锡的总含量为约0.33。

[0064] 实施例3

[0065] 将钨酸钠二水合物(6.6g,0.02mol,阿法埃莎)溶解在去离子(DI)水中至体积为100ml。使该溶液通过酸形式的阳离子交换树脂柱以形成钨酸。添加90%乳酸(6.0g)以获得澄清的无色溶液。添加碳酸氢铵(0.61g, 7.72×10^{-3} mol,VWR)和碳酸钠(0.37g, 3.49×10^{-3} mol,Solvay)以形成澄清的无色溶液。将该溶液转移至水热反应器(容积为200ml)中,将其加热至190°C持续72小时。将蓝色产物通过过滤分离,用水洗涤,然后在40°C下真空干燥。然后将得到的固体在 N_2 流下在500°C下退火1小时。预期产物的式为 $\text{Na}_{0.165}(\text{NH}_4)_{0.165}\text{WO}_3$ 。

[0066] 实施例4

[0067] 使钨酸钠溶液(在100ml水中的6.6g)通过离子交换柱以形成钨酸。添加乳酸(80%,6.6g),然后添加碳酸氢铵(0.54g)和硝酸铅(1.13g,VWR)。将混合物在高压釜中加热至190°C持续约72小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流下在500°C下加热1小时,以提供具有预期的式 $(\text{NH}_4)_{0.165}\text{Pb}_{0.165}\text{WO}_3$ 的材料。

[0068] 实施例5

[0069] 使钨酸钠溶液(在100ml水中的6.6g)通过离子交换柱以形成钨酸。添加乳酸(80%,6.6g),然后添加碳酸氢铵(0.54g)和碳酸钾(0.23g,VWR)。将混合物在高压釜中加热至190°C持续约72小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流

下在500℃下加热1小时,以提供具有预期的式 $(\text{NH}_4)_{0.165}\text{K}_{0.165}\text{WO}_3$ 的材料。

[0070] 还合成比较例,以便可将其性质与实施例的那些性质进行比较。

[0071] 比较例1

[0072] 使用与关于实施例1描述的方法基本上相同但不利用任何锡的方法来制备式 $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3$ 的材料。如实施例1那样,反应时间为72小时,并且反应温度为150℃。

[0073] 比较例2

[0074] 使用与关于实施例1描述的方法基本上相同但不利用任何碳酸氢铵并且无在氮气中加热的方法来制备式 $\text{Sn}_{0.2}\text{WO}_3$ 的材料。所使用的锡的质量为0.48g。

[0075] 比较例3

[0076] 使钨酸钠溶液(在100ml水中的6.6g)通过离子交换柱以形成钨酸。添加乳酸(90%,6.03g,阿法埃莎),然后添加碳酸铯(1.5g,阿法埃莎)。将混合物在高压釜中加热至190℃持续约48小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流下在500℃下加热1小时,以提供式 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 的材料。

[0077] 比较例4

[0078] 将钨酸钠二水合物(6.6g,0.02mol)溶解在去离子水中至体积为100ml。使该溶液通过酸形式的阳离子交换树脂柱以形成钨酸。添加90%乳酸(6.0g)以获得澄清的无色溶液。添加碳酸钠(0.7g, $6.6 \times 10^{-3}\text{mol}$)以形成澄清的无色溶液。将该溶液转移至水热反应器(容积为200ml)中,将其加热至190℃持续48小时。将蓝色产物通过过滤分离,用水洗涤,然后在40℃下真空干燥。然后将得到的固体在 N_2 流下在500℃下退火1小时。提供具有预期的式 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 的材料。

[0079] 比较例5

[0080] 使钨酸钠溶液(在100ml水中的6.6g)通过离子交换柱以形成钨酸。添加乳酸(80%,6.6g),然后添加硝酸铅(2.25g)。将混合物在高压釜中加热至190℃持续约72小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流下在500℃下加热1小时,以提供具有预期的式 $\text{Pb}_{0.33}\text{WO}_3$ 的材料。

[0081] 比较例6

[0082] 将钨酸钠二水合物(6.6g,0.02mol)溶解在去离子水中至总体积为100ml。使该溶液通过酸形式的离子交换树脂以产生钨酸溶液。向其中添加6.0g 90%的乳酸溶液,然后添加硫酸钾(5.0g,0.0287mol)。将悬浮液转移至200ml水热反应容器中。将其加热至190℃持续72小时以得到产物,将该产物通过过滤分离,在真空下干燥,并且在氮气流下在500℃下加热1小时,以提供式 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 的材料。

[0083] 比较例7

[0084] 将钨酸钠二水合物(6.7g,0.02mol)溶解在去离子水中至体积为100ml,并且添加90%的乳酸(6g)。添加20%的硫酸至pH为1.1,然后添加锡(0.36g, $3.03 \times 10^{-3}\text{mol}$)。将该混合物转移至水热反应器(容积为200ml)中,将其加热至190℃持续48小时。将蓝色产物通过过滤分离,用水洗涤,然后在40℃下真空干燥。然后将得到的固体在 N_2 流下在500℃下退火1小时,以产生具有预期的式 $\text{Na}_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{WO}_3$ 的材料。

[0085] 通过X射线衍射来表征实施例1以及比较例1和2的材料。

[0086] 使用在5至85度的 2θ 范围内工作的Bruker D8 Advance衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射,1.54Å

波长,管在40kV、40mA下操作),在室温(约25℃)下对粉末样品执行X射线衍射测量。图1中示出衍射图,较深的实线来自实施例1,较浅的实线来自比较例2,并且示出峰位置的垂直线来自比较例1。

[0087] 图1的X射线衍射数据显示,实施例1的材料产生与比较例1和2中的每个不同的衍射图,并且实施例1的衍射图不仅是例如可针对比较例1和2的混合物预期的比较例1和2的衍射图的组合。

[0088] 如下所述检查实施例和比较例的材料红外吸收特性。将材料以0.01%w/v的浓度分散在去离子水中。本领域技术人员将认识到,基于每100ml去离子水的红外吸收材料的重量(以克为单位)来计算%w/v。使用Hach DR2000或Hach DR3900分光计、光程为10mm的测定池和被提供去离子水的参考样品,在1039nm的标称波长下测量悬浮液的红外吸收特性。吸光度测量值示于下表1中。

	材料	IR 吸光度 (任意单位)
[0089]	实施例 1	1.86
	实施例 2	2.01
[0090]	实施例 3	0.64
	实施例 4	1.13
	实施例 5	0.70
	比较例 1	0.56
	比较例 2	1.43
	比较例 3	1.40
	比较例 4	0.31
	比较例 5	0.90
	比较例 6	0.60
	比较例 7	1.43

[0091] 表1-吸光度测量值

[0092] 可观察到,实施例1的材料(含有铵和锡)显示的吸光度远远大于比较例1(仅含有铵)和比较例2(仅含有锡)所展现的吸光度值(并且这是出乎意料地的)。

[0093] 与比较例1(仅含有铵,吸光度为0.56)、比较例2(仅含有锡,吸光度为1.43)、比较例4(仅含有钠,吸光度为0.31)和比较例7(钠和锡,吸光度为1.43)相比,实施例2(含有铵、锡和钠)还显示出出乎意料的高IR吸光度(2.01)。

[0094] 此外,实施例3的材料($\text{Na}_{0.165}(\text{NH}_4)_{0.165}\text{WO}_3$)的吸光度(0.64)出乎意料地高于仅含有钠的材料(比较例4,吸光度为0.31)和仅含有铵的材料(比较例1,吸光度为0.56)。

[0095] 类似地,从实施例4和5中观察到出乎意料的高吸光度值。考虑到比较例1(仅含有

铵,吸光度为0.56)和比较例5(仅含有铅,吸光度为0.90)的吸光度值,含有铵和铅的实施例4显示出出乎意料的高吸光度值1.13。值得注意的是,在600nm(黄色-橙色)下实施例4的吸光度(0.43)与针对比较例5测量的吸光度(0.38)非常接近,这指示可在不显著增加在可见光波长处的吸光度的情况下实现IR吸光度的显著增加。考虑到比较例1(仅含有铵,吸光度为0.56)和比较例6(仅含有钾,吸光度为0.6)的吸光度值,含有铵和钾的实施例5显示出出乎意料的高吸光度值0.70。

[0096] 因此,已经发现,如果将铵与其他物质(诸如金属,如锡、铅和/或I族金属)组合掺入氧化钨中,则所得材料的红外吸收性质高于预期。

[0097] 虽然已经参考特定实施例描述和说明本发明,但是本领域的技术人员将理解,本发明本身引起本文未具体说明的许多不同的变化。现在将仅以示例的方式来描述某些可能的变化。

[0098] 上面的实施例说明将铵用作单一多原子阳离子。本领域技术人员将认识到,可使用多于一种多原子阳离子,例如铵和 H_2F^+ 。此外,如果仅使用单一多原子阳离子,则其不必是铵。例如,可使用 H_2F^+ 。

[0099] 上面的实施例说明特定化学计量量的多原子阳离子和金属的使用。本领域技术人员将认识到可使用替代量。

[0100] 上面的实施例说明各种金属与铵的使用。本领域技术人员将认识到可使用其他金属和金属的组合。

[0101] 如果在前面的描述中,提及具有已知、显而易见或可预测的等同形式的整体或元素,则将此类等同形式并入本文,就如同其被单独阐述一样。应当参考权利要求书来确定本发明的真实范围,该真实范围应该被解释为涵盖任何此类等同形式。读者还将理解,被描述为优选、有利、方便等的本发明的整体或特征是任选的,并且不限制独立权利要求的范围。此外,应当理解,尽管在本发明的一些实施例中可能具有益处,但是此类任选的整体或特征在其他实施例中可为不期望的,并且因此可以不存在。

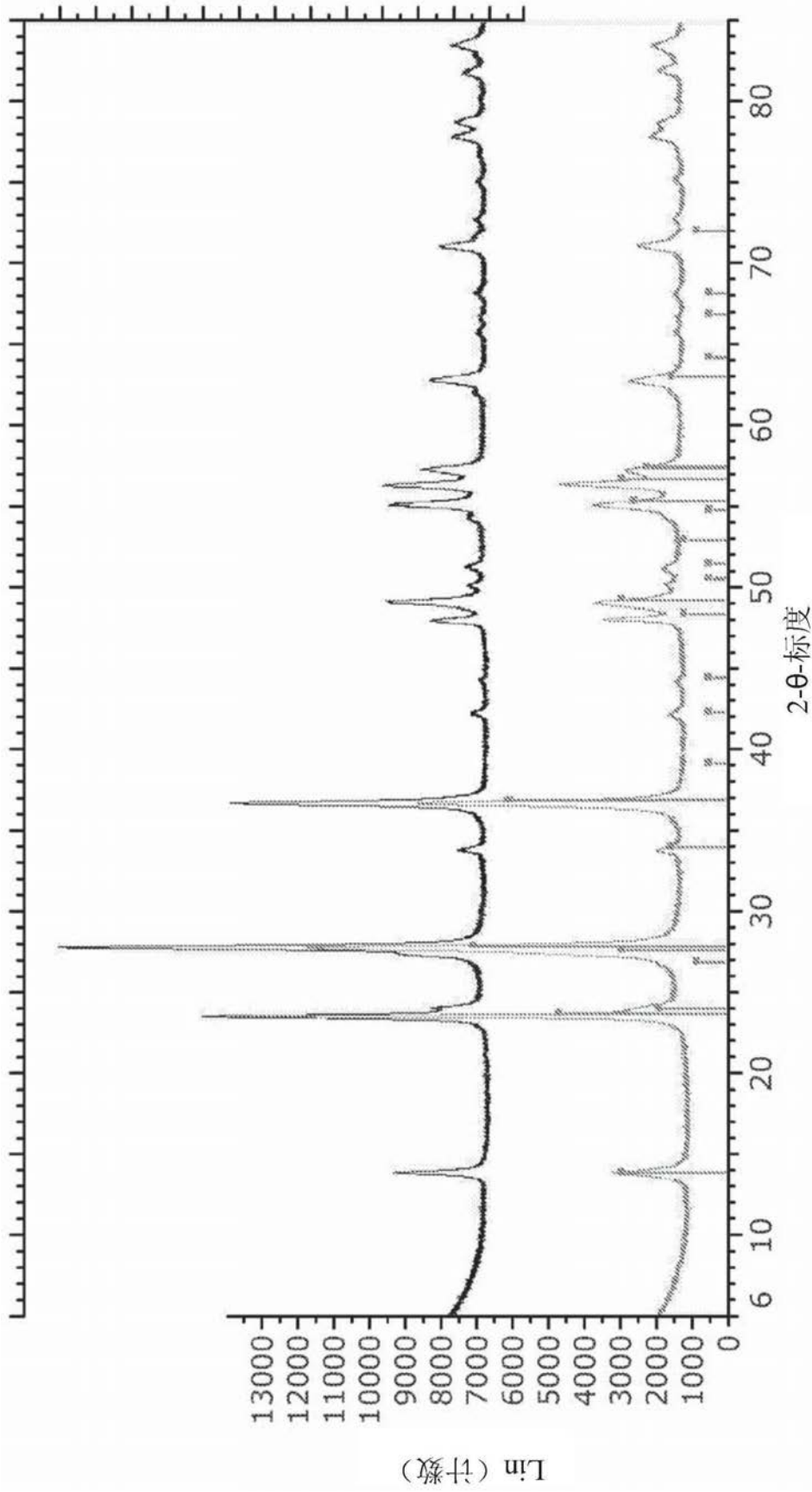


图1