



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I402218B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：098143078

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C01G41/00 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08L101/00 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：鍾寶堂 CHUNG, PAO TANG (TW)；鍾松政 JONG, SUNG JENG (TW)；陳哲陽 CHERN, JER YOUNG (TW)；張義和 CHANG, YIH HER (TW)；傅懷廣 FU, HUAI KUANG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

TW 200530132

TW 200948617

JP 2008-214596A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

透明隔熱材料、其製造方法以及透明隔熱結構

TRANSPARENT HEAT SHIELDING MATERIAL, FABRICATION METHOD THEREOF AND TRANSPARENT HEAT SHIELDING STRUCTURE

(57)摘要

本發明係有關於一種透明隔熱材料、其製法以及透明隔熱結構，該透明隔熱材料以 $M_x WO_{3-y} A_y$ 表示，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ ，其係經由對氧化鎢進行至少一鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子共摻雜而形成的材料。該透明隔熱結構包含一層或一層以上的透明隔熱膜，其中該透明隔熱膜包含 $M_x WO_{3-y} A_y$ 材料。

A transparent heat shielding material, a fabrication method thereof and a transparent heat shielding structure are provided. The transparent heat shielding material is represented by $M_x WO_{3-y} A_y$, wherein M is at least one element of Group IA, W is tungsten, O is oxygen, A is halogen, $0 < x \leq 1$, and $0 < y \leq 0.5$. The transparent heat shielding material $M_x WO_{3-y} A_y$ is formed from co-doping at least one Group IA cation and halogen anion into tungsten oxide. The transparent heat shielding structure includes one or more than one layer of transparent heat shielding film, wherein the transparent heat shielding film includes the material of $M_x WO_{3-y} A_y$.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98147078 ColG 4/00 (2006.01)

※ 申請日：98.12.16 ※IPC 分類：C02K 3/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C02K 1/00 (2006.01)

透明隔熱材料、其製造方法以及透明隔熱結構 /
Transparent heat shielding material, fabrication method
thereof and transparent heat shielding structure

C02K 5/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種透明隔熱材料、其製法以及透明隔熱結構，該透明隔熱材料以 $M_xWO_{3-y}A_y$ 表示，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ ，其係經由對氧化鎢進行至少一鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子共摻雜而形成的材料。該透明隔熱結構包含一層或一層以上的透明隔熱膜，其中該透明隔熱膜包含 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料。

三、英文發明摘要：

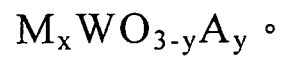
A transparent heat shielding material, a fabrication method thereof and a transparent heat shielding structure are provided. The transparent heat shielding material is represented by $M_xWO_{3-y}A_y$, wherein M is at least one element of Group IA, W is tungsten, O is oxygen, A is halogen, $0 < x \leq 1$, and $0 < y \leq 0.5$. The transparent heat

shielding material $M_xWO_{3-y}A_y$ is formed from co-doping at least one Group IA cation and halogen anion into tungsten oxide. The transparent heat shielding structure includes one or more than one layer of transparent heat shielding film, wherein the transparent heat shielding film includes the material of $M_xWO_{3-y}A_y$.

四、指定代表圖：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種透明隔熱材料，特別有關於一種具有陰陽離子共摻雜的氧化鎢之透明隔熱材料。

【先前技術】

一般隔熱膜商品以銀多層膜為主，此隔熱膜最大的缺點在於銀鍍膜在空氣中並不安定，且需製成多層膜與使用昂貴的濺鍍製程，因此產品售價偏高。

另一種隔熱膜係使用一般的透明氧化物導電材料製成，例如銻錫氧化物($\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ；簡稱 ATO)或是銦錫氧化物($\text{SnO}_2:\text{In}$ ；簡稱 ITO)，其電漿波長範圍約在 1000 至 2500nm 之間，由於其導電度太低，導致電漿波長大於 1000nm，因此還是會有部分波長在 800nm 至 1000nm 之間的紅外線穿透，無法達到高隔熱性能。

另外，隔熱膜還可以使用電漿波長範圍在 700 至 1100nm 之間的材料 LaB_6 製成，然而，雖然其導電度較高可以阻隔較多紅外線，但是 LaB_6 於可見光範圍也有吸收，因此所形成的隔熱膜顏色過深，無法同時達到高透明且高隔熱性能的需求。

此外，還有以摻雜鹼金族元素的氧化鎢作為紅外線阻隔材料所製成的透明隔熱薄膜，然而，其在可見光穿透率大於 70% 的情況下，紅外線阻隔性能不足；但若使其紅外線阻隔率大於 90%，則可見光穿透率又會下降至 70% 以下，因此無法同時達到高可見光穿透率與高紅外線阻隔率。

因此，業界亟需一種透明隔熱材料，此透明隔熱材料可以採用低成本的簡易低溫塗佈製程形成透明隔熱膜，並符合高透光率、高隔熱性能以及高安定性之需求。

【發明內容】

本發明之實施例提供一種透明隔熱材料，其為鹼金族金屬與鹵素共摻雜的氧化鎢，如式(I)所示：



，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ 。

本發明之實施例還提供一種透明隔熱材料的製造方法，該方法包括：提供形成氧化鎢的前驅物；提供鹵素鹽類以及鹼金族金屬鹽類，與該形成氧化鎢的前驅物混合，形成混合物，其中鹵素鹽類具有鹵素陰離子，且鹼金族金屬鹽類具有至少一鹼金族金屬陽離子；以及將該混合物於氫氣環境下進行還原反應，形成如式(I)所示之 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料，其為至少一鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子共摻雜的氧化鎢粉體，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ 。

此外，本發明之實施例還提供一種透明隔熱結構，包括：一層或一層以上的透明隔熱膜，其中透明隔熱膜包含如式(I)所示之 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料，其為至少一鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子共摻雜的氧化鎢，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x$

≤ 1 ， $0 < y \leq 0.5$ 。

為了讓本發明之上述目的、特徵、及優點能更明顯易懂，以下配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明提供透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 以形成透明隔熱膜，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，包括鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、銫(Cs)或前述之組合；W 為鎢；O 為氧；A 為鹵素元素，包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)，其中較佳為氯； $0 < x \leq 1$ ，且 $0 < y \leq 0.5$ 。此透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 為至少一鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子共摻雜的氧化鎢材料，其電漿波長範圍在 800 至 1000nm 之間，由於其導電性佳且在可見光範圍無吸收，因此可以達到高透明且高隔熱之功效。

本發明還提供透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的製造方法，在一實施例中，於液相系統合成氧化鎢的過程中，加入適當比例的鹼金族金屬鹽類，以及適當比例的鹵素鹽類，將溶劑除去後，於氫氣還原環境下以 300°C 至 800°C 加熱反應，得到化學組成為 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的透明隔熱材料。

在另一實施例中，於固相系統中將氧化鎢或是可形成氧化鎢之鹽類或前驅物，加入適當比例的鹼金族金屬鹽類，以及適當比例的鹵素鹽類，於氫氣還原環境下 300°C 至 800°C 加熱反應，得到化學組成為 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的透明隔熱材料。

此外，本發明還提供透明隔熱膜，在一實施例中，可以將形成氧化鎢的前驅物與鹼金族金屬鹽類與鹵素鹽類混合後，直接塗佈於基材上，形成無機連續的 $M_xWO_{3-y}A_y$ 透明隔熱膜。

在另一實施例中，本發明之透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 可以與高分子經聚合或混鍊後直接加工成透明隔熱膜，其中所使用的高分子可以為聚酯、PI 樹脂、壓克力樹脂、環氧樹脂、矽酮類樹脂(silicone resin)、苯氧基樹脂(phenoxy resin)、聚氨酯樹脂(urethane resin)、尿素樹脂、丙烯晴-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS resin)、聚乙烯丁醛樹脂(PVB resin)、聚醚樹脂、含氟樹脂、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醯胺、澱粉、纖維素、前述之共聚物或前述之混合物等。

在本發明之一實施例中，鹼金族金屬鹽類與鹵素鹽類可以以溶液的形式分別添加至形成氧化鎢的前驅物溶液中，因此，鹼金族金屬陽離子的摻雜與鹵素陰離子的摻雜可分別進行，經過調配可得到具有相同或不同摻雜比例的鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子之 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料，其中鹼金族金屬陽離子與鹵素陰離子的摻雜比例可以任意調配。

在另一實施例中， $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料中的鹵素元素還可以由形成氧化鎢的前驅物以及/或鹼金族金屬鹽類所提供。

上述鹼金族金屬鹽類其通式為 M_pN ，其中 M 為鹼金族元素，包括鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、銫(Cs)或前述之組合，N 為帶負價之陰離子或陰離子團， $1 \leq p \leq 12$ 。鹼金族金屬鹽類 M_pN 可以是鹼金族碳酸鹽、鹼金族碳酸氫

鹽、鹼金族硝酸鹽、鹼金族亞硝酸鹽、鹼金族氫氧化物、鹼金族鹵化鹽、鹼金族硫酸鹽、鹼金族亞硫酸鹽及其他含有鹼金族之鹽類的其中至少一種。

鹵素鹽類的通式為 PA_q ，其中 A 為鹵素元素，包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)，P 為帶正價之陽離子或陽離子團， $1 \leq q \leq 12$ 。鹵素鹽類例如為鹵化銨、有機銨鹽、鹵化碳、鹵化氫、鹵化鎢、鹵化苯、鹵化芳香族、鹵化烷及其他含有鹵素之鹽類。

形成氧化鎢的前驅物則可以是偏鎢酸銨(ammonium metatungstate)、正鎢酸銨(ammonium orthotungstate)、仲鎢酸銨(ammonium paratungstate)、鹼金族鎢酸鹽、鎢酸、矽化鎢、硫化鎢、氯氧鎢、醇氧鎢、六氯化鎢、四氯化鎢、溴化鎢、氟化鎢、碳化鎢、碳氧化鎢及其他含有鎢之鹽類。

於初步形成透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的粉體後，可再對 $M_xWO_{3-y}A_y$ 粉體進行研磨製程，得到粒徑小於 100nm 的 $M_xWO_{3-y}A_y$ 粉體。上述透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 粉體表面可以於研磨過程中加入少量氧化矽及/或氧化鈦及/或氧化鋁及/或氧化鋯等無機金屬氧化物，使其包覆於粉體外表面，以保護此材料避免粒子聚集或改變表面特性，亦可加入少量矽烷(silane)，鈦烷(tilane)或是有機金屬基團來改質隔熱粉體表面以增加粉體與有機溶劑或樹脂之相容性。此 $M_xWO_{3-y}A_y$ 粉體可單獨使用或搭配黏結劑使用，在一實施例中，以適當的分散劑將透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 分散於溶劑中，形成奈米級透明隔熱材料分散液，接著以濕式塗佈方式塗佈於透明基材上，乾燥後形成透明隔熱膜。

在另一實施例中，可進一步將透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的分散液與粘結劑搭配，形成透明隔熱塗佈液，然後以濕式塗佈方式塗佈於透明基材上，乾燥後形成透明隔熱膜。在本發明之實施例中，於含有透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 與粘結劑的透明隔熱膜中，透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 約佔 1~99 重量%。

上述透明隔熱材料分散液所使用的分散劑可以是高分子型分散劑，例如高分子量共聚物之烷羥基胺鹽類及聚酯類 (Salt of polyamine amides and polyesters)、不飽和多元胺酸胺類 (unsaturated polyamine amides) 或無機酸酯類 (inorganic acid ester salt) 等。分散液所使用的溶劑可選用水、甲醇、乙醇、正丁醇、異丙醇、環己酮、甲基乙基酮、甲基第三丁基酮等、乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇醚、乙二醇乙醚、四氫呋喃 (THF) 等、乙酸丙二醇甲酯 (PGMEA)、乙基-2-乙氧基乙醇乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸異戊酯等、氯仿 (chloroform)、正己烷、庚烷、戊烷等、苯、甲苯、二甲苯等或環己烷等。

上述透明隔熱塗佈液所使用的黏結劑可以是有機黏結劑、無機黏結劑或感壓膠，有機黏結劑例如為壓克力樹脂、環氧樹脂、矽酮類樹脂 (silicone resin)、苯氧基樹脂 (phenoxy resin)、聚氨酯樹脂 (urethane resin)、尿素樹脂、丙烯晴-丁二烯-苯乙烯樹脂 (ABS resin)、聚乙烯丁醛樹脂 (PVB resin)、聚醚樹脂、含氟樹脂、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醯胺、澱粉、纖維素、前述之共聚物或前述之混合物等；無機黏結劑例如為四乙氧基矽烷 (TEOS)、三異丙氧基鋁

(aluminum triisopropoxide)、四丁氧基鋇(zirconium tetrabutoxide)或四異丙氧基鈦(titanium tetraisopropoxide)等。

上述濕式塗佈方式例如為旋轉塗佈(spin coating)、鑄模(casting)、棒狀塗佈(bar coating)、刮刀塗佈(blade coating)、滾筒塗佈(roller coating)、線棒塗佈(wire bar coating)或浸漬塗佈(dip coating)等。所使用的透明基材可以是玻璃、透明樹脂層或前述之組合，其中透明樹脂層例如為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、壓克力樹脂、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。

在本發明之實施例中，於透明基材上可塗佈一層或一層以上的透明隔熱膜，形成透明隔熱結構，其中該些層透明隔熱膜中的透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 之成分可以不同，藉此可調配透明隔熱結構的可見光穿透率與紅外線阻隔率。此外，還可以用多層不同的透明隔熱膜厚度以及不同的透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 含量搭配，形成透明隔熱結構，藉此可調整透明隔熱結構的透光與隔熱性能。在本發明之實施例中，每一層透明隔熱膜的厚度可介於約 $1\mu m$ 至 $100\mu m$ 之間。

本發明中所提到之可見光穿透率與紅外光穿透率均為(光譜強度*太陽光強度分佈)對波長的積分值。計算範圍根據 ISO9050 所定的光譜範圍，配合儀器的偵測極限，可見光穿透率的計算範圍為 380-780nm，紅外光穿透率的計算範圍為 780-2000nm，其中紅外光阻隔率=100%-紅外光穿透率，為無法穿過透明隔熱膜結構的紅外光百分率。本發

明之透明隔熱結構具有高透明與高隔熱性能，在較佳實施例中，其可見光穿透率可大於約 70%，並且其紅外線阻隔率可大於約 90%。本發明之含有透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 的透明隔熱膜與一般含有未經摻雜的氧化鎢或是摻雜有金屬離子的氧化鎢之透明隔熱膜相比，在保持相近的可見光穿透率下，可提高其隔熱性能，所增加的紅外線阻隔率約為 6 至 10%，因此可達到同時具有高可見光穿透率與高隔熱性能之需求。

以下列舉各實施例與比較例說明本發明之透明隔熱材料與透明隔熱膜的形成方法及其特性：

【比較例 1】

製備莫爾比 $Cs : W = 0.33 : 1$ 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨(SHOWA 生產)配成 30 重量百分比(wt%)水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A。取 2.2g 碳酸銫(Alfa Aesar 生產)配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B。再將液體 B 緩緩滴入液體 A 中，同時維持液體 A 的攪拌，得到透明混合液體 C。將混合液體 C 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10 體積百分比(vol%)氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 $Cs : W = 0.33 : 1$ 之隔熱材料粉體產物 P。

將隔熱材料粉體產物 P 加入甲苯溶劑中配製成 10wt% 之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt% 之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銻珠研磨分散得到奈米分散液體 D。將此

分散液體 D 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157, 立大化工生產)配成 30wt% 塗佈液體 E, 將此塗佈液體 E 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上, 於 80°C 乾燥半小時後, 得到透明隔熱薄膜, 其厚度為 30 μ m。測定其紫外線-可見光-紅外線(UV-VIS-IR)光譜, 結果列於第 1 圖、第 2 圖與表一, 其隔熱性能指數($T_{vis}+R_{ir}$)*100 為 151。

【實施例 1】

製備莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.03 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸鉍(SHOWA 生產)配成 30wt% 水溶液, 攪拌均勻, 得到透明液體 A1。取 0.07g 氯化鉍(SHOWA 生產), 加入透明液體 A1, 攪拌均勻, 得到透明液體 A1'。取 2.2g 碳酸鈹(Alfa Aesar 生產)配成 50wt% 水溶液, 攪拌均勻, 得到透明液體 B1。再將液體 B1 緩緩滴入液體 A1' 中, 同時維持液體 A1' 的攪拌, 得到透明混合液體 C1。將混合液體以 145°C 加熱, 得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下, 以 550°C 加熱 20 分鐘。得到莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.03 之隔熱材料粉體產物 P1。

以 X 射線光電子能譜儀(XPS)分析實施例 1 之隔熱材料粉體產物 P1, 其結果可證明在實施例 1 的莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.03 之隔熱材料粉體產物 P1 中具有 Cl 摻雜, 其 Cl 摻雜量(相對於 W)約為 0.96 莫爾 (mole)%。

將隔熱材料粉體產物 P1 加入甲苯溶劑中配製成 10wt% 之溶液, 並加入相對於粉體重量為 40wt% 之高分子

型分散劑，利用 2mm 鈮鋁珠研磨分散得到奈米分散液體 D1。將此分散液體 D1 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt%塗佈液體 E1。將此塗佈液體 E1 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μ m。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於第 1 圖與表一，其隔熱性能指數($T_{vis}+R_{ir}$)*100 為 160。

【實施例 2】

製備莫爾比 $Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A2。取 0.11g 氯化銨，加入透明液體 A2，攪拌均勻，得到透明液體 A2'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B2。再將液體 B2 緩緩滴入液體 A2' 中，同時維持液體 A2' 的攪拌，得到透明混合液體 C2。將混合液體 C2 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 $Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料粉體產物 P2。

以 X 射線光電子能譜儀(XPS)分析實施例 2 之隔熱材料粉體產物 P2，其結果可證明在實施例 1 的莫爾比 $Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料粉體產物 P2 中具有 Cl 摻雜，其 Cl 摻雜量(相對於 W)約為 0.81 莫爾(mole)%。

將隔熱材料粉體產物 P2 加入甲苯溶劑中配製成

10wt%之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt%之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銛珠研磨分散得到奈米分散液體 D2。將此分散液體 D2 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt%塗佈液體 E2。將此塗佈液體 E2 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μ m。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於第 1 圖、第 2 圖與表一，其隔熱性能指數($T_{vis}+R_{ir}$)*100 為 161。

【實施例 3】

製備莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.20 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A3。取 0.44g 氯化銨，加入透明液體 A3，攪拌均勻，得到透明液體 A3'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B3。再將液體 B3 緩緩滴入液體 A3' 中，同時維持液體 A3' 的攪拌，得到透明混合液體 C3。將混合液體 C3 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.20 之隔熱材料粉體產物 P3。

以 X 射線光電子能譜儀(XPS)分析實施例 3 之隔熱材料粉體產物 P3，其結果可證明在實施例 3 的粉體產物 P3 中具有 Cl 摻雜，其 Cl 摻雜量約為 1.17 莫爾(mole)%。

將隔熱材料粉體產物 P3 加入甲苯溶劑中配製成

10wt%之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt%之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮鋯珠研磨分散得到奈米分散液體 D3。將此分散液體 D3 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt%塗佈液體 E3。將此塗佈液體 E3 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μm 。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於表一，其隔熱性能指數 $(T_{\text{vis}}+R_{\text{ir}})*100$ 為 156。

【實施例 4】

製備莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.30 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A4。取 0.66g 氯化銨，加入透明液體 A4，攪拌均勻，得到透明液體 A4'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B4。再將液體 B4 緩緩滴入液體 A4' 中，同時維持液體 A4' 的攪拌，得到透明混合液體 C4。將混合液體 C4 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.30 之隔熱材料粉體產物 P4。

以 X 射線光電子能譜儀(XPS)分析實施例 4 之隔熱材料粉體產物 P4，其結果可證明在實施例 4 的粉體產物 P4 中具有 Cl 摻雜，其 Cl 摻雜量約為 5.39 莫爾 (mole)%。

將隔熱材料粉體產物 P4 加入甲苯溶劑中配製成

10wt%之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt%之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銻珠研磨分散得到奈米分散液體 D4。將此分散液體 D4 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt%塗佈液體 E4。將此塗佈液體 E4 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μ m。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於第 1 圖與表一，其隔熱性能指數($T_{vis}+R_{ir}$)*100 為 159。

【實施例 5】

製備莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.50 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A5。取 1.11g 氯化銨，加入透明液體 A5，攪拌均勻，得到透明液體 A5'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B5。再將液體 B5 緩緩滴入液體 A5' 中，同時維持液體 A5' 的攪拌，得到透明混合液體 C5。將混合液體 C5 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 Cs : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.50 之隔熱材料粉體產物 P5。

將隔熱材料粉體產物 P5 加入甲苯溶劑中配製成 10wt%之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt%之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銻珠研磨分散得到奈米分散液體 D5。將此分散液體 D5 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC

A-0157，立大化工生產)配成 30wt%塗佈液體 E5。將此塗佈液體 E5 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μ m。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於表一，其隔熱性能指數 $(T_{vis}+R_{ir}) \times 100$ 為 152。

【實施例 6】

製備莫爾比 Cs : W : Br = 0.33 : 1 : 0.05 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A6。取 0.13g 溴化銨，加入透明液體 A6，攪拌均勻，得到透明液體 A6'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt%水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B6。再將液體 B6 緩緩滴入液體 A6'中，同時維持液體 A6'的攪拌，得到透明混合液體 C6。將混合液體 C6 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol%氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 Cs : W : Br = 0.33 : 1 : 0.05 之隔熱材料粉體產物 P6。

將隔熱材料粉體產物 P6 加入甲苯溶劑中配製成 10wt%之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt%之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銦珠研磨分散得到奈米分散液體 D6。將此分散液體 D6 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt.%塗佈液體 E6。將此塗佈液體 E6 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μ m。測定其

UV-VIS-IR 光譜，結果列於第 2 圖與表一，其隔熱性能指數 $(T_{vis}+R_{ir})\times 100$ 為 159。

【實施例 7】

製備莫爾比 $Cs : W : F = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt% 水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 A7。取 0.053g 氟化銨，加入透明液體 A7，攪拌均勻，得到透明液體 A7'。取 2.2g 碳酸銨配成 50wt% 水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 B7。再將液體 B7 緩緩滴入液體 A7' 中，同時維持液體 A7' 的攪拌，得到透明混合液體 C7。將混合液體 C7 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol% 氫氣還原環境下，以 550°C 加熱 20 分鐘，得到莫爾比 $Cs : W : F = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料粉體產物 P7。

將隔熱材料粉體產物 P7 加入甲苯溶劑中配製成 10wt% 之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt% 之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銦珠研磨分散得到奈米分散液體 D7。將此分散液體 D7 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt% 塗佈液體 E7。將此塗佈液體 E7 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μm 。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於第 2 圖與表一，其隔熱性能指數 $(T_{vis}+R_{ir})\times 100$ 為 152。

【比較例 2】

製備莫爾比 $Rb : W = 0.33 : 1$ 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt% 水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 F。取 1.5g 碳酸鉍配成 50wt.% 水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 G。再將液體 G 緩緩滴入液體 F 中，同時維持液體 F 的攪拌，得到透明混合液體 H。將混合液體 H 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol.% 氫氣還原環境下以 550°C 加熱 20 分鐘。得到莫爾比 $Rb : W = 0.33 : 1$ 之隔熱材料粉體產物 Q。將隔熱材料粉體產物 Q 加入甲苯溶劑中配製成 10wt% 之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt.% 之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銛珠研磨分散得到奈米分散液體 I。將此分散液體 I 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt% 塗佈液體 J。將此塗佈液體 J 以一般濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 30 μm 。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於表一，其隔熱性能指數 $(T_{\text{vis}} + R_{\text{ir}}) * 100$ 為 149。

【實施例 8】

製備莫爾比 $Rb : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料與此材料製成的透明隔熱膜

將 10g 偏鎢酸銨配成 30wt.% 水溶液，攪拌均勻，得到透明液體 F1。取 0.11g 氯化銨，加入透明液體 F1，攪拌均勻，得到透明液體 F1'。取 1.5g 碳酸鉍配成 50wt.% 水溶液，

攪拌均勻，得到透明液體 G1。再將液體 G1 緩緩滴入液體 F1' 中，同時維持液體 F1' 的攪拌，得到透明混合液體 G1。將混合液體 G1 以 145°C 加熱，得到粉末狀初始產物。將此初始產物於 10vol.% 氫氣還原環境下以 550°C 加熱 20 分鐘。得到莫爾比 $Rb : W : Cl = 0.33 : 1 : 0.05$ 之隔熱材料粉體產物 Q1。將此粉體產物 Q1 加入甲苯溶劑中配製成 10wt.% 之溶液，並加入相對於粉體重量為 40wt.% 之高分子型分散劑，利用 2mm 鈮銛珠研磨分散得到奈米分散液體 I1。將此分散液體 I1 與壓克力樹脂(產品編號為 ACRYDIC A-0157，立大化工生產)配成 30wt.% 塗佈液體 J1。將此塗佈液體 J1 以濕式塗佈方式塗佈於玻璃上，於 80°C 乾燥半小時後，得到透明隔熱薄膜，其厚度為 $30\ \mu\text{m}$ 。測定其 UV-VIS-IR 光譜，結果列於表一，其隔熱性能指數 $(T_{vis} + R_{ir}) * 100$ 為 152。

表一、各比較例與各實施例之透明隔熱膜的特性

| 透明隔熱膜 | 可見光穿透率 (%) ; T_{vis} | 紅外線阻隔率 (%) ; R_{ir} | $(T_{vis} + R_{ir})$ *100 |
|-------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 比較例 1 | 74 | 77 | 151 |
| 實施例 1 | 71 | 89 | 160 |
| 實施例 2 | 71 | 90 | 161 |
| 實施例 3 | 64 | 92 | 156 |
| 實施例 4 | 66 | 93 | 159 |
| 實施例 5 | 58 | 94 | 152 |

| | | | |
|-------|----|----|-----|
| 實施例 6 | 67 | 92 | 159 |
| 實施例 7 | 69 | 83 | 152 |
| 比較例 2 | 71 | 78 | 149 |
| 實施例 8 | 72 | 80 | 152 |

由比較例 1 與實施例 1 至 4 以及比較例 2 與實施例 8 之透明隔熱膜的隔熱性能指數比較結果可得知，含有鹼金族金屬與鹵素共摻雜的氧化鎢粉體之透明隔熱膜的隔熱性能高於只含有鹼金族金屬摻雜的氧化鎢粉體之透明隔熱膜。

另外，由比較例 1 與實施例 2、6 及 7 之透明隔熱膜的隔熱性能指數比較結果可得知，由鹼金族金屬與 Cl 共摻雜的氧化鎢粉體所製成的透明隔熱膜的隔熱性能高於由鹼金族金屬與 F 共摻雜的氧化鎢粉體所製成的透明隔熱膜，且其隔熱性能與由鹼金族金屬與 Br 共摻雜的氧化鎢粉體所製成的透明隔熱膜相當。

綜上所述，本發明之透明隔熱材料 $M_xWO_{3-y}A_y$ 為鹼金族金屬與鹵素共摻雜的氧化鎢材料，利用此透明隔熱材料所製成的透明隔熱膜可同時兼具高可見光穿透率與高紅外線阻隔率，並且可以使用低成本的濕式塗佈方式製成薄膜。

雖然本發明已揭露較佳實施例如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做些許更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示依據本發明比較例 1 與實施例 1、2 及 4 之透明隔熱膜的 UV-VIS-IR 光譜。

第 2 圖係顯示依據本發明比較例 1 與實施例 2、6 及 7 之透明隔熱膜的 UV-VIS-IR 光譜。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1.一種透明隔熱材料，其為具有鹼金族金屬與鹵素共摻雜的氧化鎢，如式(I)所示：



，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之透明隔熱材料，其中 M 為鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、鉍(Cs)或前述之組合。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之透明隔熱材料，其中 A 為氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之透明隔熱材料，其電漿波長範圍在 800 至 1000nm 之間。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之透明隔熱材料，其表面包覆有矽、鋅、鈦、鋁之任一種以上元素之氧化物。

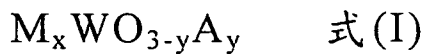
6.如申請專利範圍第 1 項所述之透明隔熱材料，其表面包覆有矽烷或是有機金屬基團。

7.一種透明隔熱材料的製造方法，包括：

提供一形成氧化鎢的前驅物；

提供一鹵素鹽類以及一鹼金族金屬鹽類，與該形成氧化鎢的前驅物混合，形成一混合物，其中該鹵素鹽類具有一鹵素陰離子，且該鹼金族金屬鹽類具有至少一鹼金族金屬陽離子；以及

將該混合物於氫氣環境下進行還原反應，形成一具有該至少一鹼金族金屬陽離子與該鹵素陰離子共摻雜的氧化鎢材料，如式(I)所示：



，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ 。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該形成氧化鎢的前驅物係選自於由偏鎢酸銨(ammonium metatungstate)、正鎢酸銨(ammonium orthotungstate)、仲鎢酸銨(ammonium paratungstate)、鹼金族鎢酸鹽、鎢酸、矽化鎢、硫化鎢、氯氧鎢、醇氧鎢、六氯化鎢、四氯化鎢、溴化鎢、氟化鎢、碳化鎢及碳氧化鎢所組成之群組。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該鹼金族金屬鹽類的通式為 M_pN ，其中 M 為鹼金族元素，包括鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、銫(Cs)或前述之組合，N 為帶負價之陰離子或陰離子團， $1 \leq p \leq 12$ 。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該鹼金族金屬鹽類係選自於由鹼金族碳酸鹽、鹼金族碳酸氫鹽、鹼金族硝酸鹽、鹼金族亞硝酸鹽、鹼金族氫氧化物、鹼金族鹵化鹽、鹼金族硫酸鹽及鹼金族亞硫酸鹽所組成之群組。

11.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該鹵素鹽類的通式為 PA_q ，其中 A 為鹵素元素，包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)，P 為帶正價之陽離子或陽離子團， $1 \leq q \leq 12$ 。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之透明隔熱材料的製

造方法，其中該鹵素鹽類係選自於由鹵化銨、有機銨鹽、鹵化碳、鹵化氫、鹵化鎢、鹵化苯、鹵化芳香族及鹵化烷所組成之群組。

13.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該形成氧化鎢的前驅物、該鹼金族金屬鹽類與該鹵素鹽類的混合係在一液相系統或一固相系統中進行。

14.如申請專利範圍第 13 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中在該液相系統中，於該還原反應步驟進行之前，更包括將該混合物加熱以除去溶劑。

15.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該還原反應的溫度介於 300 至 800°C 之間。

16.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料中的該鹵素元素的來源更包括該鹼金族金屬鹽類、該形成氧化鎢的前驅物或前述之組合。

17.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該鹼金族金屬陽離子的摻雜比例與該鹵素陰離子的摻雜比例不同。

18.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，其中該鹼金族金屬陽離子的摻雜比例與該鹵素陰離子的摻雜比例相同。

19.如申請專利範圍第 7 項所述之透明隔熱材料的製造方法，更包括對該 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料進行一研磨製程，形成一粒徑小於 100nm 的 $M_xWO_{3-y}A_y$ 粉體。

20.一種透明隔熱結構，包括：

一層或一層以上的透明隔熱膜，其中該透明隔熱膜包含由鹼金族金屬與鹵素共摻雜的氧化鎢材料，如式(I)所示：



，其中 M 為至少一種鹼金族金屬元素，W 為鎢，O 為氧，A 為鹵素元素，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 < y \leq 0.5$ 。

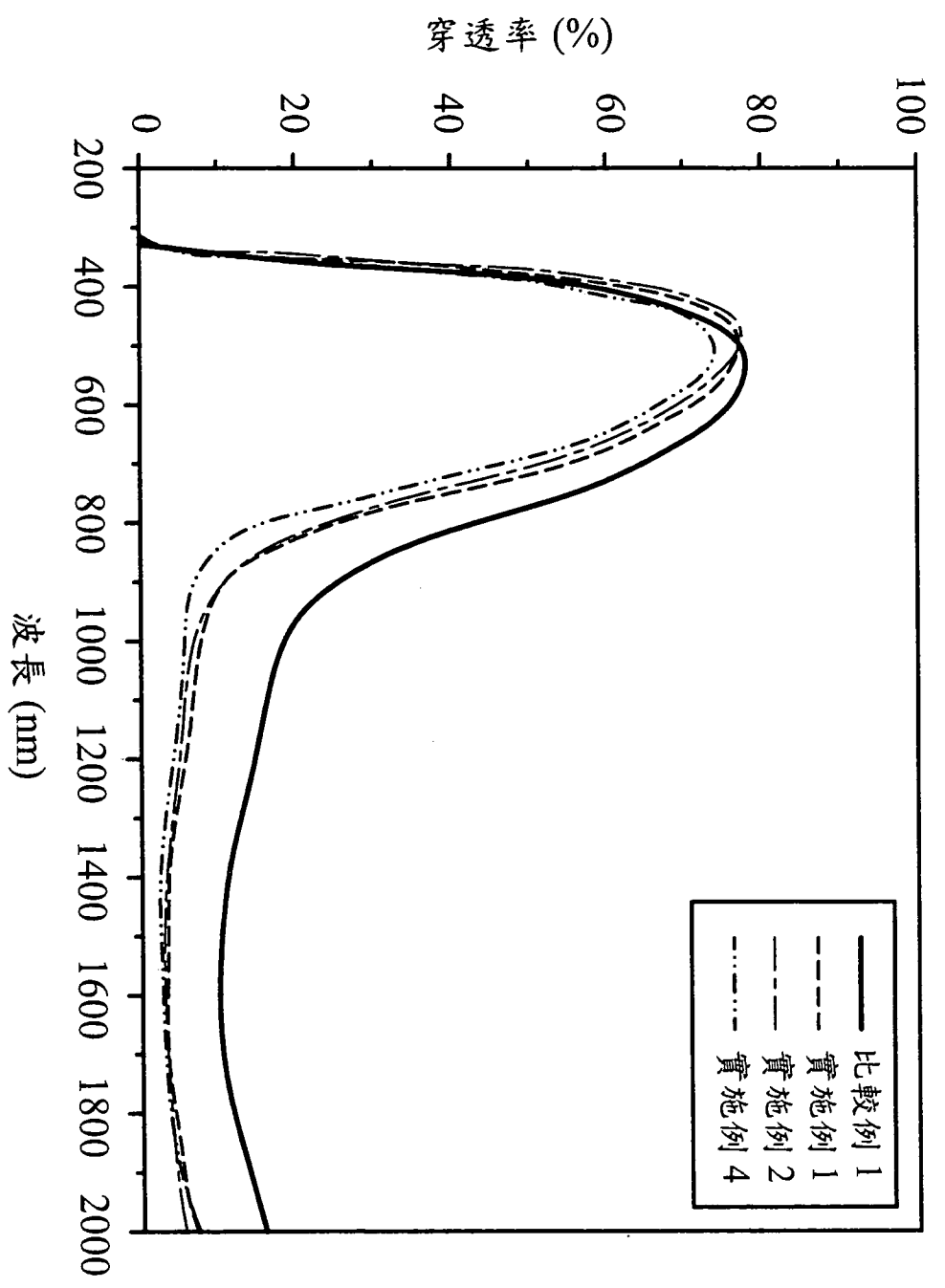
21.如申請專利範圍第 20 項所述之透明隔熱結構，其中該些層透明隔熱膜分別包含不同成分的 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料。

22.如申請專利範圍第 20 項所述之透明隔熱結構，其中該透明隔熱膜更包含黏結劑，且該 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料係分散於該黏結劑中。

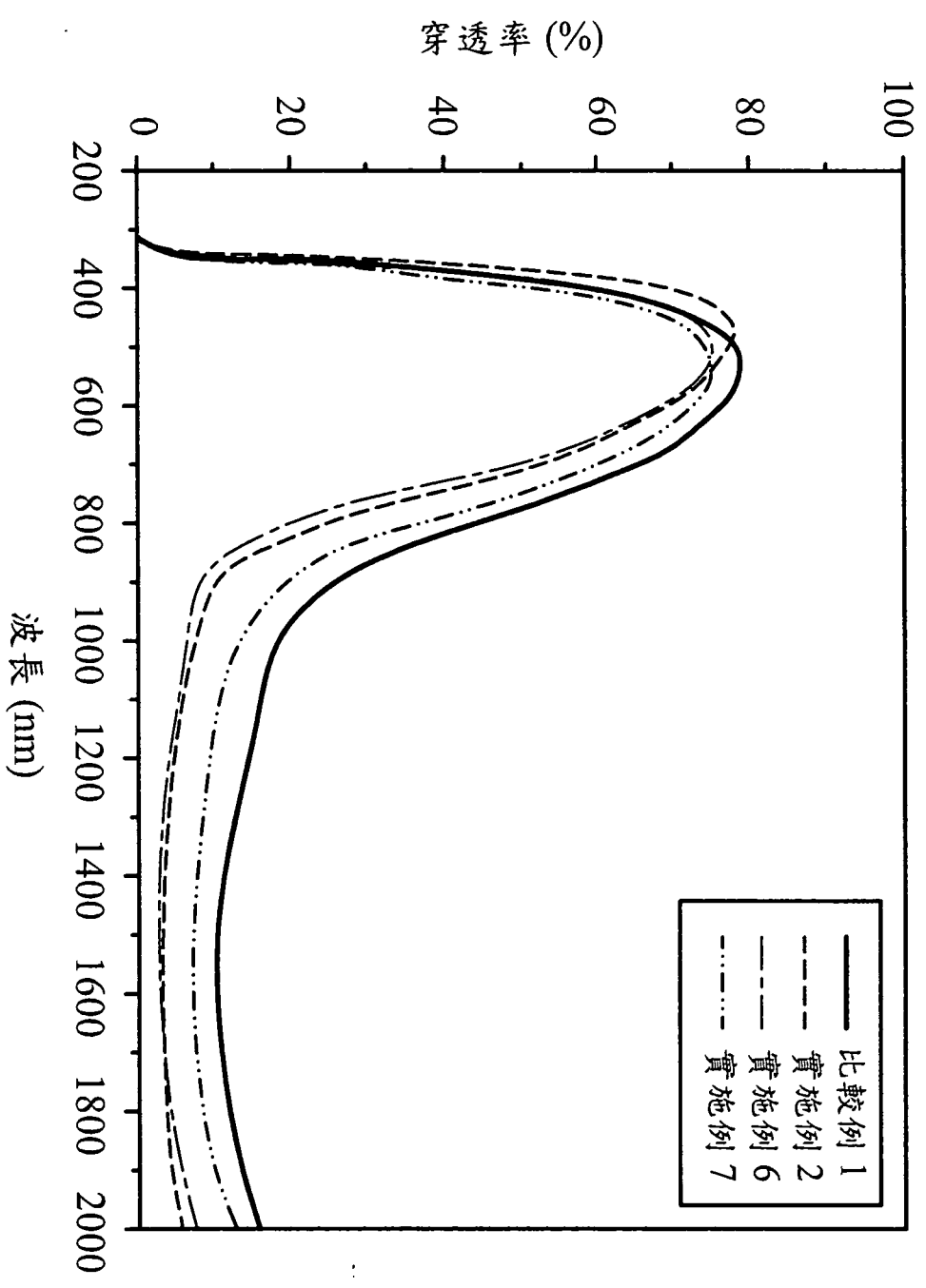
23.如申請專利範圍第 22 項所述之透明隔熱結構，其中該 $M_xWO_{3-y}A_y$ 材料含量為 1 至 99 重量%。

24.如申請專利範圍第 22 項所述之透明隔熱結構，其中該黏結劑包括有機黏結劑、無機黏結劑或感壓膠。

25.如申請專利範圍第 20 項所述之透明隔熱結構，其中該透明隔熱膜的厚度介於 $1 \mu m$ 至 $100 \mu m$ 之間。



第 1 圖



第 2 圖