



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월06일
(11) 등록번호 10-2475325
(24) 등록일자 2022년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1G 41/00 (2006.01) CO1G 41/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
CO1G 41/006 (2013.01)
CO1G 41/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7035866
(22) 출원일자(국제) 2018년02월02일
심사청구일자 2020년12월10일
(85) 번역문제출일자 2019년12월04일
(65) 공개번호 10-2020-0014312
(43) 공개일자 2020년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2018/050316
(87) 국제공개번호 WO 2018/203026
국제공개일자 2018년11월08일
(30) 우선권주장
1707255.4 2017년05월05일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
CN103449526 B
EP02143762 A1
US20130200292 A1
WO2015010575 A1

(73) 특허권자
윌리엄 블라이스 리미티드
영국, 씨엠20 2비에이치 에식스, 할로우, 템플 필즈, 신토머 빌딩
(72) 발명자
카터, 마크
영국, 씨엠20 2비에이치 에식스, 할로우, 템플 필즈, 신토머 빌딩, 윌리엄 블라이스 리미티드 씨/오
캐틀, 잭
영국, 씨엠20 2비에이치 에식스, 할로우, 템플 필즈, 신토머 빌딩, 윌리엄 블라이스 리미티드 씨/오
크로스리, 데이비드
영국, 씨엠20 2비에이치 에식스, 할로우, 템플 필즈, 신토머 빌딩, 윌리엄 블라이스 리미티드 씨/오
(74) 대리인
이원희

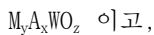
전체 청구항 수 : 총 40 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 텅스텐 산화물계 재료

(57) 요약

화학식이

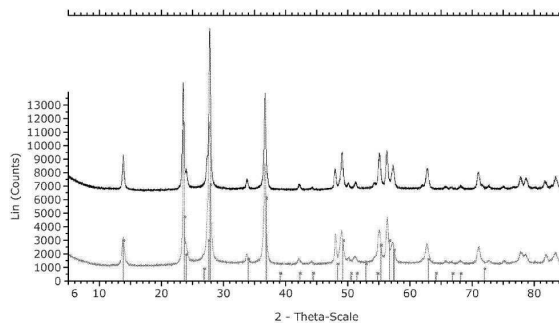


M은 일종 이상의 단원자 화학종을 나타내고,

A는 각각 2Å 이하인 이온 반경을 가지는 일종 이상의 다원자 이온 화학종을 나타내고,

W는 텅스텐이고, O는 산소이고, $x+y \leq 0.33$ 인 경우, y는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, x는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, z는 2.5 내지 4인 것을 특징으로 하는 재료.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식이

$M_xA_yWO_z$ 이고,

M은 일종 이상의 단원자 화학종을 나타내고,

A는 각각 2Å 이하인 이온 반경을 가지는 일종 이상의 다원자 이온 화학종을 나타내고,

W는 텅스텐이고, O는 산소이고, $x+y \leq 0.33$ 인 경우, y는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, x는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, z는 2.5 내지 4인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, $x+y \geq 0.30$ 인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 3

제2항에 있어서, $x+y=0.33$ 인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 A는 일종 이상의 다원자 양이온 화학종을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 A는 NH_4^+ , H_3O^+ , VO^{2+} , H_2F^+ 및 H_3S^+ 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 A는 NH_4^+ 를 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 일종 이상의 금속을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf 및 Bi 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 M은 알칼리 금속, Sn 및 Pb 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 M은 알칼리 금속 및 Sn 또는 Pb 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 M은 일종의 알칼리 금속 및 Sn 또는 Pb를 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 A는 n개의 다원자 화학종 A_1, A_2, \dots, A_n 을 나타내고, n은 2 이상이고, A는 $A_{1x_1}, A_{2x_2}, \dots, A_{nx_n}$ 을 나타내고, $x = \sum(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 n개의 단원자 화학종, M_1, M_2, \dots, M_n 을 나타내고, n은 2 이상이고, M은 $M_{1y_1}, M_{2y_2}, \dots, M_{ny_n}$ 을 나타내고, $x = \sum(y_1, y_2, \dots, y_n)$ 인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 일종 이상의 단원자 화학종을 나타내고, 상기 M의 각 화학종은 2Å 이하의 이온 또는 원자 반경을 가지는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 일종 이상의 I족 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 M은 Sn 또는 Pb를 포함하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 M은 일종 이상의 I족 원소 및 Sn을 포함하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 x는 적어도 0.02인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 x는 0.25 이하인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 x는 0.02 내지 0.18인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 22

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 y는 적어도 0.05인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 23

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 y는 0.30 이하인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 24

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 y는 0.10 내지 0.30인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 25

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 z는 2.5 내지 3.5인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 26

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 z는 적어도 2.8인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 27

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 있어서, 상기 z는 적어도 3.0인 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 z는 최대 3.3을 포함하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 29

제1항에 있어서, 상기 x가 0.10 내지 0.20이고, 상기 y가 0.10 내지 0.20이며, 상기 A는 암모늄을 나타내고, 상기 M은 알칼리 금속, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상(선택적으로는 일종)을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 30

제1항에 있어서, 상기 x는 0.02 내지 0.10이고, 상기 y는 0.20 내지 0.31, $x+y \geq 0.30$ 이고, 상기 A는 암모늄을 나타내고, 상기 M은 Na, K 및 Cs 중 일종 이상 및 Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 31

담체 내에 분산된 제1항의 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 담체는 증발 가능한 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 33

제1항 내지 제3항 중 어느 항에 따른 재료를 조성하는 방법으로서, M 단원자 화학종(또는 그 공급원), A 다원자 화학(또는 그 공급원) 및 WO_2 의 공급원을 혼합 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 WO_2 의 공급원은 텅스텐(VI) 화학종 및 환원제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 상기 WO_2 의 공급원은 텅스텐 산 또는 텅스테이트(WO_4^{2-})를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제33항에 있어서, 상기 M 단원자 화학종(또는 그 공급원), 상기 A 다원자 화학(또는 그 공급원) 및 WO_2 의 공급원은 산성 조건에서 혼합하여 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제33항에 있어서, 상기 혼합물을 가열하여 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 형성된 생성물은 불활성 분위기에서 여과, 건조 및 가열된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

대상물에 적외선 흡광 능력을 제공하는 방법으로서, 상기 대상물에 제1항의 재료를 상기 대상물에 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 대상물에 제31항에 따른 조성물을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 텅스텐 산화물에 관한 것이다.

[0002] 본 개시 내용은 텅스텐 산화물에 관한 것이다. 배타적이지는 않지만 더 구체적으로, 본 개시 내용은 텅스텐 산화물을 포함하는 조성물 및 텅스텐 산화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다원자 양이온(예, 암모늄) 또는 금속(예, 칼륨)을 포함하는 텅스텐 산화물이 공지되어 있다. 이러한 텅스텐 산화물은 적외선(IR)을 흡수하므로 IR 흡광 특성을 제공하는데 사용되지만, 이러한 텅스텐 산화물의 IR 흡광 특성은 충분히 높지 않다. 일부 텅스텐 산화물은 스펙트럼의 가시 파장의 광을 흡수하는데, 이는 예컨대, 텅스텐 산화물이 텅스텐 산화물이 분산되는 기재의 가시적인 색상에 현저히 해로운 영향을 미치지 않는 것이 바람직한 특정 상황에서 바람직하지 않을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기 언급된 문제점 중 하나 이상을 완화시키는 것을 추구한다. 대안적으로 또는 추가로, 본 발명은 개선된 텅스텐 산화물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 화학식 1의 재료가 제공된다:

[0006] <화학식 1>

[0007] $M_yA_xW_zO_2$

[0008] 여기서, M은 일종 이상의 다원자 화학종을 나타내고,

[0009] A는 각각 2A 이하인 이온 반경을 가지는 일종 이상의 다원자 이온 화학종을 나타내고,

[0010] W는 텅스텐이고,

[0011] O는 산소이고,

[0012] $x+y \leq 0.33$ 인 경우, y는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, x는 0이 아닌 최대 0.32를 포함하고, z는 2.5 내지 4이다.

[0013] 본 발명의 제1 양태의 재료는 IR 흡광 특성을 제공함이 밝혀졌다.

[0014] W는 선택적으로는 이온 형태의 텅스텐을 나타낸다. 텅스텐은 2개 이상의 산화 상태로 존재할 수 있다.

[0015] A 및 M 화학종은 전형적으로 격자의 간극 겹 또는 공간에 위치된다.

[0016] 화학식 1의 재료는 텅스텐 및 산소의 텅스텐 산화물 격자를 포함할 수 있으며, 선택적으로 상기 격자의 간극 겹 또는 공간에 A 및 M 화학종을 포함할 수 있다.

[0017] 화학식 1의 재료는 산소 및 텅스텐 이외의 임의의 화학종이 실질적으로 없는 격자를 포함할 수 있다.

[0018] A는 선택적으로 일종 이상의 다원자 양이온 화학종을 나타낸다.

[0019] x는 선택적으로 적어도 0.02, 선택적으로 적어도 0.03, 선택적으로 적어도 0.04, 선택적으로 적어도 0.05, 선택적으로 적어도 0.08, 선택적으로 적어도 0.10, 선택적으로 적어도 0.15, 선택적으로 적어도 0.18, 선택적으로 적어도 0.20, 선택적으로 적어도 0.25이다. x는 선택적으로 0.30 이하, 선택적으로 0.28 이하, 선택적으로

0.25 이하, 선택적으로 0.20 이하, 선택적으로 0.18 이하 및 선택적으로 0.15 이하이다. x 는 선택적으로 0.02 내지 0.20, 선택적으로 0.02 내지 0.18, 및 선택적으로 0.02 내지 0.17 일 수 있다. x 는 예를 들어 0.11, 0.18, 0.22 또는 0.25 일 수 있다. x 가 0.11 인 경우, A 대 W의 비는 1 내지 9이다. x 가 0.22 인 경우, A 대 W의 비는 2 내지 9이다.

[0020] 특정 경우에, x 는 선택적으로 0.02 내지 0.10, 선택적으로 0.02 내지 0.08, 선택적으로 0.02 내지 0.06 및 선택적으로 0.02 내지 0.05이다. 이러한 경우, y 는 선택적으로 0.20 내지 0.30이다. 비교적 적은 양의 다원자 화학종(특히, 암모늄)을 다른 화학종과 함께 함유하는 특정 재료는 IR 흡광 특성을 가지는 재료를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0021] 특정 경우에, x 는 0.10 내지 0.30 및 선택적으로 0.10 내지 0.20이다. 대략 동일한 양(몰)의 A 다원자 화학종(특히 암모늄) 및 M 화학종을 포함하는 재료는 IR 흡광 특성을 가지는 재료를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0022] x 는 A의 총 함량을 지칭한다. 의심의 여지를 없애기 위해, A는 2종 이상의 다원자 화학종을 나타낼 수 있다. 예를 들어, A가 n 개의 다원자 화학종(n 은 2 이상이고, A_1, A_2, \dots, A_n)인 경우, A는 $A_{1x_1}, A_{2x_2}, \dots, A_{nx_n}$ 을 나타내며, 여기서 $x = \sum(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 이다. 예를 들어 A가 2종의 다원자 화학종(A_1, A_2)을 나타내는 경우, A는 $A_{1x_1}A_{2x_2}$ 를 나타내고 $x = x_1 + x_2$ 이다.

[0023] y 는 선택적으로 적어도 0.05, 선택적으로 적어도 0.08, 선택적으로 적어도 0.12 및 선택적으로 적어도 0.15, 선택적으로 적어도 0.20 및 선택적으로 적어도 0.25이다. y 는 선택적으로 0.31 이하, 선택적으로 0.30 이하, 선택적으로 0.28 이하, 선택적으로 0.25 이하, 선택적으로 0.22 이하, 선택적으로 0.20 이하, 선택적으로 0.18 이하, 선택적으로 0.15 이하, 선택적으로 0.10 이하이다. y 는 선택적으로 예를 들어, 0.08, 0.11, 0.15 또는 0.22이다. y 가 0.11 인 경우, M 대 W의 비는 선택적으로 1 내지 9이고, y 가 0.22 인 경우, M 대 W의 비는 선택적으로 2 내지 9이다.

[0024] 특정 경우에, y 는 선택적으로 0.02 내지 0.31, 선택적으로 0.05 내지 0.30, 선택적으로 0.10 내지 0.30 및 선택적으로 0.10 내지 0.20이다. 대략 동일한 양(몰)의 A 다원자 화학종(특히 암모늄) 및 M 화학종을 포함하는 재료는 IR 흡광 특성을 가지는 재료를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0025] 특정 경우에, y 는 선택적으로 0.20 내지 0.30, 선택적으로 0.22 내지 0.30, 선택적으로 0.24 내지 0.30, 및 선택적으로 0.24 내지 0.30이다. 이러한 경우에, x 는 선택적으로 0.02 내지 0.10, 선택적으로 0.02 내지 0.05일 수 있다. 비교적 적은 양의 다원자 화학종(특히, 암모늄)을 다른 화학종과 함께 함유하는 특정 재료는 IR 흡광 특성을 가지는 재료를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0026] y 는 M의 총 함량을 지칭한다. 의심의 여지를 없애기 위해, M은 2종 이상의 단원자 화학종을 나타낼 수 있다. 예를 들어, M이 n 개의 단원자 화학종을 나타내고, 여기서 n 은 2 이상인 M_1, M_2, \dots, M_n 이면, M은 $M_{1y_1}, M_{2y_2}, \dots, M_{ny_n}$ 을 나타내고, 여기서 $x = \sum(y_1, y_2, \dots, y_n)$ 이다. 예를 들어, M이 M_1 과 M_2 의 2개의 단원자 화학종을 나타내는 경우, M은 $M_{1x_1}M_{2x_2}$ 를 나타내고, $y = y_1 + y_2$ 이다.

[0027] 선택적으로, $x + y \geq 0.15$, $x + y \geq 0.18$, $x + y \geq 0.20$, $x + y \geq 0.23$, $x + y \geq 0.25$, 선택적으로 $x + y \geq 0.28$, 선택적으로 $x + y \geq 0.30$, 선택적으로 $x + y \geq 0.31$, 선택적으로 $x + y \geq 0.32$ 및 선택적으로 $x + y = 0.33$ 이다.

[0028] M은 선택적으로 일종 이상의 단원자 화학종을 나타낸다. M은 선택적으로 일종 이상의 단원자 이온이다. 각각의 M 화학종은 2 이하의 이온 또는 원자 반경을 가진다. M은 선택적으로 복수의 단원자 화학종, 선택적으로 2종의 단원자 화학종, 선택적으로 2종의 단원자 이온을 나타낸다. M 화학종 중 하나 이상은 금속종일 수 있다. M은 일종 이상의 단원자 금속종, 선택적으로 복수의 단원자 금속종, 선택적으로 2종의 단원자 금속종을 나타낼 수 있다. M은 H, He, 알칼리 금속(I족), 알칼리 토금속(II족), 희토류 원소, 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 및 I 중 일종 이상을 포함할 수 있다(또는 선택적으로 나타낼 수 있다).

[0029] M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf 및 Bi 중 일종 이상을 포함할 수 있다(또는 선택적으로 나타낼 수 있다). M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, Zr, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ti, Nb, V, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 포함할 수 있다(또는 선택적으로 나타낼 수 있다). M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb,

Mo, Ta 중 일종 이상을 포함할 수 있다(또는 선택적으로 나타낼 수 있다). M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Sn 및 Pb 중 일종 이상을 포함할 수 있다(또는 선택적으로 나타낼 수 있다). M은 선택적으로 알칼리 금속(특히, 나트륨, 칼륨 및 세슘 중 일종 이상), Sn 및 Pb 중 일종 이상, 선택적으로 알칼리 금속 및 Sn 또는 Pb 중 하나 중 일종 이상을 포함한다(또는 선택적으로 나타낸다). Sn 및 알칼리(I족) 금속(단독으로 또는 조합하여)은 A 다원자 화학종(특히, 암모늄)과 함께 사용될 때 우수한 IR 흡광 특성을 가지는 재료를 제공하는데 효과적일 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0030] M이 복수의 단원자 화학종을 나타내는 경우, 바람직하게는 상기 단원자 화학종 각각은 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, 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 및 I로부터 선택될 수 있다. M이 복수의 단원자 화학종을 나타내는 경우, 선택적으로 상기 단원자 화학종 각각은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf 및 Bi로부터 선택될 수 있다. M이 복수의 단원자 화학종을 나타내는 경우, 선택적으로 상기 단원자 화학종 각각은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소, Zr, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ti, Nb, V, Mo 및 Ta로부터 선택될 수 있다. M이 복수의 단원자 화학종을 나타내는 경우, 선택적으로 상기 단원자 화학종 각각은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo, Ta로부터 선택될 수 있다. M이 복수의 단원자 화학종을 나타내는 경우, 선택적으로 상기 단원자 화학종 각각은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Sn 및 Pb로부터 선택될 수 있다. M은 선택적으로 일종 이상의 알칼리 금속(선택적으로 일종의 알칼리 금속, 선택적으로 2종의 알칼리 금속) 및 Sn 또는 Pb를 나타낸다.

[0031] M은 선택적으로 Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택되고, 선택적으로 Pb 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 선택적으로 Sn이고, 선택적으로 이온인 단원자 금속종과 같은 추가의 단원자 화학종과 선택적으로 조합하여, 선택적으로 이온으로서 일종 이상의 I족 원소 및/또는 선택적으로 이온으로서 일종 이상의 II족 원소를 포함할 수 있다. M은 선택적으로 Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta로 이루어진 군에서 선택되고, 선택적으로 Pb 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되고, 선택적으로 Sn이고, 예컨대 Sn의 이온과 같이, 선택적으로 이온 형태인 단원자 금속종과 같은 추가의 단원자 화학종과 선택적으로 조합하여, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr 또는 Ba(선택적으로 Na, K 및 Cs 중 일종 이상) 중 일종 이상을 선택적으로 이온 형태로 포함할 수 있다. M은 Sn의 이온과 같은 단원자 금속종과 같은 추가의 단원자 화학종과 선택적으로 조합하여 Na 및 Cs 중 하나 또는 모두를 선택적으로 이온 형태로 포함할 수 있다.

[0032] M은 선택적으로 이온 형태의 일종 이상의 I족 원소 및/또는 선택적으로 이온 형태의 일종 이상의 II족 원소와 같은 일종 이상의 추가의 단원자 화학종과 선택적으로 조합하여, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상(선택적으로 Pb 및 Sn 중 하나 또는 모두)을 선택적으로 이온으로서 포함할 수 있다. M은 Na, K 및 Cs 중 일종 이상의 이온(들), 선택적으로 Na 및 Cs 중 하나 또는 모두의 이온(들), 선택적으로 Na의 이온(들) 및 선택적으로 Cs의 이온(들)과 조합하여, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상(선택적으로 Pb 및 Sn 중 하나 또는 모두)을 포함할 수 있다. M은 선택적으로 (i) Na^+ 및 Cs^+ , (ii) Na^+ 및 K^+ , (iii) K^+ 및 Cs^+ 또는 (iv) Na^+ , K^+ 및 Cs^+ 와 조합하여 Sn(선택적으로 이온 형태)을 포함할 수 있다.

[0033] 화학식 1의 재료는 화학식 2를 가질 수 있으며, 여기서 x는 0.10 내지 0.20(선택적으로 0.15 내지 0.20)이고, y는 0.10 내지 0.20(선택적으로 0.15 내지 0.20)이며, 여기서 A는 암모늄이고, $x+y \geq 0.30$ 이고, M은 알칼리 금속, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상, 선택적으로 Li, Na, K, Cs, Rb, Pb 및 Sn 중 일종 이상, 선택적으로 Na, K, Cs, Pb 및 Sn 중 일종 이상 및 선택적으로 Na, K, Cs, Pb 및 Sn 중 일종을 나타낸다. 이러한 재료는 IR 흡광 특성을 제공하는 데 효과적일 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0034] 화학식 1의 재료는 화학식 3을 가질 수 있으며, 여기서 x는 0.02 내지 0.10(선택적으로 0.02 내지 0.08, 선택적으로 0.03 내지 0.06)이고, y는 0.20 내지 0.31이고, $x+y \geq 0.30$ 이고, A는 단일의 다원자 화학종, 예컨대 암모늄을 나타내고, M은 Na, K, Cs, Mg, Ca, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타낸다. 선택적으로, M은 Na, K, Cs, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타낸다. 선택적으로, M은 Na, K, Cs, Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타낸다. 선택적으로, M은 Na, K 및 Cs 중 일종 이상 및 Sn, Pb, Nb, Mo 및 Ta 중 일종 이상을 나타낸다. 선택적으로, M은 Na, K 및 Cs 중 일종 이상 및 Sn 및 Pb 중 하나 또는 모두를 나타내고; 이 경우, Na, K 및 Cs에 대한 y는 선택적으로 0.10 내지 0.28(선택적으로 0.15 내지 0.25)이고, Sn 및 Pb에 대한 y는 0.02 내지 0.15(선택적으로 0.05 내지 0.15)이다.

- [0035] A는 선택적으로 일종 이상의 다원자 화학종, 예컨대 일종 이상의 다원자 양이온, 예컨대, 암모늄을 나타낸다.
- [0036] A는 선택적으로 일종의(그리고 오직 하나의) 다원자 화학종, 예컨대 다원자 이온, 예컨대 다원자 양이온, 예컨대 암모늄을 나타낸다. 암모늄은 특정 환경 하에서 다른 도펀트와 조합하여 IR 흡광 특성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0037] A는 선택적으로 다원자 양이온과 같은 복수의 다원자 화학종을 나타낸다.
- [0038] A는 예를 들어 H_3O^+ , VO^{2+} , H_2F^+ 및 H_3S^+ 중 일종 이상과 조합하여 NH_4^+ , H_3O^+ , VO^{2+} , H_2F^+ 및 H_3S^+ 중 일종 이상, 예컨대, NH_4^+ 를 포함할 수 있다. A는 NH_4^+ 및 H_3O^+ , 또는 NH_4^+ 및 VO^{2+} , 또는 NH_4^+ 및 H_2F^+ , 또는 NH_4^+ 및 H_3S^+ 를 포함할 수 있다.
- [0039] A는 (전형적으로 다른 원소와 조합하여) 금속을 포함할 수 있다. A는 금속을 포함하지 않을 수 있다.
- [0040] 선택적으로, A는 NH_4^+ 를 나타낸다. 선택적으로, M은 Sn(선택적으로 I족 원소 또는 II족 원소와 조합하여)을 나타내고, y는 선택적으로 적어도 0.02, 선택적으로 0.08 또는 0.15이다.
- [0041] z는 2.5 내지 3.5, 선택적으로 2.5 내지 3.2, 선택적으로 2.7 내지 3.1 및 선택적으로 2.9 내지 3.1 일 수 있다. z는 적어도 2.7, 선택적으로 2.8, 선택적으로 적어도 3.0 및 선택적으로 적어도 3.2 일 수 있다. z는 선택적으로 3.5 이하일 수 있고, 선택적으로 최대 3.3을 포함할 수 있다. z는 3일 수 있다(재료는 선택적으로 WO_3 를 포함).
- [0042] 본 발명의 제1 양태의 화학식 1의 텅스텐 산화물은 단일상 재료이며, 복수의 상이한 재료의 혼합물 또는 블렌드, 또는 텅스텐 산화물 담체와 단순 혼합된 단원자 화학종 또는 다원자 화학종이 아니다. 이것은 x-선 회절을 이용하여 입증될 수 있다. 단일상 재료는 전형적으로 해당 재료의 회절 패턴 특성을 생성할 것이다. 상이한 재료의 혼합물 또는 블렌드는 각각의 상이한 재료에 대해 x-선 회절 패턴을 생성할 것이다. 유사하게, 단원자 재료가 WO_3 와 같은 담체에 혼합되면, 담체로부터 x-선 회절 패턴이 관찰되고, 가능하게는 단원자 재료로부터 x-선 회절 패턴이 관찰되는 것을 기대할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 담체에 분산된 화학식 1의 재료를 포함하는 조성물이 제공된다.
- [0044] 담체는 예를 들어, 코팅에 사용되는 것과 같은 증발 가능한 액체를 포함할 수 있다. 증발 가능한 액체는 수성 또는 비수성일 수 있다. "증발 가능한"이라는 단어는 액체(또는 그 상당 부분)가 전형적으로 코팅을 제공하기 위해 조성물이 사용되는 조건에서 증발하는 것을 나타낸다. 예를 들어, "증발 가능한"은 사용 중 액체가 12 시간 이하의 시간 내에 20 °C에서 증발하여 선택적으로 코팅을 제공함을 나타낼 수 있다.
- [0045] 담체는 선택적으로 액체 또는 고체일 수 있다. 담체는 고체를 형성하도록 처리될 수 있는(예, 액체 또는 액체의 상당 부분의 증발 후에) 액체일 수 있다. 고체를 형성하는 처리 후에 후속으로 형성되는 고체는 상기 고체에 분산되는 화학식 1의 재료를 포함한다.
- [0046] 담체에 분산된 화학식 1의 재료의 양은 조성물의 의도된 용도에 따라 달라질 것이다. 선택적으로, 효과적인 적외선(IR) 흡광/차폐 특성을 제공하기 위해 충분한 양의 화학식 1의 재료가 존재한다. 이러한 흡광/차폐 특성은 선택적으로 1039 nm의 정상 파장에서 측정될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 화학식 1의 재료를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 M 단원자 화학종(또는 그 공급원), A 다원자 화학종(또는 그 공급원) 및 WO_2 의 공급원을 혼합 제공하는 단계를 포함한다.
- [0048] WO_2 의 공급원은 텅스텐(VI) 화학종 및 환원제, 예컨대 락트산 또는 시트르산과 같은 환원제 산, 선택적으로 락트산을 포함할 수 있다.
- [0049] WO_2 의 공급원은 텅스텐 산, 메타텅스테이트, 파라텅스테이트 또는 텅스테이트(WO_4^{2-})를 포함할 수 있다. 텅스텐 산은, 예를 들어, 텅스텐을 이온 교환 수지를 통과시킴으로써 제공될 수 있다. WO_2 의 공급원은 또한 A 다원자 화학종 및 M 화학종 중 일종 이상을 제공할 수 있다. 예를 들어, 나트륨 텅스테이트 및 암모늄 메타텅스테이트가 WO_2 및 재료 내에 혼입될 나트륨 및 암모늄 이온을 제공하는 데 사용될 수 있다.

- [0050] M 단원자 화학종(또는 그 공급원), A 다원자 화학종(또는 그 공급원) 및 WO₂의 공급원이 선택적으로 pH가 3 이하, 선택적으로 2.5 이하, 선택적으로 2 이하, 선택적으로 1.5 이하 및 선택적으로 1.0 내지 1.5인 산성 조건에서 혼합 제공된다.
- [0051] 상기 방법은 상기 혼합물을 가열하여 생성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 혼합물은 적어도 5 시간, 선택적으로 적어도 6 시간, 선택적으로 적어도 10 시간, 선택적으로 적어도 20 시간, 선택적으로 적어도 30 시간, 선택적으로 적어도 40 시간, 선택적으로 적어도 50 시간, 선택적으로 적어도 60 시간 및 선택적으로 적어도 70 시간 동안 가열될 수 있다.
- [0052] 상기 방법은 상기 혼합물을 90 시간 이하, 선택적으로 80 시간 이하, 선택적으로 70 시간 이하, 선택적으로 60 시간 이하, 선택적으로 50 시간 이하 및 선택적으로 40 이하 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 방법은 상기 혼합물을 5 내지 100 시간 동안, 선택적으로 10 내지 100 시간 동안, 선택적으로 20 내지 90 시간 동안 및 선택적으로 40 내지 80 시간 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 방법은 혼합물을 적어도 100 °C, 선택적으로 적어도 120 °C, 선택적으로 적어도 140 °C, 선택적으로 적어도 150 °C, 선택적으로 적어도 160 °C, 선택적으로 적어도 170 °C, 선택적으로 적어도 180 °C 및 선택적으로 적어도 190 °C의 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 방법은 혼합물을 250 °C 이하, 240 °C 이하, 220 °C 이하 및 선택적으로 200 °C 이하의 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 방법은 혼합물을 100-220 °C, 선택적으로 140-200 °C 및 선택적으로 150-190 °C의 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0057] 이렇게 형성된 생성물은 불활성 분위기에서 여과 및/또는 건조 및/또는 가열될 수 있다. 이렇게 형성된 생성물은 불활성 분위기에서 선택적으로 여과, 건조 및 가열된다. 여기서, 불활성 분위기는 상당한 양의 산소를 함유하지 않는 분위기(예컨대, 화학식 1의 재료의 성분 중 일종 이상의 성분을 산화시키는 분위기)이다. 불활성 분위기에서의 가열은 적어도 100 °C, 선택적으로 적어도 200 °C, 선택적으로 적어도 300 °C, 선택적으로 적어도 400 °C 및 선택적으로 적어도 500 °C의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 불활성 분위기에서의 가열은 800 °C 이하, 선택적으로 700 °C 이하, 선택적으로 600 °C 이하, 선택적으로 500 °C 이하 및 선택적으로 400 °C 이하의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 불활성 분위기에서의 가열은 100-800 °C 및 선택적으로 100-600 °C의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 불활성 분위기에서의 가열은 최대 10 시간, 선택적으로 최대 8 시간, 선택적으로 최대 6 시간, 선택적으로 최대 4 시간 및 선택적으로 최대 2 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다. 불활성 분위기에서의 가열은 적어도 0.5 시간 및 선택적으로 적어도 1 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다. 불활성 분위기에서의 가열은 0.5-10 시간, 0.5-6 시간 및 0.5-4 시간 동안 가열하는 것을 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 제4 양태에 따르면, 대상물에 적외선 흡광 능력을 제공하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 대상물에 화학식 1의 재료를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0059] 본 발명의 제4 양태의 방법은 본 발명의 제2 양태에 따른 조성물을 상기 대상물에 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 본 발명의 제2 양태에 따라 액체 조성물로 상기 대상물을 도포한 다음 액체 조성물로부터 고체 조성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다(예를 들어, 액체 조성물 중의 일종 이상의 성분의 증발을 허용하는 것에 의해)
- [0060] 물론, 본 발명의 일 양태와 관련하여 설명된 특징들은 본 발명의 다른 양태들에 통합될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 본 발명의 재료를 참조로 기술된 임의의 특징을 포함할 수 있으며 그 반대도 마찬가지이다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 본 발명의 실시예는 이제 첨부된 도 1을 참조로 단지 예로서 설명될 것이며, 도 1은 본 발명에 따른 텅스텐 산화물의 예시적인 실시예와 비교예에 대한 x-선 회절 데이터를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 본 발명에 따른 화학식 1의 다양한 재료의 예시적인 실시예의 조합을 이제 설명한다.

[0063] **예 1**

[0064] 나트륨 텅스테이트 용액(물 100ml 중 6.6g)을 이온 교환 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 락트산(90%, 6.03g, Alfa Aesar)을 첨가한 후, 암모늄 바이카보네이트(0.57g, VWR International) 및 주석 분말(0.36g, Royal Metal Powders)을 첨가하였다. 혼합물을 오토클레이브에서 약 48 시간 동안 150 °C로 가열하여 생성물을 수득하였고, 이를 여과로 분리하고 진공 하에서 건조하고 질소 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 가열하여 예상 화학식 $(\text{NH}_4)_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다. XPS 데이터는 산소 함량이 2.7 내지 3.1임을 나타낸다. XRF는 주석 함량이 0.15임을 나타낸다. 켈달(Kjeldahl) 분석은 재료 내에 적어도 0.04의 수준의 암모늄이 존재함을 나타냈다. 재료는 재료의 불용성으로 인해 "최소 함량"의 암모늄을 가지는 것으로 정의되는 것으로 알려져 있다. 당업계에서는 생성물이 완전히 가용성이 아닌 켈달 분석의 경우, 다른 분석 방법에서 예상되거나 보여지는 것보다 더 낮은 암모늄 함량을 나타내는 결과를 초래할 수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 샘플에서 측정된 암모늄의 양은 암모늄 함량으로 정의된다. 예 1의 재료의 경우, 암모늄 도펀트가 과량으로 첨가되었기에, 출원인은 텅스텐 산화물 내의 간극 부위가 완전히 충전되지 않은 것으로 믿을 이유가 없다. 또한, 예 1의 재료에 대해 후술되는 IR 흡광 성능은 높은 수준의 도핑과 일치한다. 따라서, 암모늄의 수준은 0.04 내지 0.15일 것으로 예상되고; 보다 구체적으로, 암모늄 수준은 0.15인 것으로 예상된다.

[0065] 모든 시약은 공급된 상태로 사용되었다.

[0066] **예 2**

[0067] 본 발명의 제1 양태에 따른 예시적인 실시예의 재료를 제조하기 위해 추가의 방법이 적용될 수 있다. 금속 텅스테이트(예, 나트륨 텅스테이트[3.34g]), 암모늄 메타텅스테이트[2.25g, Alfa Aesar] 및 락트산(90%, 6.03g)을 투명한 용액(주석(0.36g))에 용해시킨 후 pH 1.1이 되도록 황산을 첨가한다. 그런 다음, 혼합물을 오토클레이브에서 190 °C에서 40 시간 동안 가열한다. 고체 생성물을 여과로 분리하고, 진공에서 건조시킨 다음, 질소 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 가열한다. 생성된 텅스텐 산화물의 화학식은 $\text{Na}_{0.19}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{Sn}_{0.11}\text{WO}_3$ 이었다. 주석 및 나트륨 함량은 XRF를 이용하여 측정되었다. 여기의 나트륨 함량은 최대 함량이며 XRF를 이용하여 측정된 것보다 약간 낮을 것으로 예상된다. 켈달 분석은 최소 암모늄 함량이 0.03임을 나타냈고, 예 2의 재료가 켈달 분석에서 예상보다 낮은 측정치를 생성하는 경향이 있는 사용 용매에 완전히 용해되지 않은 경우에 약간 더 높을 수 있다. 나트륨, 암모늄 및 주석의 총 함량은 약 0.33일 것으로 예상된다.

[0068] **예 3**

[0069] 나트륨 텅스테이트 이수화물(6.6g, 0.02 mol, Alfa Aesar)을 탈염수에 100 ml의 부피로 용해시켰다. 이 용액을 산성 폼 양이온 교환 수지의 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 90% 락트산(6.0g)을 첨가하여 투명한 무색 용액을 제공하였다. 암모늄 바이카보네이트(0.61g, 7.72×10^{-3} mol, VWR) 및 나트륨 카보네이트(0.37g, 3.49×10^{-3} mol, Solvay)를 첨가하여 투명한 무색 용액을 형성하였다. 이 용액을 열수 반응기(부피 200 ml)로 옮기고 72 시간 동안 190 °C로 가열하였다. 청색 생성물을 여과로 분리하고, 물로 세척한 다음, 40 °C에서 진공 건조시켰다. 이어서, 수득된 고체를 N_2 의 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 어닐링하였다. 생성물은 $\text{Na}_{0.165}(\text{NH}_4)_{0.165}\text{WO}_3$ 의 화학식을 가질 것으로 예상된다.

[0070] **예 4**

[0071] 나트륨 텅스테이트 용액(물 100ml 중 6.6g)을 이온 교환 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 락트산(80%, 6.6g)을 첨가한 후 암모늄 바이카보네이트(0.54g) 및 납 나이트레이트(1.13g, VWR)를 첨가하였다. 혼합물을 오토클레이브에서 약 72 시간 동안 150 °C로 가열하여 생성물을 수득하였고, 이를 여과로 분리하고, 진공에서 건조시키고, 500 °C에서 1 시간 동안 질소 흐름 하에서 가열하여 예상 화학식 $(\text{NH}_4)_{0.165}\text{Pb}_{0.165}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다.

[0072] **예 5**

[0073] 나트륨 텅스테이트 용액(물 100ml 중 6.6g)을 이온 교환 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 락트산(80%, 6.6g)을 첨가한 후 암모늄 바이카보네이트(0.54g) 및 칼륨 카보네이트(0.23g, VWR)를 첨가하였다. 혼합물을 오토클레이브에서 약 72 시간 동안 190 °C로 가열하여 생성물을 수득하였고, 이를 여과로 분리하고, 진공

에서 건조시키고, 500 °C에서 1 시간 동안 질소 흐름 하에서 가열하여 예상 화학식 $(\text{NH}_4)_{0.165}\text{K}_{0.165}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다.

[0074] 또한, 특성을 상기 예의 특성과 비교할 수 있도록 비교예를 구성하였다.

[0075] **비교예 1**

[0076] 화학식 $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3$ 의 재료를 예 1과 관련하여 기술된 것과 실질적으로 동일하지만 주석이 없는 방법을 이용하여 제조하였다. 반응 시간은 예 1에서와 같이 72 시간이었고, 반응 온도는 150 °C 이었다.

[0077] **비교예 2**

[0078] 화학식 $\text{Sn}_{0.2}\text{WO}_3$ 의 재료를 예 1과 관련하여 기술된 것과 실질적으로 동일하지만, 암모늄 바이카보네이트가 없고 질소에서 가열하지 않는 방법을 이용하여 제조하였다. 사용된 주석의 질량은 0.48g 이었다.

[0079] **비교예 3**

[0080] 나트륨 텅스테이트 용액(물 100ml 중 6.6g)을 이온 교환 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 락트산 (90%, 6.03g, Alfa Aesar)을 첨가한 후 세슘 카보네이트(1.5g, Alfa Aesar)를 첨가하였다. 혼합물을 오토클레이브에서 약 48 시간 동안 190 °C로 가열하여 생성물을 수득하였고, 이를 여과로 분리하고, 진공에서 건조시키고, 500 °C에서 1 시간 동안 질소 흐름 하에서 가열하여 화학식 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다.

[0081] **비교예 4**

[0082] 나트륨 텅스테이트 이수화물(6.6g, 0.02 mol)을 탈염수에 100 ml의 부피로 용해시켰다. 이 용액을 산성 폼 양 이온 교환 수지의 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 90% 락트산(6.0g)을 첨가하여 투명한 무색 용액을 제공하였다. 나트륨 카보네이트(0.7g, 6.6×10^{-3} mol)를 첨가하여 투명한 무색 용액을 형성하였다. 이 용액을 열수 반응기(부피 200 ml)로 옮기고 48 시간 동안 190 °C로 가열하였다. 청색 생성물을 여과로 분리하고, 물로 세척한 다음, 40 °C에서 진공 건조시켰다. 이어서, 수득된 고체를 N_2 의 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 어닐링하였다. 예상 화학식 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 의 재료가 제공되었다.

[0083] **비교예 5**

[0084] 나트륨 텅스테이트 용액(물 100ml 중 6.6g)을 이온 교환 칼럼을 통과시켜 텅스텐 산을 형성하였다. 락트산 (80%, 6.6g)을 첨가한 후 납 나이트레이트(2.25g)를 첨가하였다. 혼합물을 오토클레이브에서 약 72 시간 동안 190 °C로 가열하여 생성물을 수득하였고, 이를 여과로 분리하고, 진공에서 건조시키고, 500 °C에서 1 시간 동안 질소 흐름 하에서 가열하여 예상 화학식 $\text{Pb}_{0.33}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다.

[0085] **비교예 6**

[0086] 나트륨 텅스테이트 이수화물(6.6g, 0.02 mol)을 탈염수에 총 부피 100 ml로 용해시켰다. 이 용액을 산성 폼 이온 교환 수지를 통과시켜 텅스텐 산 용액을 제조하였다. 여기에, 6.0g 90% 락트산 용액을 첨가한 후, 칼륨 실 페이트(5.0g, 0.0287 mol)를 첨가하였다. 현탁액을 200 ml 열수 반응 볼베로 옮겼다. 이를 72 시간 동안 190 °C로 가열하여 생성물을 제공하였고, 이 생성물은 여과로 분리되고, 진공에서 건조되고, 질소 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 가열하여 화학식 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 의 재료를 제공하였다.

[0087] **비교예 7**

[0088] 나트륨 텅스테이트 이수화물(6.7g, 0.02 mol)을 탈염수에 100 ml의 부피로 용해시키고 90% 락트산(6g)을 첨가하였다. 20% 황산을 pH 1.1로 첨가한 후 주석(0.36g, 3.03×10^{-3} mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 열수 반응기 (부피 200 ml)로 옮기고 48 시간 동안 190 °C로 가열하였다. 청색 생성물을 여과로 분리하고, 물로 세척한 다음, 40 °C에서 진공 건조시켰다. 이어서, 수득된 고체를 N_2 의 흐름 하에서 500 °C에서 1 시간 동안 어닐링하여 예상 화학식 $\text{Na}_{0.18}\text{Sn}_{0.15}\text{WO}_3$ 의 재료를 제조하였다.

[0089] 예 1과 비교예 1 및 2의 재료는 x-선 회절에 의해 특성화되었다.

[0090] 5-85도의 2-θ 범위에 걸쳐 Bruker D8 Advance 회절계(CuKα 방사선, 1.54Å 파장, 40kV, 40mA에서 작동되는

튜브)를 사용하여 상온(약 25 ℃)에서 분말 샘플에 대해 X-선 회절 측정을 수행하였다. 회절 패턴은 도 1에 예시되며, 어두운 연속 라인은 예 1로부터 온 것이고, 밝은 연속 라인은 비교예 2로부터 온 것이며, 그리고 수직 라인은 비교예 1로부터 온 피크 위치를 나타낸다.

[0091] 도 1의 x-선 회절 데이터는 예 1의 재료가 비교예 1 및 2 각각과 상이한 회절 패턴을 생성하고, 예 1의 회절 패턴이 예를 들어, 비교예 1 및 2의 혼합물에 대해 예상될 수 있는 비교예 1 및 2의 회절 패턴의 단순 조합이 아니라는 것을 보여준다.

[0092] 상기 예 및 비교예의 재료의 적외선 흡광 특성을 하기와 같이 조사하였다. 재료를 탈염수 중에 0.01% w/v의 농도로 분산시켰다. 당업자는 % w/v가 탈염수 100ml 당 그램 단위의 적외선 흡광 재료의 중량을 기준으로 계산됨을 인식할 것이다. 현탁액의 IR 흡광 특성은 Hach DR2000 또는 Hach DR3900 분광계, 10mm 경로 길이의 셀 및 탈염수가 제공된 기준 샘플을 사용하여 1039 nm의 정상 파장에서 측정하였다. 흡광 측정값은 표 1에 제시된다.

표 1

흡광 측정치

[0093]

재료	흡광도(입의 단위)
예 1	1.86
예 2	2.01
예 3	0.64
예 4	1.13
예 5	0.70
비교예 1	0.56
비교예 2	1.43
비교예 3	1.40
비교예 4	0.31
비교예 5	0.90
비교예 6	0.60
비교예 7	1.43

[0094] 예 1(암모늄 및 주석 함유)의 재료에 의해 나타난 흡광도는 비교예 1(암모늄만 함유) 및 비교예 2(주석만 함유)에 의해 입증된 흡광도 값보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있다.

[0095] 또한, 예 2(암모늄, 주석 및 나트륨 함유)는 비교예 1(암모늄만 함유, 흡광도 0.56), 비교예 2(주석만 함유, 흡광도 1.43), 비교예 4(나트륨만 함유, 흡광도 0.31) 및 비교예 7(나트륨과 주석, 흡광도 1.43)에 비해 예상치 못하게 높은 IR 흡광도(2.01)를 나타낸다.

[0096] 또한, 예 3의 재료($\text{Na}_{0.165}(\text{NH}_4)_{0.165}\text{WO}_3$)은 나트륨만을 함유하는 재료(비교예 4, 흡광도 0.31) 및 암모늄만을 함유하는 재료(비교예 1, 흡광도 0.56)보다 예기치 않게 높은 흡광도(0.64)를 나타낸다.

[0097] 유사하게, 예 4 및 5로부터 예기치 않게 높은 흡광도 값이 관찰된다. 암모늄 및 납을 함유하는 예 4는 비교예 1(암모늄만 함유, 0.56의 흡광도) 및 비교예 5(납만 함유, 0.90의 흡광도)의 흡광도 값을 고려할 때 예기치 않게 높은 흡광도 값 1.13을 나타낸다. 예 4(0.43)에 대한 600 nm(황색-주황색)에서의 흡광도는 비교예 5(0.38)에 대해 측정된 흡광도와 매우 유사한 것은 중요하지 않아서, 가시 파장에서의 상당한 흡광도 증가없이 IR 흡광도의 상당한 증가가 달성될 수 있음을 나타낸다. 암모늄 및 칼륨을 함유하는 예 5는 비교예 1(암모늄만 함유, 0.56의 흡광도) 및 비교예 6(칼륨만 함유, 0.60의 흡광도)의 흡광도 값을 고려할 때 예기치 않게 높은 흡광도 값 0.70을 나타낸다.

[0098] 따라서, 암모늄이 다른 화학종(예컨대, 주석, 납 및/또는 I족 금속과 같은 금속)과 조합하여 텅스텐 산화물에 혼입되면, 생성된 재료의 IR 흡광도는 예상보다 높다는 것이 밝혀졌다.

[0099] 본 발명은 특정 실시예를 참조로 설명되고 예시되었지만, 본 발명은 여기에 구체적으로 예시되지 않은 다수의 다른 변형에 적용됨을 당업자는 이해할 것이다. 단지 예로서, 가능한 특정 변형을 이제 설명한다.

[0100] 상기 예들은 단일의 다원자 양이온으로서 암모늄의 사용을 예시한다. 당업자는 일종 이상의 다원자 양이온, 예를 들어 암모늄 및 H_2F^+ 를 사용할 수 있음을 인식할 것이다. 또한, 단일의 다원자 양이온만이 사용된다면, 이것

은 암모늄일 필요는 없다. 예를 들어, H_2F^+ 가 사용될 수 있다.

[0101] 상기 예들은 특정 화학양론적 양의 다원자 양이온 및 금속의 사용을 예시한다. 당업자는 다른 양이 사용될 수 있음을 인식할 것이다.

[0102] 상기 예들은 암모늄과 함께 다양한 금속의 사용을 예시한다. 당업자는 다른 금속 및 금속의 조합이 사용될 수 있음을 인식할 것이다.

[0103] 진술한 설명에서, 공지되거나 명백하거나 예측 가능한 균등물을 가지는 정수 또는 요소가 언급되는 경우, 그러한 균등물은 개별적으로 제시된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 임의의 이러한 균등물을 포함하도록 해석되어야 하는 본 발명의 진정한 범위를 결정하기 위해 청구범위를 참조해야 한다. 또한, 바람직하거나, 유리하거나, 편리한 것 등으로 설명되는 본 발명의 정수 또는 특징은 선택적이며 독립 청구항의 범위를 제한하지 않는다는 것을 독자는 이해할 것이다. 더욱이, 이러한 선택적인 정수 또는 특징은 본 발명의 일부 실시예에서 가능한 이점이 있지만, 다른 실시예에서 바람직하지 않을 수 있으며, 따라서 존재하지 않을 수 있음을 이해해야 한다.

도면

도면1

