



(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 I859454 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：110123474

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C01B33/16 (2006.01)

F16L59/02 (2006.01)

(30)優先權：2020/07/14 日本

2020-120921

(71)申請人：國立研究開發法人物質 材料研究機構(日本) NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE (JP)

日本

(72)發明人：吳 則慶 WU, RUDDER (CA) ; 李官益 LEE, KUAN-I (TW) ; 維圖達佐 雷蒙 V 里斐拉 VIRTUDAZO, RAYMOND V. RIVERA (PH)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW 201711962A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：14 共 42 頁

(54)名稱

混成氣凝膠及其製造方法、以及使用混成氣凝膠之斷熱材

(57)摘要

本發明之混成氣凝膠，具備具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠、以及混入上述氣凝膠中且外徑為 30nm 以上且 360nm 以下的奈米中空粒子。本發明之混成氣凝膠，藉由上述氣凝膠的空孔連通而形成的氣體流動路線係由上述奈米中空粒子的球殼予以遮斷。藉此，可提供在獲得與真空斷熱相當之高斷熱特性的同時，即便在大氣壓的作用下仍能防止壓壞的固體狀的斷熱材。

The hybrid aerogel of the present invention comprises aerogel and nano-hollow particles, the aerogel having a network structure with secondary particles bonded to each other and pores formed in between the second particles, and the nano-hollow particles having outer diameters of 30nm or more and 360nm or less. In the hybrid aerogel, gas flow paths formed by communicating the pores of the aerogel are blocked with spherical shell of the nano-hollow particles. As a result, it is possible to provide a solid heat insulating material that can obtain high heat insulating properties comparable to those of vacuum and can prevent being crushed even under atmospheric pressure.



I859454

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 混成氣凝膠及其製造方法、以及使用混成氣凝膠之斷熱材

**【英文發明名稱】** HYBRID AEROGEL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND HEAT-INSULATION MATERIAL USING THE HYBRID AEROGEL

**【中文】**

本發明之混成氣凝膠，具備具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠、以及混入上述氣凝膠中且外徑為30nm以上且360nm以下的奈米中空粒子。本發明之混成氣凝膠，藉由上述氣凝膠的空孔連通而形成的氣體流動路線係由上述奈米中空粒子的球殼予以遮斷。藉此，可提供在獲得與真空斷熱相當之高斷熱特性的同時，即便在大氣壓的作用下仍能防止壓壞的固體狀的斷熱材。

**【英文】**

The hybrid aerogel of the present invention comprises aerogel and nano-hollow particles, the aerogel having a network structure with secondary particles bonded to each other and pores formed in between the second particles, and the nano-hollow particles having outer diameters of 30nm or more and 360nm or less. In the hybrid aerogel, gas flow paths formed by communicating the pores of the aerogel are blocked with spherical shell of the nano-hollow particles. As a result, it is possible to provide a

solid heat insulating material that can obtain high heat insulating properties comparable to those of vacuum and can prevent being crushed even under atmospheric pressure.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 混成氣凝膠及其製造方法、以及使用混成氣凝膠之斷熱材

【英文發明名稱】 HYBRID AEROGEL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND HEAT-INSULATION MATERIAL USING THE HYBRID AEROGEL

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明關於混成氣凝膠及其製造方法。

又，本發明關於使用了混成氣凝膠之斷熱材。

### 【先前技術】

#### 【0002】

氣凝膠係最初發表於1931年的材料(非專利文獻1)，就一般定義而言，係指使濕凝膠中包含之液體藉由超臨界乾燥或常壓乾燥法而幾乎不收縮地置換成氣體而成的多孔質(非專利文獻2、3)。就關於氣凝膠之製造方法而言，例如專利文獻1~2中所揭示，關於二氧化矽，所謂的溶膠-凝膠法(Sol-gel process)、史托伯法(Stober process)係有名。例如專利文獻3~4中所記載，以在疊層體中挾帶有氣凝膠的結構的形式作為斷熱材來使用。

#### 【0003】

因為氣凝膠係自撐固體中熱傳導率最低的，所以從以前就有被考量作為斷熱材的應用(例如參照專利文獻3~4)。若列舉具體的數值，據報告，一般斷熱材的熱傳導率為約20~45mW/(m·K)，相對於此，多數氣凝膠具有比其更低的熱傳導率，亦即高斷熱性。像這樣作為斷熱材而達成非常理想的低熱傳導率的原因，係因為在氣凝膠的結構中，其骨架藉由均勻地劃分空間而形成有細孔，所以氣凝膠內不會發生氣體的對流、分子的熱運動量交換。在常溫、常壓下係大氣之主成分之氮分子的平均自由行程為約70nm(或68nm)，所以藉由將氣凝膠內部劃分成比氮分子的平均自由行程更小的空間，可獲得與真空斷熱性相同程度的效果。

#### 【0004】

氣凝膠係非常低密度的材料，但係纖細、脆弱而非常容易損壞，因此在許多實際情況下的應用變得困難。因此，為了例如高斷熱窗、前所未見之濾材、冰箱用極薄壁、建築物之高斷熱材等工學應用的用途，尋求在機械性上堅固的新穎種類之氣凝膠。為了達成此課題，自以往已有人研究以纖維、其他有機分子進行補強之進行混成化而成的氣凝膠，但仍未實現具有充分特性的氣溶膠。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻1]USP4402927

[專利文獻2]日本特開2019-19019號公報

[專利文獻3]日本特開2018-130933號公報

[專利文獻4]日本特開2009-299893號公報

[非專利文獻]

**【0006】**

[非專利文獻1]S. S. Kistler, Nature 1931, 127, 741.

[非專利文獻2]片岡成人、其他2名成員、究極的多孔質材料-二氧化矽氣凝膠-、名古屋工業大學先進陶瓷研究中心年報、第2卷、13-17頁(2013)

[非專利文獻3]田端誠、氣凝膠之開發及應用、High Energy News、Vol.38、124-134頁(2020)

<http://www.jahep.org/hepnews/2019/19-4-3-aerogel.pdf>

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0007】**

本發明所欲解決之課題為提供係非常低密度之材料，同時機械強度高、且斷熱特性優異的實用的混成氣凝膠。

本發明之目的為提供斷熱特性優異的氣凝膠。具體而言，在具有大的空隙率的同時，亦具有會進一步抑制介隔著空隙之氣體之流動的結構的混成化氣凝膠。

**【0008】**

如氣凝膠之製造方法所能預期，氣凝膠之各個細孔係與其他細孔連通，從而在氣凝膠中微弱地產生氣體的流動。本申請案發明者著眼於該微弱的流動所致之熱傳導，獲得了以下構想:藉由構成在氣凝膠中混入會遮斷或降低此種流動之其他材料而成的混成化氣凝膠，有可能使氣凝膠的熱傳導率更為降低。

**【0009】**

[1]本發明之混成氣凝膠，例如圖1中所示，其特徵為:具備具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠、以及混入上述氣凝膠中且外徑為30nm以上且360nm以下的奈米中空粒子，藉由上述氣凝膠的空孔連通而形成的氣體流動路線係由上述奈米中空粒子的球殼予以遮斷。

[2]本發明之混成氣凝膠中，宜為上述奈米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由上述氣凝膠構成較為理想。

[3]本發明之混成氣凝膠中，宜為藉由上述奈米中空粒子之球殼所遮斷的氣體流動路線相對於上述氣凝膠之空孔連通所形成的氣體流動路線係10%以上且90%以下較為理想。

**【0010】**

[4]本發明之混成氣凝膠，例如圖1中所示，其特徵為:含有具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠、以及混入上述氣凝膠中且外徑為1 $\mu$ m以上且23 $\mu$ m以下的微米中空粒子，並藉由上述微米中空粒子的球殼將上述氣凝膠的網狀結構進行機械性地補強。

[5]本發明之混成氣凝膠中，宜為微米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由上述氣凝膠構成較為理想。

**【0011】**

[6]本發明之混成氣凝膠，例如圖1、圖8A~圖8C中所示，具備具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠、將中空粒子分散於上述氣凝膠中所形成之固體的網狀結構骨架、藉由上述氣凝膠之空孔

連通而形成的氣體流動路線、以及由熱傳導率比大氣更低的氣體(氫氣、CO<sub>2</sub>、或乙烯)予以填充後之上述中空粒子的球狀空洞。

[7]本發明之混成氣凝膠[6]中，宜為上述中空粒子具有外徑係30nm以上且360nm以下的奈米中空粒子、以及外徑係1 $\mu$ m以上且23 $\mu$ m以下的微米中空粒子中之至少一者較為理想。

[8]本發明之混成氣凝膠[7]中，宜為上述奈米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，上述微米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由上述氣凝膠構成較為理想。宜為上述奈米中空粒子係0.1重量%以上且15重量%以下，且上述微米中空粒子係0.1重量%以上且15重量%以下更為理想。宜為上述奈米中空粒子係1重量%以上且10重量%以下，且上述微米中空粒子係1重量%以上且10重量%以下更甚理想。

[9]本發明之混成氣凝膠[7]中，宜為上述奈米中空粒子係0.00003體積%以上且17.6體積%以下，上述微米中空粒子係0.00003體積%以上且22體積%以下，且殘餘部分係由氣凝膠構成較為理想。宜為上述奈米中空粒子係0.0003體積%以上且8.1體積%以下，且上述微米中空粒子係0.0003體積%以上且10.6體積%以下更為理想。宜為上述奈米中空粒子係0.0034體積%以上且5.2體積%以下，且上述微米中空粒子係0.0034體積%以上且7.0體積%以下更甚理想。

[10]本發明之混成氣凝膠[1]~[9]中，宜為上述金屬氧化物係矽(Si)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釷(Y)、釩(V)、鈰(Ce)、鐳(La)、釹(Nd)、釷(Sm)、鐳(Pr)、釹(Ho)、或鉬(Mo)中之至少1種的氧化物較為理想。

## 【0012】

[11]本發明之混成氣凝膠之製造方法，係具有下列步驟：製備作為前驅體之金屬烷氧化物，準備由金屬氧化物構成之中空粒子，將上述前驅體及上述中空粒子溶於溶劑而製備膠體溶液，將酸觸媒添加於上述膠體溶液中，並促進針對上述前驅體之溶膠-凝膠法的水解反應及聚縮合反應來製備凝膠，以及以使用二氧化碳之超臨界乾燥法或常壓乾燥法對上述凝膠進行乾燥處理來製作混成化後的氣凝膠。

[12]本發明之混成氣凝膠之製造方法中，宜為上述金屬烷氧化物的金屬包含矽(Si)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釷(Y)、釩(V)、鈰(Ce)、鐳(La)、釹(Nd)、釷(Sm)、鐳(Pr)、釹(Ho)、或鉬(Mo)中之至少任一種較為理想。

[13]本發明之混成氣凝膠之製造方法，例如圖9A中所示，係具有下列步驟：製備作為前驅體之矽烷氧化物或水玻璃(S100)；準備二氧化矽之中空粒子(S110)；將上述前驅體及上述中空粒子溶於溶劑而製備膠體溶液(S120)；將酸觸媒添加於上述膠體溶液中，並促進針對上述前驅體之溶膠-凝膠法的水解反應及聚縮合反應來製備凝膠(S130)；以及以使用二氧化碳之超臨界乾燥法或常壓乾燥法對上述凝膠進行乾燥處理來製作混成化後的氣凝膠(S140)。

[14]本發明之混成氣凝膠之製造方法中，宜為上述矽烷氧化物係使用四乙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、三丁氧基矽烷中之至少一者較為理想。

[15]本發明之混成氣凝膠之製造方法中，宜為更具備將上述中空粒子之球狀空洞之內部的氣體置換成熱傳導率比大氣更低的氣體的步驟較為理想。

[16]本發明之混成氣凝膠之製造方法中，宜為中空粒子係微米中空粒子、奈米中空粒子、或微米中空粒子與奈米中空粒子的混合體中之任一者較為理想。

[17]本發明之斷熱材，係使用了如[1]至[10]中任一項之混成氣凝膠。

[發明之效果]

### 【0013】

藉由本發明之混成氣凝膠，可提供在獲得與真空斷熱相當之高斷熱特性的同時，即便在大氣壓的作用下仍能防止壓壞的固體狀的斷熱材。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0014】

[圖1]係顯示代表本發明之一實施例之混成化後之氣凝膠之剖面之概念結構的主要部分剖面圖。

[圖2]係圖1中所示之中空粒子之剖面結構之概念性示意圖。

[圖3]係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的概念性說明圖，(A)為剖面結構圖、(B)為SEM照片圖，為了顯示微米中空粒子的內部結構，係顯示表面斷裂的微米中空粒子。

[圖4A]係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的說明圖，(A)為光學顯微鏡照片、(B)為SEM照片、(C)為(B)的放大SEM照片且係一個微米中空粒子的斷裂面、(D)為(C)的放大SEM照片並顯示微米中空粒子之膜結構的詳細結構。

[圖4B]係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的說明圖，(E)為顯示元素組成的EDX、(F)為粒徑分布(PSD:particle size distribution)。

[圖5]係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的概念性說明圖，(A)為剖面結構圖、(B)為TEM照片圖並顯示奈米中空粒子的內部結構。

[圖6A]係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的說明圖，(A)為SEM照片、(B)為TEM照片、(C)為(B)的放大TEM照片、(D)為(C)的放大TEM照片並顯示奈米中空粒子之膜結構的詳細結構。

[圖6B]係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的說明圖，(E)為顯示元素組成的EDX、(F)為顯示粒徑分布的PSD。

[圖7]係顯示本發明之一實施例之中空粒子之氣凝膠的照片圖，(A)為微米中空粒子的SEM照片、(B)為奈米中空粒子的TEM照片、(C)為多孔質氣凝膠的SEM照片、(D)為(C)的放大SEM照片並顯示多孔質氣凝膠的詳細結構。

[圖8A]係顯示本發明之一實施例之熱傳導的圖，係顯示氣凝膠中不含有中空粒子的情況。

[圖8B]係顯示本發明之一實施例之熱傳導的圖，係顯示混成化後的氣凝膠中含有奈米中空粒子的情況。

[圖8C]係顯示本發明之一實施例之熱傳導的圖，係顯示混成化後的氣凝膠中含有填充了二氧化碳的奈米中空粒子的情況。

[圖9A]係說明混成化後的氣凝膠的製造步驟的圖。

[圖9B]係說明針對前驅體之溶膠-凝膠法的水解反應及聚縮合反應的圖。

[圖10]係說明利用二重乳化法之微米中空粒子的製造步驟的圖。

[圖11]係說明利用軟模板法之奈米中空粒子的製造步驟的圖。

[圖12A]係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的界達電位的圖。

[圖12B]係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的粒徑分布(PSD)的圖。

[圖12C]係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的元素組成的EDX。

[圖13]係顯示本發明之一實施例之混成化後的氣凝膠之熱傳導率的比較圖，係顯示下列四種態樣:氣凝膠單體、氣凝膠及微米中空粒子的混合體、氣凝膠及奈米中空粒子的混合體且中空粒子內的氣體為空氣、氣凝膠及奈米中空粒子的混合體且中空粒子內的氣體為二氧化碳的情形。

[圖14]係顯示本發明之一實施例之混成化後的氣凝膠之設計指南的概念性說明圖，係以氣凝膠的貫穿孔徑(縱軸)及中空粒子內徑(橫軸)而顯示成矩陣狀。

### 【實施方式】

#### 【0015】

以下，使用圖式對本發明進行說明。

圖1係顯示代表本發明之一實施例之混成化後之氣凝膠之剖面之概念結構的主要部分剖面圖。圖中，具備二氧化矽微粒10、網狀結構體(多孔質結構體)的空孔20、微米中空粒子(MHSP:Micro hollow silicate particles)30、奈米中空粒子(NHSP:Nano hollow silicate particles)40。

氣凝膠，係低密度且空隙率高的乾燥凝膠體的總稱，係使濕潤凝膠乾燥而獲得之多孔質體。二氧化矽微粒10係二氧化矽之一次粒子(直徑1~2nm左右)以弱的結合力所形成的二次粒子(直徑20~50nm)。二氧化矽微粒10係具備二氧化矽之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔20。所謂弱的結合力，係指不會破壞係凝膠骨架之網狀結構的程度的結合力。

#### 【0016】

網狀結構體(多孔質結構體)的空孔20，就代表性而言為5~100nm，平均孔徑為20~40nm。因此，二氧化矽氣凝膠的網狀結構體具有非常脆弱這樣的特徵。

「平均孔徑」，係例如使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，獲得SEM圖像，利用圖像分析針對各個孔徑求取直徑，並針對100個以上的孔將該相加平均值作為平均直徑所求出的值(圖像分析法)。又，此時，將形成一個凝聚粒子的孔群計數為1個孔。

就將二氧化矽化合物作為原料之一般的二氧化矽氣凝膠的細孔徑而言，因為在常溫、常壓中之空氣的平均自由行程為67nm以下而幾乎沒有氣體分子間的衝撞(因對流所致之熱傳導)，所以可忽視氣體成分之熱傳導率的影響，二氧化矽氣凝膠的熱傳導率減低。

#### 【0017】

微米中空粒子30，具有球殼將球狀之中空部分的周圍予以包圍的結構。如表1中所示，微米中空粒子30之外徑D的範圍，較佳為將在常溫、常壓中之空氣的平均自由行程 $\lambda$ 的大約15倍的 $1\mu\text{m}$ 作為下限值，並將上限值設定為 $23\mu\text{m}$ 。外徑D未達 $1\mu\text{m}$ 的微米中空粒子係合成困難，且膜厚會變薄，所以收容於粒子內部中的二氧化碳等氣體會容易洩漏到粒子外部。外徑D超過 $23\mu\text{m}$ 的微米中空粒子係斷熱效果低，同時粒子表面積會增大，所以收容於粒子內部中的二氧化碳等氣體會容易洩漏到粒子外部。

形成微米中空粒子30之球殼的膜厚t的範圍為 $0.35\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的範圍較為理想，孔(中空部)外徑d的範圍為 $0.3\mu\text{m}$ 至約 $22\mu\text{m}$ 的範圍較為理想。

微米中空粒子30，因為粒徑比在常溫常壓中之空氣的平均自由行程的15倍更大，所以在混成化後的氣凝膠中，有提高脆弱的網狀結構體(多孔質結構體)之結構強度的效果。

#### 【0018】

本發明之混成氣凝膠中，如表1中所示，微米中空粒子為0.01重量%以上且30重量%以下較為理想，為0.10重量%以上且15重量%以下更為理想，為1.0重量%以上且10重量%以下最為理想。此時以體積%所示之組成比例為0.00003體積%以上且22.4體積%以下較為理想，為0.0003體積%以上且10.6體積%以下更為理想，為0.0034體積%以上且7.0體積%以下最為理想。

微米中空粒子未達0.01重量%的時候，在混成氣凝膠的製造階段，微米中空粒子會從溶液漏出，產率會顯著地降低。微米中空粒子超過30重量%的時候，會變得難以將微米中空粒子均勻地分散，合成會變困難。

[表1]

組成範圍定義-微米中空粒子						
	最適範圍		平均範圍		較廣範圍	
	最小值	最大值	最小值	最大值	最小值	最大值
粒子外徑(μm)	1	23	1	23	1	23
壁厚度(μm)	0.35	3	0.35	3	0.35	3
中空粒子的組成比率(wt%)	1.00%	10.00%	0.10%	15.00%	0.10%	30.00%
中空粒子的組成比率(vol%)	0.00337%	6.96033%	0.00033%	10.61984%	0.00003%	22.39365%
氣凝膠的組成比率(vol%)	93.03967%	99.99663%	89.38016%	99.99967%	77.60635%	99.99997%

## 【0019】

奈米中空粒子40，具有球殼將球狀之中空部分的周圍予以包圍的結構。如表2中所示，奈米中空粒子40之外徑D的範圍，較佳為將在常溫、常壓中之空氣的平均自由行程 $\lambda$ 的一半左右的30nm作為下限值，並將上限值設為在常溫、常壓中之空氣的平均自由行程 $\lambda$ 的約5倍左右的360nm。外徑D未達30nm的奈米中空粒子會通過濾材，且合成係困難，又膜厚會變薄，所以收容於粒子內部中的二氧

化碳等氣體容易洩漏到粒子外部。外徑D超過360nm的奈米中空粒子因為超過了核心粒子形成的極限，所以合成係困難。

形成奈米中空粒子40之球殼的膜厚t的範圍為7.5nm至65nm的範圍較為理想，孔(中空部)外徑d的範圍為15nm至345nm的範圍較為理想。

奈米中空粒子40，因為粒徑係包含了在常溫常壓中之空氣的平均自由行程，所以對混成化後的氣凝膠之斷熱效果的貢獻大。

### 【0020】

本發明之混成氣凝膠中，如表2中所示，奈米中空粒子為0.01重量%以上且30重量%以下較為理想，為0.10重量%以上且15重量%以下更為理想，為1.0重量%以上且10重量%以下最為理想。此時以體積%所示之組成比例為0.00003體積%以上且17.6體積%以下較為理想，為0.0003體積%以上且8.1體積%以下更為理想，為0.0034體積%以上且5.2體積%以下最為理想。

奈米中空粒子未達0.01重量%的時候，在混成氣凝膠的製造階段，奈米中空粒子會從溶液漏出，產率會顯著地降低。奈米中空粒子超過30重量%的時候，會變得難以將奈米中空粒子均勻地分散，合成會變困難。

[表2]

組成範圍定義-奈米中空粒子						
	最適範圍		平均範圍		較廣範圍	
	最小值	最大值	最小值	最大值	最小值	最大值
粒子外徑 (nm)	30	360	30	360	30	360
壁厚度(nm)	7.5	65	7.5	65	7.5	65
中空粒子的組成比率 (wt%)	1.00%	10.00%	0.10%	15.00%	0.01%	30.00%
中空粒子的組成比率 (vol%)	0.00337%	5.23741%	0.00033%	8.06963%	0.00003%	17.57197%
氣凝膠的組成比率(vol%)	94.76259%	99.99663%	91.63037%	99.99967%	82.42803%	99.99997%

**【0021】**

圖2係圖1中所示之中空粒子之剖面結構之概念性示意圖。

中空粒子，具有球殼將球狀之中空部分的周圍予以包圍的結構。中空粒子根據奈米中空粒子40及微米中空粒子30此2種類，而為如表1及表2中所示之形狀較為理想。例如中空粒子之外徑D的範圍係30nm~360nm及1 $\mu$ m~23 $\mu$ m，球殼厚度t的範圍係7.5nm~65nm及0.35 $\mu$ m~3 $\mu$ m、核(中空部)徑d的範圍係15nm~345nm及0.3 $\mu$ m~約22 $\mu$ m。使用二氧化矽氣凝膠作為二氧化矽微粒，且使用二氧化矽氣凝膠作為中空粒子的時候，藉由適當地調節中空粒子的直徑、混成化後的氣凝膠中的中空粒子混入率等，可使其熱傳導率低於二氧化矽氣凝膠的約14mW/m·K相當多而達成接近於真空斷熱材(vacuum insulated panel)的8.0mW/m·K的數值。亦即，在中空粒子填充有空氣的時候可達成10.4mW/m·K，在中空粒子填充有二氧化碳的時候可達成9.6mW/m·K(圖13)之非常低的數值。

本發明中，就中空粒子而言，係區分成微米中空粒子30及奈米中空粒子40此2類型。

**【0022】**

圖3係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的概念性說明圖，(A)為剖面結構圖、(B)為SEM照片圖，為了顯示微米中空粒子的內部結構，係顯示表面斷裂的微米中空粒子。有關微米中空粒子，如同上列於微米中空粒子30所說明。

**【0023】**

圖4A係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的說明圖，(A)為光學數位顯微鏡(ODM:optical digital microscope)、(B)為SEM照片、(C)為(B)的放大SEM照片

且係一個微米中空粒子的斷裂面、(D)為(C)的放大SEM照片並顯示微米中空粒子之膜結構的詳細結構。

圖4B係顯示本發明之一實施例之微米中空粒子的說明圖，(E)為顯示元素組成的EDX(energy dispersive X-ray analysis；能量分散型X射線分析)、(F)為顯示粒徑分布的PSD(粒徑分布)。就微米中空粒子的元素組成而言，Si為主成分，且在含有O的同時亦含有微量的C。C係來自在SEM及EDX的測定中必要的碳被覆膜，會使分析中之試樣的導電率改善。微米中空粒子的粒徑的峰部值為 $8\mu\text{m}$ ，且在 $3\mu\text{m}\sim 22\mu\text{m}$ 的範圍內呈二項式分布。

#### 【0024】

圖5係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的概念性說明圖，(A)為剖面結構圖、(B)為TEM照片圖並顯示奈米中空粒子的內部結構。有關奈米中空粒子，係如同於奈米中空粒子40所說明。

#### 【0025】

圖6A係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的說明圖，(A)為SEM照片、(B)為TEM照片、(C)為(B)的放大TEM照片、(D)為(C)的放大TEM照片並顯示奈米中空粒子之膜結構的詳細結構。

圖6B係顯示本發明之一實施例之奈米中空粒子的說明圖，(E)為顯示元素組成的EDX、(F)為顯示粒徑分布的PSD。就奈米中空粒子的元素組成而言，Si為主成分，且在含有O的同時亦含有微量的C。C係來自在SEM及EDX的測定中必要的碳被覆膜，會使分析中之試樣的導電率改善。奈米中空粒子的粒徑的峰部值為 $140\text{nm}$ ，且在 $100\text{nm}\sim 240\text{nm}$ 的範圍內呈二項式分布。

#### 【0026】

圖7係顯示本發明之一實施例之中空粒子之氣凝膠的照片圖，(A)為微米中空粒子的SEM照片、(B)為奈米中空粒子的TEM照片、(C)為多孔質氣凝膠的SEM照片、(D)為(C)的放大SEM照片並顯示多孔質氣凝膠的詳細結構。

就密度而言，如表3中所示，微米中空粒子為 $0.23\sim 2.65\text{g/cm}^3$ 、奈米中空粒子為 $0.32\sim 2.65\text{g/cm}^3$ 、氣凝膠整體為 $0.009\sim 0.220\text{g/cm}^3$ 。本發明之混成氣凝膠的密度，若以習知例之氣凝膠(AZO材料)的 $0.0011\sim 0.5\text{g/cm}^3$ 為基準，係為大約相同到大約一半的密度。

[表3]

密度( $\text{g/cm}^3$ )						
微米中空粒子		奈米中空粒子		混成氣凝膠		典型的氣凝膠(參自:AZO材料)
最小值	最大值	最小值	最大值	最小值	最大值	
0.23466733	2.65	0.31763961	2.65	0.00885	0.22009	0.0011~0.5

## 【0027】

圖8係說明氣凝膠之熱傳導的圖，(A)顯示氣凝膠中不含有中空粒子的情況，(B)顯示混成化後的氣凝膠中含有奈米中空粒子的情況，(C)顯示混成化後的氣凝膠中含有填充了二氧化碳的奈米中空粒子的情況。

如圖8A中所示，習知的氣凝膠母材因為有將原本為液相的部分置換為氣相的形成過程，所以細孔必定會與其他細孔連通。所以具有如細孔之氣體的流動性會發生熱傳導的本質上的課題。

相對於此，本發明如圖8B、圖8C中所示，係以中空粒子將氣凝膠的連通細孔予以填塞者。就中空粒子係以氣凝膠之二氧化矽微粒構成之網狀結構體(多孔質結構體)的空孔而言，藉由將連通細孔以中空粒子予以填塞，可降低空孔所致

之固體的熱傳導。因為中空粒子的球狀空洞範圍小所以亦能將氣體的流動性所致之熱傳導抑制為低。

### 【0028】

又，除了上述中空粒子以外，再針對效果進行說明。因為中空粒子係以球殼覆蓋表面，所以成為氣體不會通過的氣密結構，能以原狀態保持填充於中空粒子之空洞中的氣體。若在一般的大氣中使用氣凝膠，則連通細孔內將沒有選擇的餘地而成為大氣。但，若使用氣密性的中空粒子，則事前填充於中空粒子內的氣體能維持。除了藉由使中空粒子分散於氣凝膠中所成之固體的骨架部分、以及2種類的空孔(連通細孔及球狀空洞)這樣的新穎結構以外，若將熱傳導率比大氣更低的氣體(氬氣、CO<sub>2</sub>、乙烯等)填充於中空粒子內則可使此混成氣凝膠的斷熱特性更為改善。

### 【0029】

作為前提，針對二氧化矽氣凝膠之一般製造步驟進行說明。

二氧化矽氣凝膠係以例如溶膠-凝膠法、史托伯法所製造。

溶膠-凝膠法，係將金屬烷氧化物的溶液作為起始原料，並將此溶液藉由水解及縮聚合反應製成膠體溶液(溶膠)，再使反應促進，藉此經由凝膠來製作玻璃、陶瓷的方法。溶膠-凝膠法，因為係源自液相的製作方法，所以可將原料於分子層級均質地混合，具有組成控制的自由度高的優點。

史托伯法，係在添加了乙醇的鹼性水溶液中使少量的矽烷氧化物快速地反應而製造小的玻璃粒子的方法。藉由改變反應時間及水/矽的比例，可調整粒子的大小。史托伯法的條件，相較於一般的溶膠-凝膠法，[乙醇/水]比及[水/矽]比係顯著地大。因為反應係均勻地進行，所以具有粒徑的差異小的優點。

**【0030】**

然後，針對混成化後的氣凝膠的製造過程進行說明。

圖9A係說明混成化後的氣凝膠的製造步驟的圖。

首先，製備作為前驅體的矽烷氧化物或水玻璃(矽酸鈉)(S100)。無機二氧化矽氣凝膠，傳統上，係通過二氧化矽系烷氧化物(例如四乙氧基矽烷)的水解及縮合、或通過矽酸或水玻璃的凝膠化來製作。就用於二氧化矽系氣凝膠合成物之其他有關聯的無機前驅體材料而言，並無限定，可列舉如金屬矽酸鹽例如矽酸鈉或矽酸鉀、烷氧矽烷、經部分水解的烷氧矽烷、四乙氧基矽烷(TEOS)、經部分水解的TEOS、TEOS的縮合聚合物、四甲氧基矽烷(TMOS)、經部分水解的TMOS、TMOS的縮合聚合物、四正丙氧基矽烷、經部分水解的四正丙氧基矽烷及/或四-正丙氧基矽烷的縮合聚合物、聚矽酸四乙酯、經部分水解的矽酸四乙酯、單體烷基烷氧矽烷、雙三烷氧烷基或芳基矽烷、多面體矽倍半氧烷、或它們的組合。

在此，無機氣凝膠一般係由金屬氧化物或金屬烷氧化物材料所形成。金屬氧化物或金屬烷氧化物材料，能以氧化物或可形成氧化物之任意的金屬烷氧化物為基準。就此種金屬而言，並無限定，可列舉如矽、鋁、鈦、鋳、鉛、鉍、釩、鈾等。

**【0031】**

然後，就中空粒子而言，準備微米中空粒子、奈米中空粒子、或微米中空粒子及奈米中空粒子40的混合體(S110)。

然後，將前驅體及中空粒子溶於溶劑中而製備膠體溶液(溶膠)(S120)。就溶劑而言，使用例如甲醇。依循溶膠-凝膠法進行水解反應及縮聚合反應。圖9B係

說明針對矽烷氧化物之溶膠-凝膠法的水解反應及聚縮合反應的圖。為了促進水解反應，使用例如酸觸媒。使用酸觸媒時的水解係利用親電子反應。溶液中的 $\text{H}_3\text{O}^+$ 針對烷氧基(-OR； $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )的氧進行攻擊，使 $\text{SiOR}$ 成為 $\text{SiOH}$ ，而因鍵結斷裂所生成之 $\text{R}^+$ 與 $\text{HO}^-$ 鍵結後形成係副產物的醇。隨著反應進行而烷氧基及 $\text{H}_2\text{O}$ 會減少，所以水解反應速度係緩慢地降低。若此水解反應開始則縮聚合反應也會同時開始，生成的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ 會與周邊的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ 發生脫水縮聚合。

### 【0032】

若溶膠的脫水縮聚合反應進行，生成的矽氧烷聚合物會成為相近於直鏈狀的結構，並藉由交纏而構成3維網狀結構，變得無法自由地活動因而生成喪失流動性的凝膠(S130)。僅使用酸觸媒(氫氟酸除外)時反應性低，會容易形成密度低的凝膠，所以到凝膠化為止需要長時間，會形成內部大量含有 $\text{H}_2\text{O}$ 、係副產物之醇等的凝膠。

藉由將此凝膠進行乾燥處理，製作混成化後的氣凝膠(S140)。此乾燥處理中使用例如利用了二氧化碳的超臨界乾燥法。常使用二氧化碳作為超臨界流體，二氧化碳係在臨界溫度 $31.1^\circ\text{C}$ 、臨界壓力 $7.38\text{MPa}$ 的條件下成為超臨界狀態，這相較於水係比較溫和的條件。又超臨界二氧化碳具有高的溶解性，若在臨界點以下則會氣化而飛散，所以可以僅取出乾燥的試樣。

另外，亦可使用常壓乾燥法(APD, Ambient Pressure Drying)來替代超臨界乾燥法。以常壓乾燥法進行製造時，有時不稱為氣凝膠而稱為二氧化矽乾凝膠(silica xerogel)。

### 【0033】

### <微米中空粒子之製造>

圖10係說明利用二重乳化法之微米中空粒子的製造步驟的圖。微米中空粒子(MHSP)係藉由界面反應所製備之二重乳劑。

二重乳劑，係簡單地定義為乳劑內的乳劑。乳劑係由至少2種非混合性液體構成的分散多相系統。形成液滴的液體稱作分散相，將液滴包圍之大部分的液體稱作連續相。二重乳劑，可視為將2種液體藉由不與最初的2種液體發生混合的第3種液體來進行分離的系統。水與油的情況，係二重乳劑的2種可能的狀況，亦即，為水中油中水(w/o/w)乳劑及油中水中油(o/w/o)乳劑。前者的情況，例如分散的水滴各自形成小胞結構，而分離的單一或多數的水性區藉由油相層而形成連續水性相。

### 【0034】

### <奈米中空粒子之製造>

圖11係說明利用軟模板法之奈米中空粒子的製造步驟的圖。

奈米中空粒子(NHSP)，係藉由軟模板法進行製備。

軟模板法(soft-template methods)係將膠束、乳劑、脂質體、聚合物摻混物、液晶等軟物質作為模板使用，用於構築奈米多孔、中孔、大孔材料等多孔性材料、奈米球、奈米棒、奈米片材等奈米材料。相對於此，硬模板法(hard-template methods)係將粒子、沸石等固體作為模板使用。

### [實施例]

### 【0035】

以下，針對本發明之混成化後的氣凝膠的實施例進行說明。

### <微米中空粒子之製造>

在此，矽酸鈉溶液(29.9g聚矽氧、144毫莫耳)等參數係固定。此溶液的總量就水相1(W1)而言係固定為36mL。將W1添加於由包含商品名Tween80(1.00g)及商品名span80(0.50g)之正己烷溶液(72mL)構成的油相(O1)中，將獲得之2相溶液(W1/O1)藉由均質機(homogenizer)(~8000rpm、1分鐘)製成W1/O1乳劑，將其於攪拌下立即注入於係水相(W2)之沉澱劑的重碳酸銨水溶液(2mol·L<sup>-1</sup>；250mL)中。

在此，Tween80亦稱作“Polysorbate 80”或“Polyoxyethylene(20)sorbitan monooleate”，化學式為C<sub>64</sub>H<sub>124</sub>O<sub>26</sub>。係食品、化粧品中經常使用之非離子性界面活性劑及乳化劑，且為具黏性之水溶性的黃色液體。span80，亦稱作Sorbitan monooleate，化學式為C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>，係由一系列的山梨醇酐酯構成的界面活性劑。藉由1個或多個山梨醇酐羥基與脂肪酸的酯化所獲得，本質上為疏水性。

#### 【0036】

在攪拌2小時後，W1/O1/W2溶液形成白色的膠體懸浮液。然後，將W1/O1/W2-膠體溶液過濾，並以去離子水/乙醇洗淨，以120°C的條件真空乾燥24小時後，以400°C進行煅燒將過剩的界面活性劑除去，同時將以粉末的形式形成聚合物的微米中空粒子(MHSP)予以煅燒。(注:W1、W2、O1之矽酸鈉、沉澱劑、界面活性劑的濃度均未變更。沉澱劑與矽酸鈉的莫耳比係固定為3.5(沉澱劑/矽酸鈉)。W1與W2係相同(W1/W2 = 1/7))。

#### 【0037】

<奈米中空粒子之製造>

在此，聚(甲基丙烯酸)鈉鹽(NaPMA、40重量百分比(wt%))等水性高分子電解質，係作為水溶液中的模板劑而與基本的觸媒史托伯法組合使用。一開始將0.40g的NaPMA(MW~4,000-6,000)溶解於4.5mL的氫氧化銨(NH<sub>4</sub>OH、

MW~35.05、28%、試藥級)中。然後，將90mL的乙醇(EtOH、MW~46.07)加入混合物中。就等分式樣(aliquot)而言，準備等分成5份之四乙氧基矽烷(TEOS、MW~208.33、98%、試藥級)。將其耗時5小時一點一點地在環境溫度下一邊激烈地進行磁氣攪拌一邊加入1.80mL的TEOS。

### 【0038】

在10小時的老化期間之後，獲得白色膠體懸浮液，溶液中含有約0.92重量%的矽酸鹽粒子。以將NH<sub>4</sub>OH除去定義之矽酸鹽粒子的球殼穩定性的改善，係藉由在開口燒杯內攪拌溶液來進行。然後，過濾膠體懸浮液，以去離子水洗淨3次，除去水性聚合物。

### 【0039】

<對於粒子之中空部分的氣體封入>

在微米中空粒子(MHSP)及奈米中空粒子(NHSP)兩者的製程中，將膠體懸浮液過濾並洗淨後，以120°C乾燥24小時並以400°C進行煅燒來進行水性聚合物及過剩的界面活性劑的除去，煅燒而獲得粉末狀的MHSP及NHSP。若乾燥及煅燒環境係在所要求之氣體環境下，則MHSP及NHSP的內部中可配置任意種類的氣體。

### 【0040】

<混入了微米及奈米中空粒子之氣凝膠的製造>

如圖9A中所示，二氧化矽氣凝膠係以2個主要的步驟進行製造。由溶膠凝膠化學所致之濕潤凝膠的形成、以及濕潤凝膠的乾燥。濕潤凝膠，係由二氧化矽前驅體分子的水解及縮合所形成之二氧化矽與液體溶劑之奈米結構的固體網絡所構成。

## 【0041】

混成氣凝膠之前驅體，係藉由中空粒子、甲醇、及TEOS的混合物所製備。將中空粒子與甲醇混合，並為了使中空粒子更良好地分散而實施超音波振動。然後，將TEOS加入甲醇/中空粒子溶液中。然後，將合計6.3g的草酸(0.01M)加入溶液中。最後，將1.5g的NH<sub>4</sub>OH(0.5M)加入混合溶液中。此混合溶液亦稱作醇膠(alcogel)，保持於室溫中以發生凝膠化。凝膠化後，使醇膠於甲醇中以60°C的條件熟成(aging)12小時。考慮到在高溫乾燥中的蒸發，在凝膠上添加過剩量的甲醇。

## 【0042】

將醇膠中的甲醇更換為非極性溶劑(己烷)。此步驟中，將醇膠於己烷中以60°C的條件浸漬10小時。為了表面改質，將己烷置換成己烷及TMCS。TMCS係(Trimethylchlorosilane)的略稱，化學式為(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl，全名為三甲基氯矽烷。

己烷/TMCS之體積比係穩定地保持為4。在表面改質步驟中，將醇膠以60°C的條件浸漬於己烷/TMCS溶液中24小時。在將醇膠乾燥之前，將試樣浸漬於純己烷中，以60°C、6小時的條件將過剩的TMCS溶劑除去。氣凝膠合成的最終步驟為乾燥，乾燥條件係如表4中所示。

## 【0043】

[表4]

	步驟 1	步驟 2	步驟 3	冷卻
溫度(°C)	40	80	120	爐內冷卻
保持時間(hrs)	4	2	1	

## 【0044】

然後，針對以此方式進行而製造出之奈米中空粒子的性狀進行說明。

圖12A係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的界達電位的圖。界達電位在pH7顯示最低值-18mV。酸性側的界達電位在pH2顯示最高值-4.5mV。鹼性側的界達電位在pH10顯示中間最高值-12mV。

圖12B係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的粒徑分布(PSD)的圖。粒徑在60-220nm的範圍內分布成凸狀，中央最高值為90nm。

圖12C係顯示代表本發明之一實施例之奈米中空粒子的元素組成的EDX。就奈米中空粒子的元素組成而言，Si為主成分，且在含有O的同時亦含有微量的C。

#### 【0045】

然後針對母材的連通細孔、以及中空粒子之球狀空洞各自的尺寸所獲致之效果進行說明。在自由空間中，氣體分子一邊互相衝撞一邊運動。將能夠不發生衝撞而直進的距離稱作自由行程。得知各個氣體分子在一定的溫度、壓力中能不發生衝撞而直進的平均距離，並將其稱作平均自由行程。氣體藉由流動來傳熱，但因為在比平均自由行程更小的封閉空間中封入之氣體因流動所致之熱傳導變少，所以已知即便是相同的氣體分子，在比平均自由行程更小的封閉空間中封入之氣體相較於在自由空間中的氣體分子會表現為斷熱性更高的氣體分子。像這樣斷熱性高的氣體分子的表現，在與該氣體分子之平均自由行程為相同程度的尺寸附近會變顯著，封閉空間的尺寸越小則該效果越大。因此具有小的封閉空間的中空粒子會成為該球狀空洞中的氣體流動所致之熱傳導少的優異的斷熱材。另一方面，為了形成中空粒子，係外壁的球殼為必要，若球殼的厚度相較於球狀空洞為厚，會因為固體傳導而導致斷熱特性降低。考量兩者的效果，決定中空粒子的最適形狀。

#### 【0046】

圖13係顯示本發明之一實施例之混成化後的氣凝膠之熱傳導率的比較圖，係顯示下列四種態樣:氣凝膠單體、氣凝膠及微米中空粒子的混合體、氣凝膠及奈米中空粒子的混合體且中空粒子內的氣體為空氣、氣凝膠及奈米中空粒子的混合體且中空粒子內的氣體為二氧化碳的情形。

本實施形態之混成化後的氣凝膠，若試圖減少固體傳導則空孔體積便增加，若該空孔為連通細孔，則此氣凝膠整體的熱傳導會因為氣體的流動傳導而上升，亦即斷熱特性降低。然後，若將此連通細孔的全部或一部分置換成球狀空洞，比起只有連通細孔的結構其斷熱特性會更為提升。此時，藉由中空粒子的導入所致之斷熱特性改善的效果，會取決於原本氣凝膠母材的連通細孔的尺寸而有所不同。為了說明此關係，請參照圖14。

#### 【0047】

圖14中，縱軸表示連通細孔尺寸、橫軸表示球狀空洞尺寸。假設氣凝膠母材中之連通細孔的尺寸視為與該氣體分子之平均自由行程為同等級的微小尺寸時，因為氣凝膠母材本身已獲得藉由限制氣體分子的運動所致之斷熱效果，所以導入中空粒子的效果小。又，氣凝膠母材中之連通細孔的尺寸非常地大，即便導入中空粒子也無法將連通細孔填塞的話，則無法期待中空粒子導入的效果。因此在圖14的左右展開的3個區域(1-2、3-4-5、6-7)之中，左側及右側的區域(1-2、6-7)係中空粒子的導入效果小的區域。關注中空粒子之空洞尺寸者為縱軸。直徑尺寸相近於平均自由行程的中空粒子，可期待作為球狀空洞的斷熱特性。此處，平均自由行程的2倍至1/2的範圍，係就中空粒子的球狀空洞而言的效果高的區域。若超過平均自由行程的2倍，則尺寸限制效果會變薄弱，所以比此區域更上方的區域係效果薄弱。另一方面，設定為平均自由行程的1/2的話，則

不是受空孔尺寸所影響，而是受球殼所致之固體熱傳導的影響變顯著這樣的次要影響所影響。若用於形成空孔的球殼的體積變得相對地大，則混成氣凝膠整體的斷熱特性會降低，所以更下方區域的效果亦少。綜合這些，橫及縱的中央區域係中空粒子導入效果最高的混成氣凝膠結構。

**【0048】**

針對採用中空粒子之進一步效果進行說明。因為中空粒子係氣體不通過的氣密結構，所以中空粒子的空洞內填充之氣體能以原狀態保持。若在一般的大氣中使用氣凝膠，連通細孔內會沒有選擇的餘地而成為大氣。但，若使用氣密性之中空粒子則能維持事前於中空粒子內填充的氣體。若將就熱傳導率低的氣體而言係為人所知的CO<sub>2</sub>(二氧化碳)填充於中空粒子內，可使該混成氣凝膠的斷熱特性更為改善。

**【0049】**

本發明之混成氣凝膠，進入粒子之中空部分的音波會在粒子的內壁面重複反射而導致其能量急速消散，所以可利用本發明之混成化後的氣凝膠作為吸音材。

**【0050】**

本發明之混成氣凝膠，係能以斷熱材之固體形式來實現至今只能以真空斷熱來實現之高斷熱特性的技術。真空斷熱在斷熱結構的製造上係有大的限制且昂貴，又，亦具有若真空劣化則斷熱特性會大幅劣化的壽命問題。尤其真空結構在大氣壓下會坍塌，所以真空斷熱因為這個問題而非常地難以使用。若使用本發明技術，能直接依循一般的斷熱材的填充方式而獲得與真空斷熱相當的特性。從2個觀點來看經濟效果很大。其一為斷熱材的製造成本、製造設備成本的

降低效果。另一個為藉由改善斷熱性所致之省能效果等維持運轉費用的降低效果。亦有暖房、冷卻的能量降低之效果，又就在真空斷熱時使用泵的情況而言，不需要泵的這個效果也很重要。

#### 【0051】

熱傳導率測定的結果，若加入中空粒子則混成氣凝膠的熱傳導率會比起不含有中空粒子的情況中的 $13.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 低，中空粒子的平均外徑為 $8\mu\text{m}$ 的微米中空粒子的時候，當含有率為 $0.1$ 重量%時，會變成 $11.8\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。又，在中空粒子的平均外徑為 $120\text{nm}$ 的奈米中空粒子中有空氣填充的時候，含有率為 $0.1$ 重量%的時候會變成 $10.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。又，在中空粒子的平均外徑為 $120\text{nm}$ 的奈米中空粒子中有二氧化碳填充的時候，測定而得之熱傳導率的最小值 $9.6\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 係相當接近真空斷熱材的數值 $8.0\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。

[產業上利用性]

#### 【0052】

本發明之混成氣凝膠可提供在表現相近於真空斷熱材的熱傳導率之優異的斷熱性能的同時，即便在大氣壓程度的壓力作用下仍穩定性高，且長壽命之固體狀的斷熱材，作為斷熱材用之構件在實用上的效果大。尤其，就在進行真空斷熱時會使用到真空泵的地方的斷熱材而言，使用本發明之混成氣凝膠的情況中，因為即便不使用真空泵也能獲得必要的斷熱性能，所以在產業上的利用性大。

#### 【符號說明】

#### 【0053】

10:二氧化矽微粒

20:網狀結構體(多孔質結構體)的空孔

30:微米中空粒子

40:奈米中空粒子

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種混成氣凝膠，係於具有金屬氧化物之二次粒子結合成之網狀結構且二次粒子間形成有空孔的氣凝膠中混入了奈米中空粒子及微米中空粒子中之至少一者，

該奈米中空粒子具備外徑為30nm以上且360nm以下的球殼及其內部的空洞，

該微米中空粒子具備外徑為1 $\mu$ m以上且23 $\mu$ m以下的球殼及其內部的空洞，

該奈米中空粒子及/或該微米中空粒子的空洞，係以熱傳導率比大氣更低的氣體予以填充。

### 【請求項2】

如請求項1之混成氣凝膠，其中，該奈米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由該氣凝膠構成。

### 【請求項3】

如請求項1之混成氣凝膠，其中，該微米中空粒子係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由該氣凝膠構成。

### 【請求項4】

如請求項1之混成氣凝膠，在包含該奈米中空粒子時，其組成比例係0.01重量%以上且30重量%以下，

在包含該微米中空粒子時，其組成比例係0.01重量%以上且30重量%以下，且殘餘部分係由該氣凝膠構成。

### 【請求項5】

如請求項1之混成氣凝膠，在包含該奈米中空粒子時，其組成比例係0.00003體積%以上且17.6體積%以下，

在包含該微米中空粒子時，其組成比例係0.00003體積%以上且22體積%以下，且殘餘部分係由該氣凝膠構成。

#### 【請求項6】

如請求項1至5中任一項之混成氣凝膠，其中，該金屬氧化物係矽(Si)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釔(Y)、釩(V)、鈰(Ce)、鐳(La)、釹(Nd)、釷(Sm)、鐳(Pr)、釹(Ho)、或鉬(Mo)中之至少一種的氧化物。

#### 【請求項7】

一種斷熱材，使用了如請求項1至5中任一項之混成氣凝膠。

#### 【請求項8】

一種混成氣凝膠之製造方法，

係準備作為前驅體之金屬烷氧化物，

準備金屬氧化物之中空粒子，

將該前驅體及該中空粒子溶於溶劑而製備膠體溶液，

將酸觸媒添加於該膠體溶液中，並促進針對該前驅體之溶膠-凝膠法的水解反應及聚縮合反應來製備凝膠，及

藉由以使用二氧化碳之超臨界乾燥法或常壓乾燥法對該凝膠進行乾燥處理來製作混成化後的氣凝膠；

更具備下列步驟：

將該中空粒子之球狀空洞之內部的氣體置換成熱傳導率比大氣更低的氣體。

#### 【請求項9】

如請求項8之混成氣凝膠之製造方法，其中，該中空粒子係微米中空粒子、奈米中空粒子、或微米中空粒子與奈米中空粒子的混合體中之任一者。

**【請求項10】**

如請求項8或9之混成氣凝膠之製造方法，其中，該金屬烷氧化物的金屬包含矽(Si)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釷(Y)、釩(V)、鈰(Ce)、鐳(La)、釹(Nd)、釷(Sm)、鐳(Pr)、釹(Ho)、或鉬(Mo)中之至少任一種。

**【請求項11】**

如請求項8或9之混成氣凝膠之製造方法，其中，該金屬烷氧化物係矽烷氧化物或水玻璃，且該中空粒子係二氧化矽。

**【請求項12】**

如請求項11之混成氣凝膠之製造方法，其中，該矽烷氧化物係使用四乙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、三丁氧基矽烷中之至少一者。

【發明圖式】

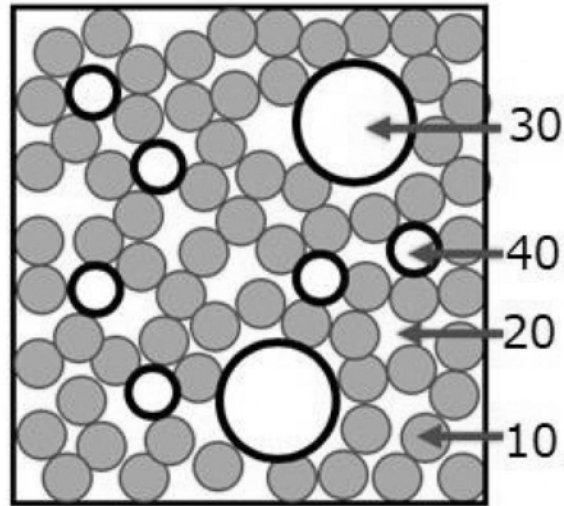


圖 1

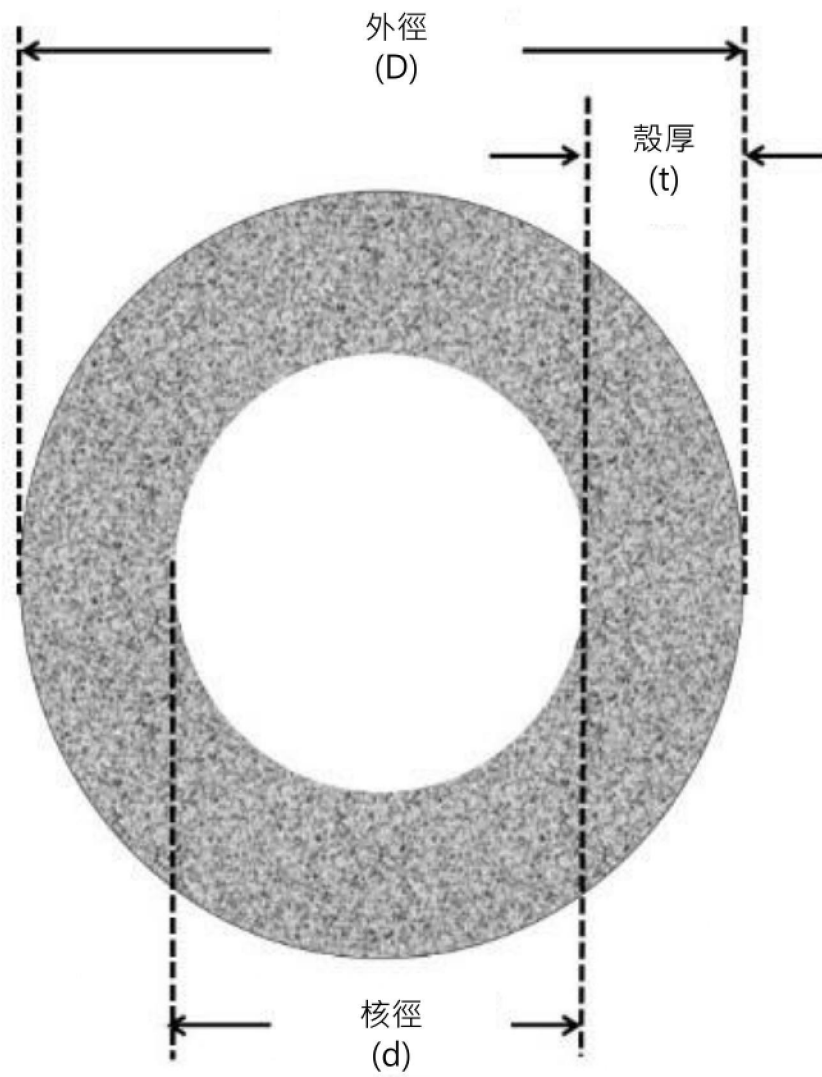


圖 2

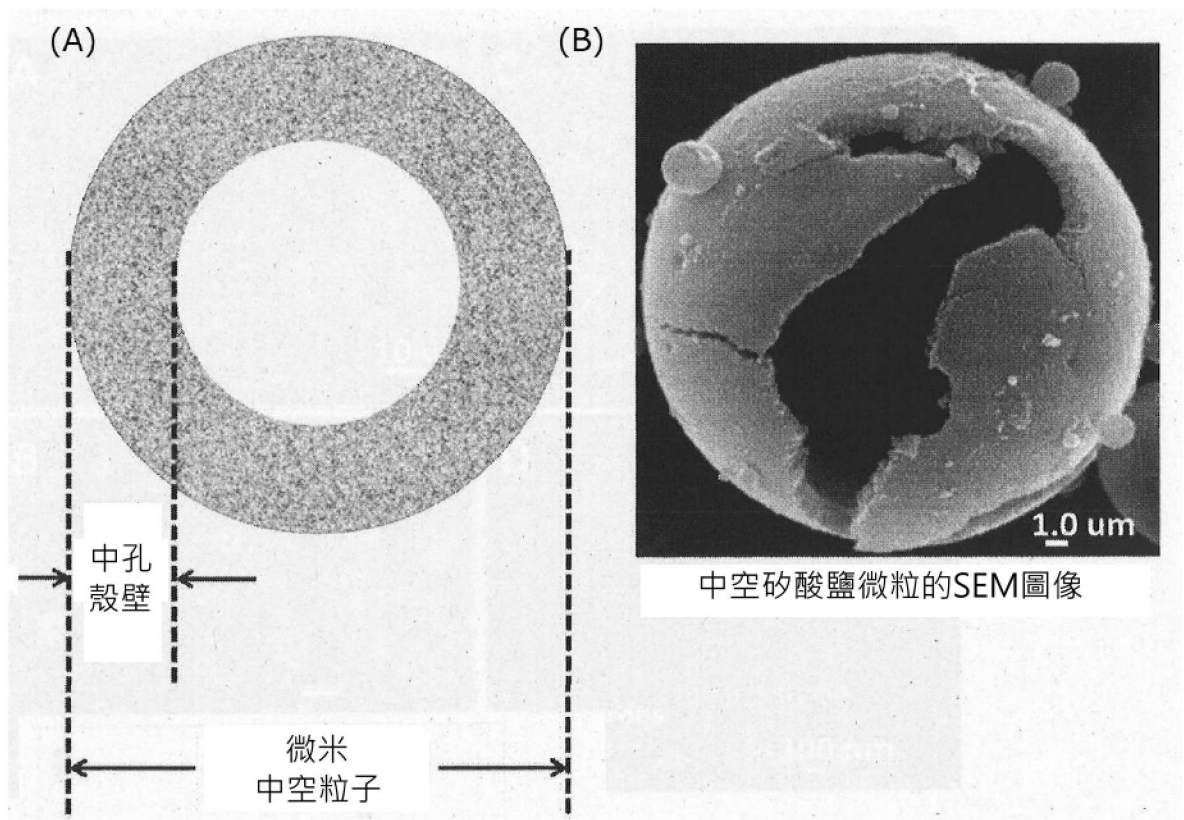


圖 3

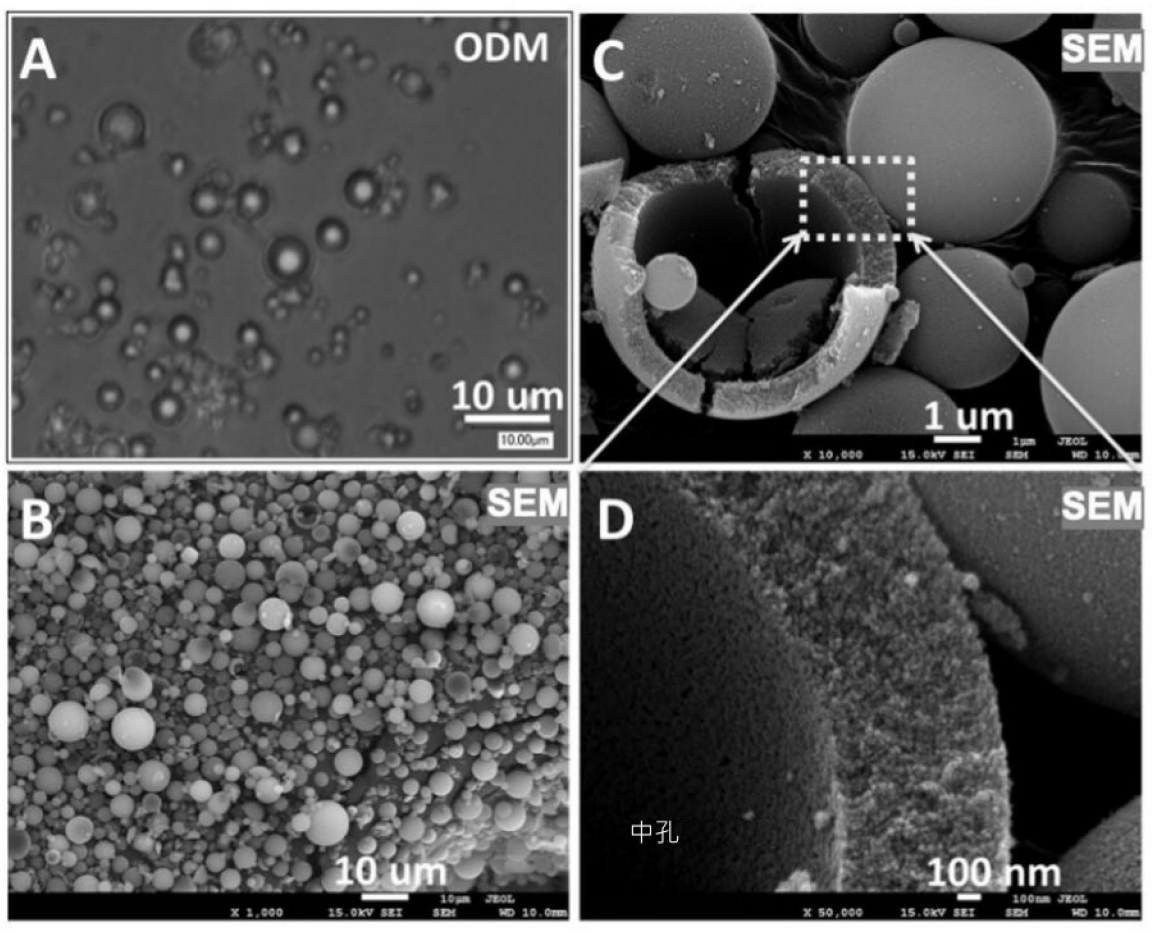


圖 4A

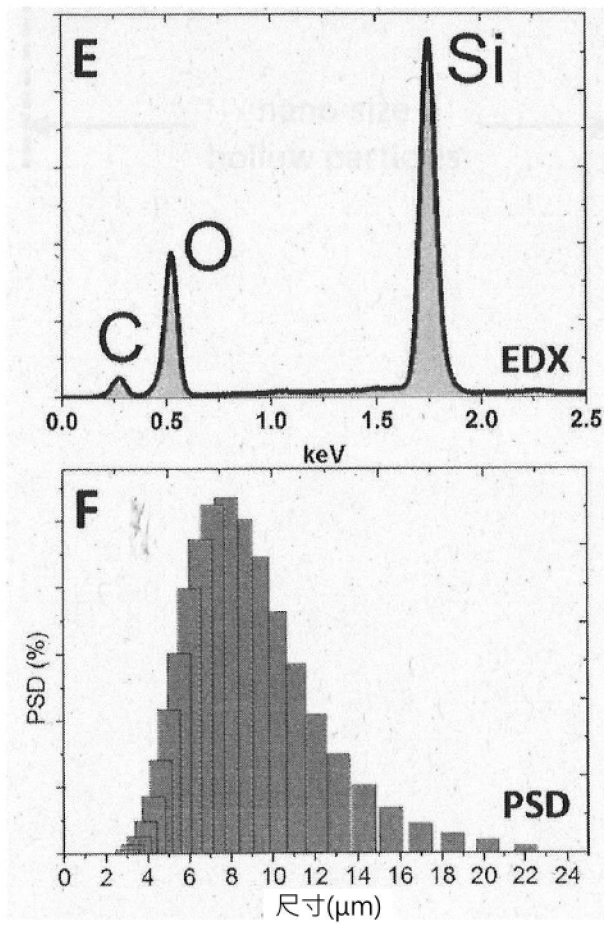


圖 4B

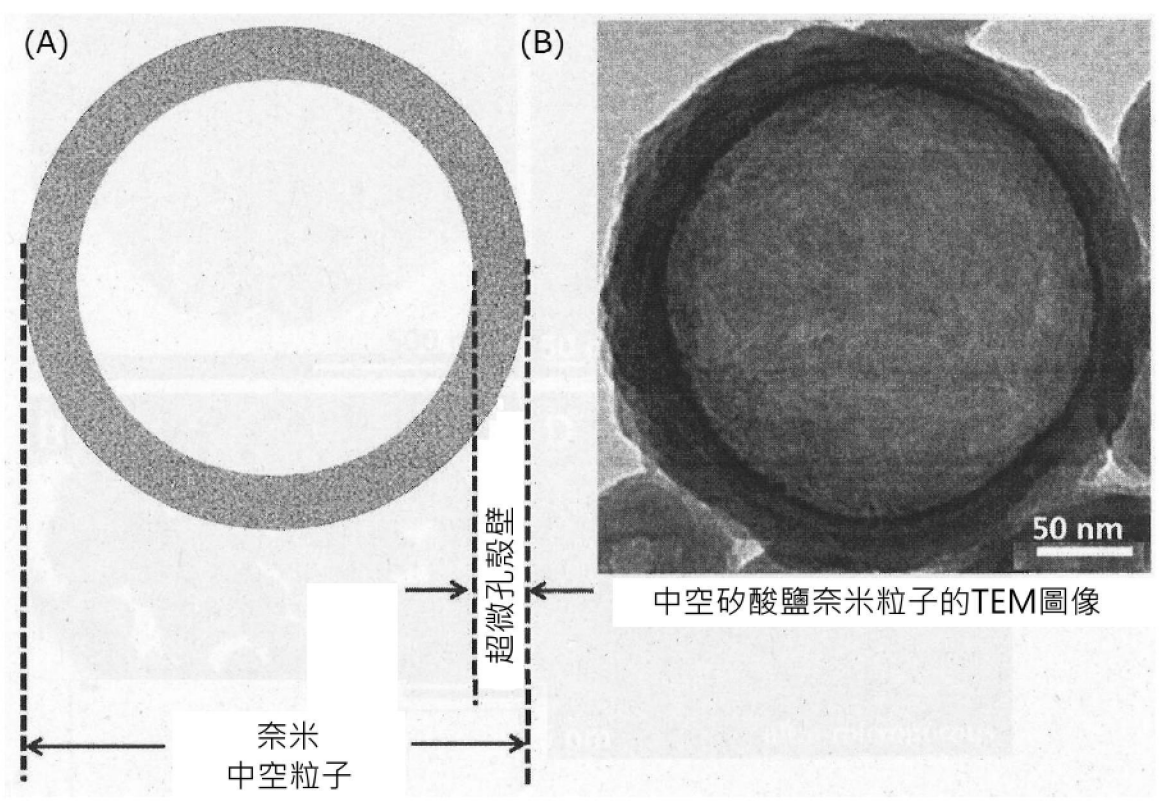


圖 5

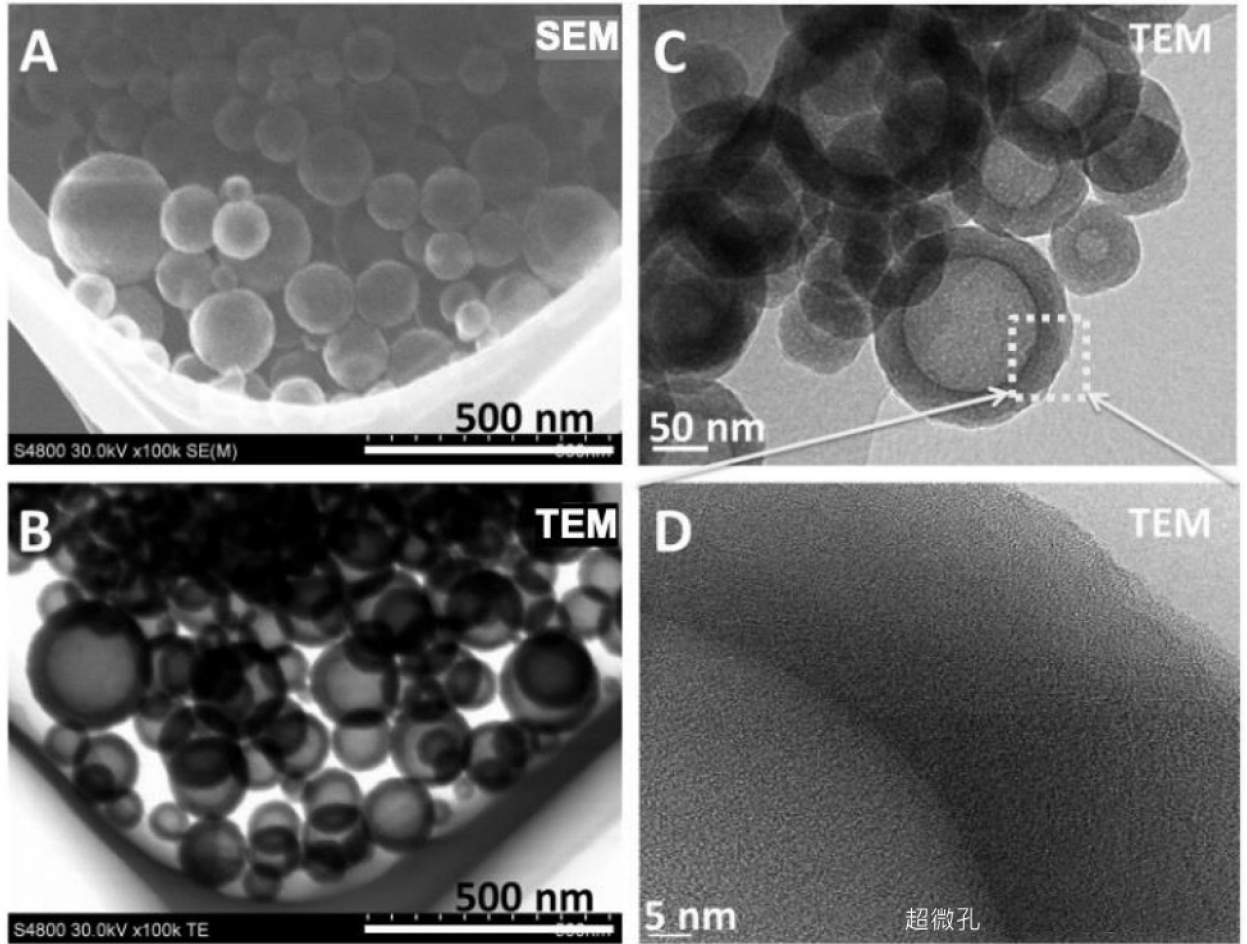


圖 6A

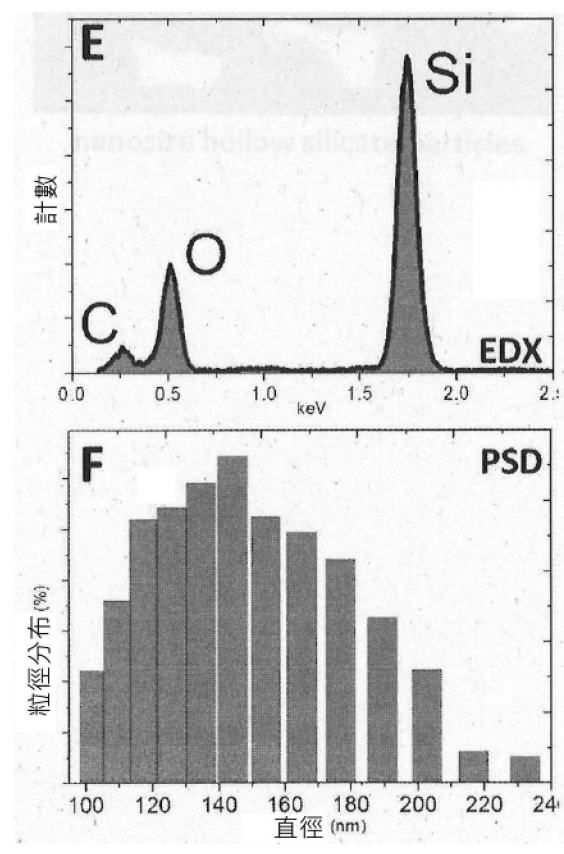
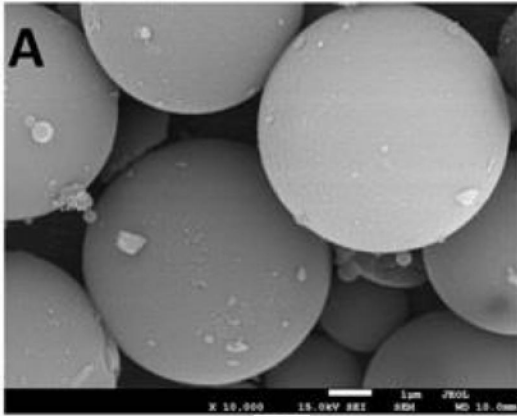
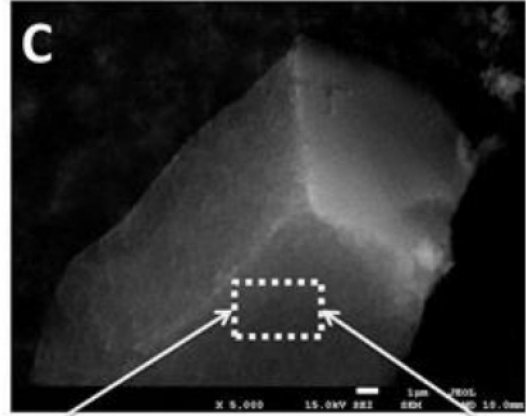


圖 6B

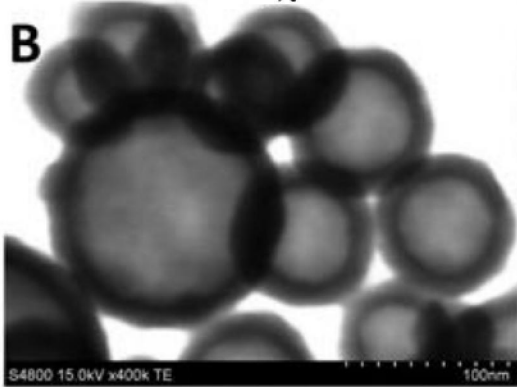
微米尺寸中空矽酸鹽粒子



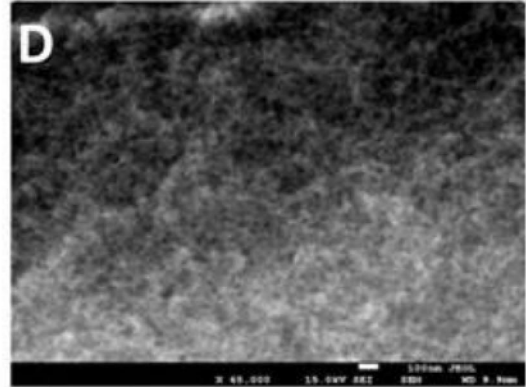
多孔氣凝膠



或



多孔中空粒子



奈米尺寸中空矽酸鹽粒子

奈米多孔氣凝膠(更高的放大倍數)

圖 7

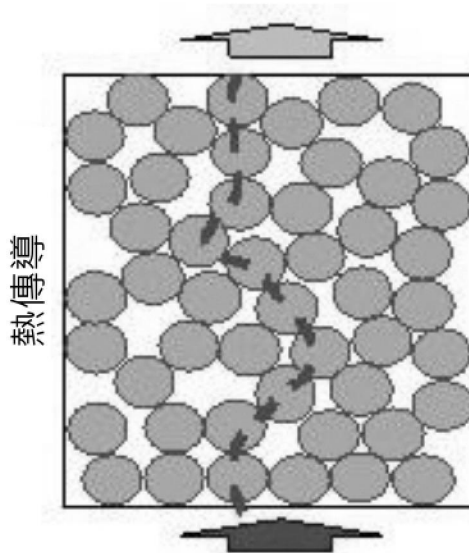


圖 8A

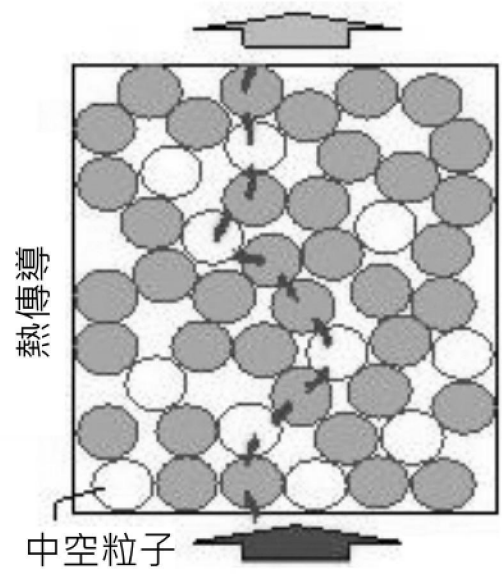


圖 8B

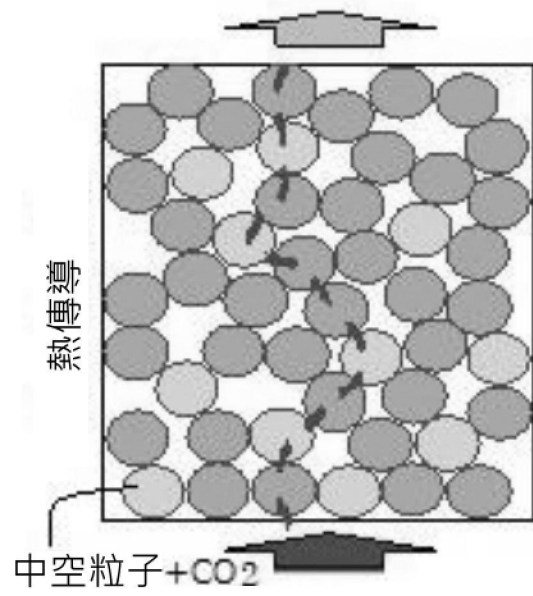


圖 8C

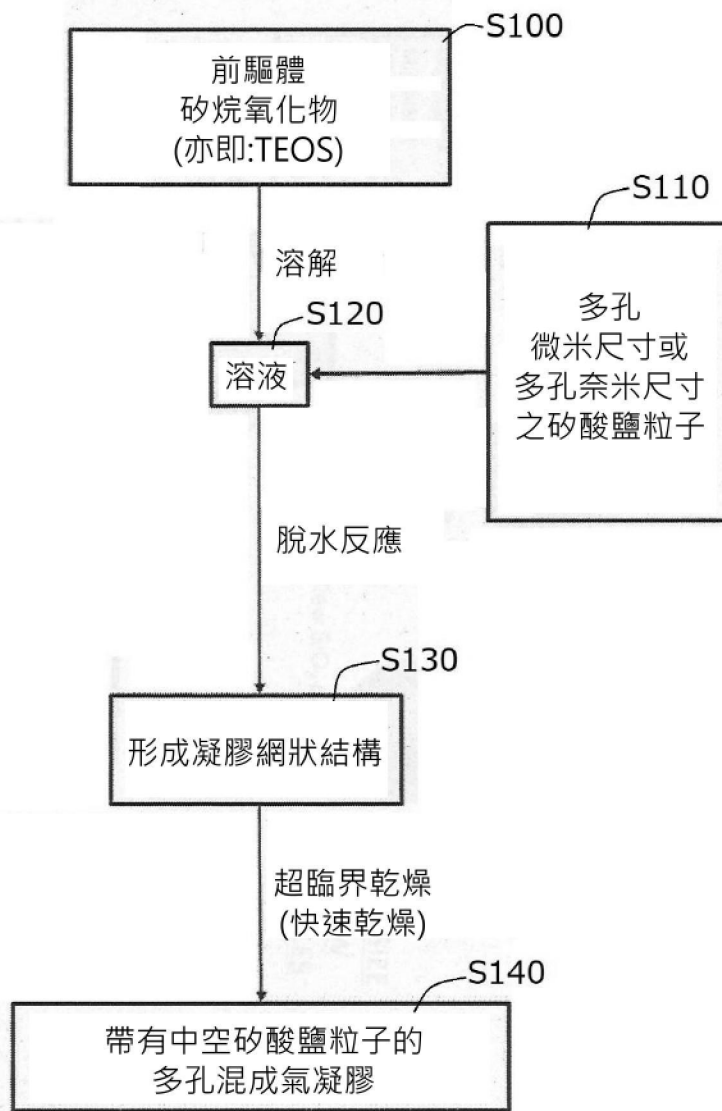


圖 9A

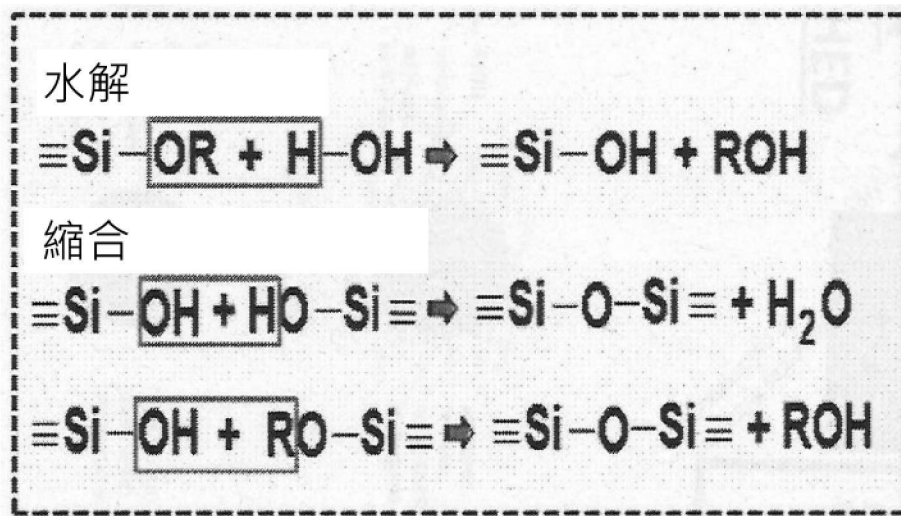


圖 9B

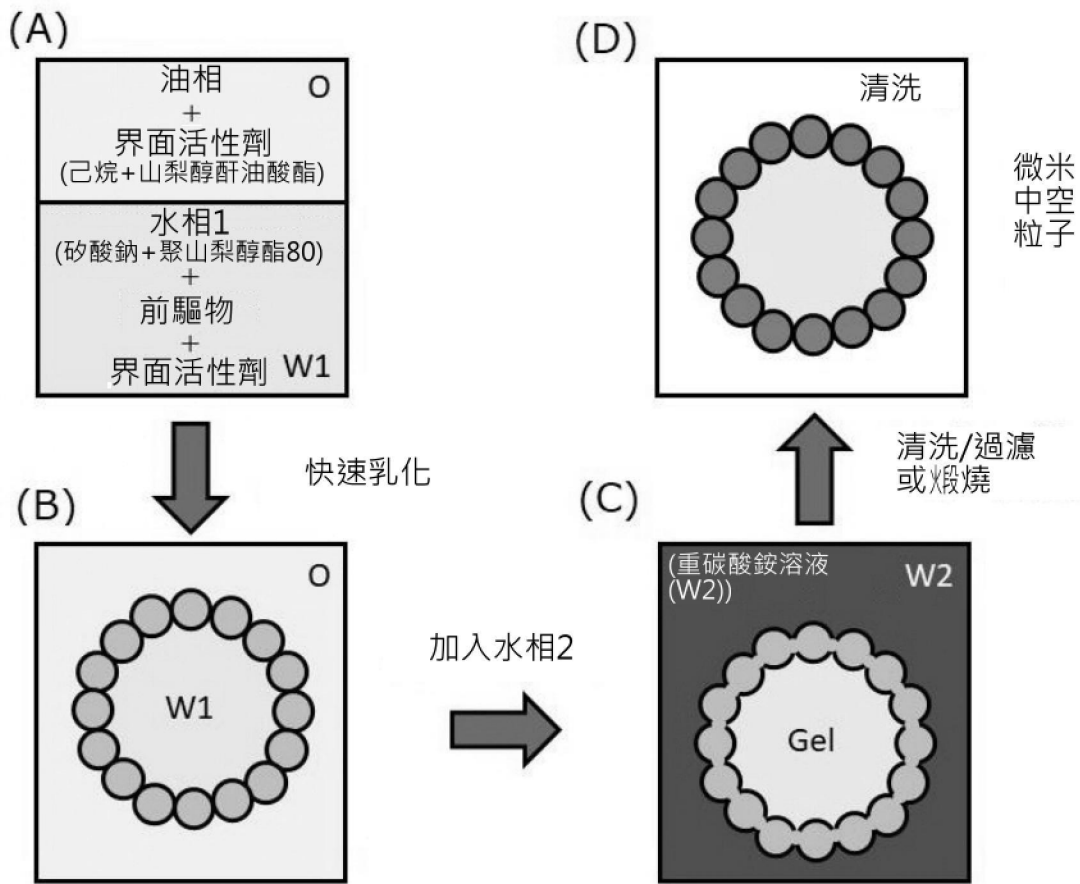


圖 10

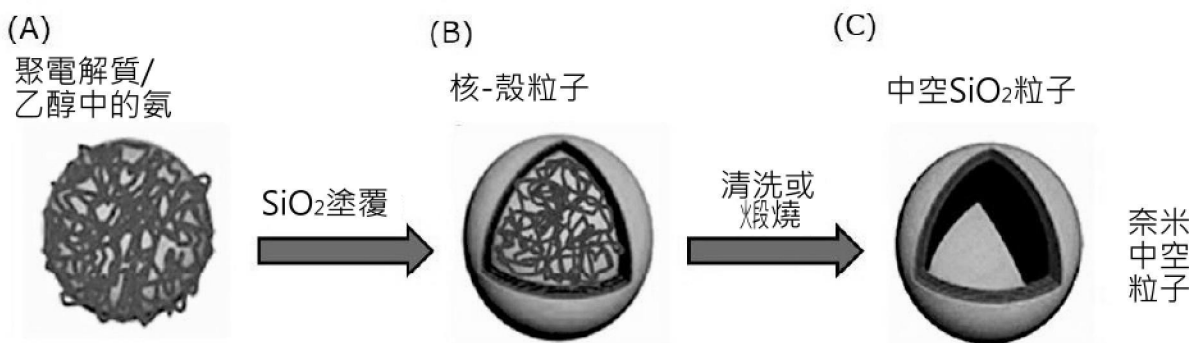


圖 11

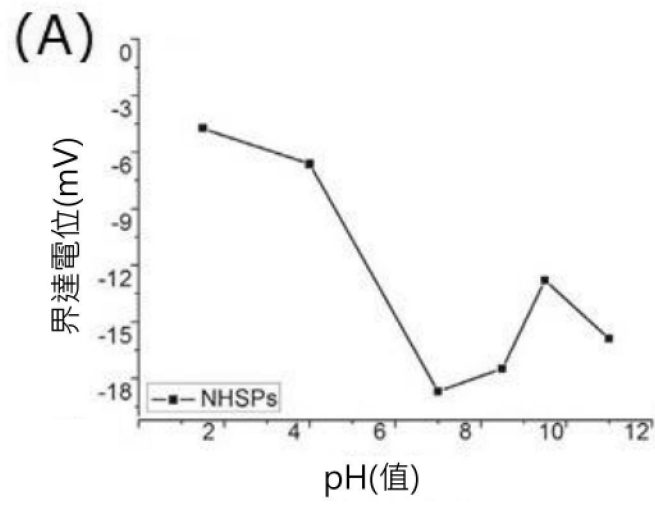


圖 12A

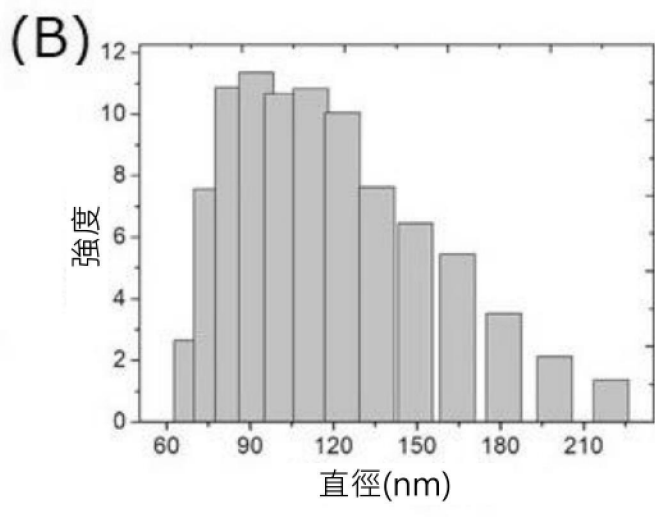


圖 12B

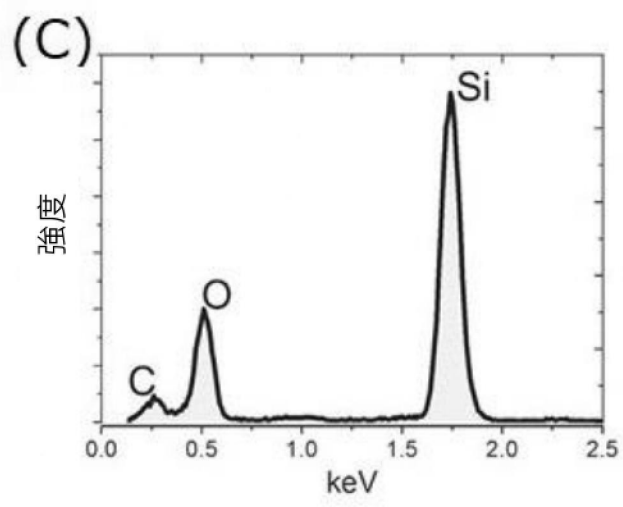


圖 12C

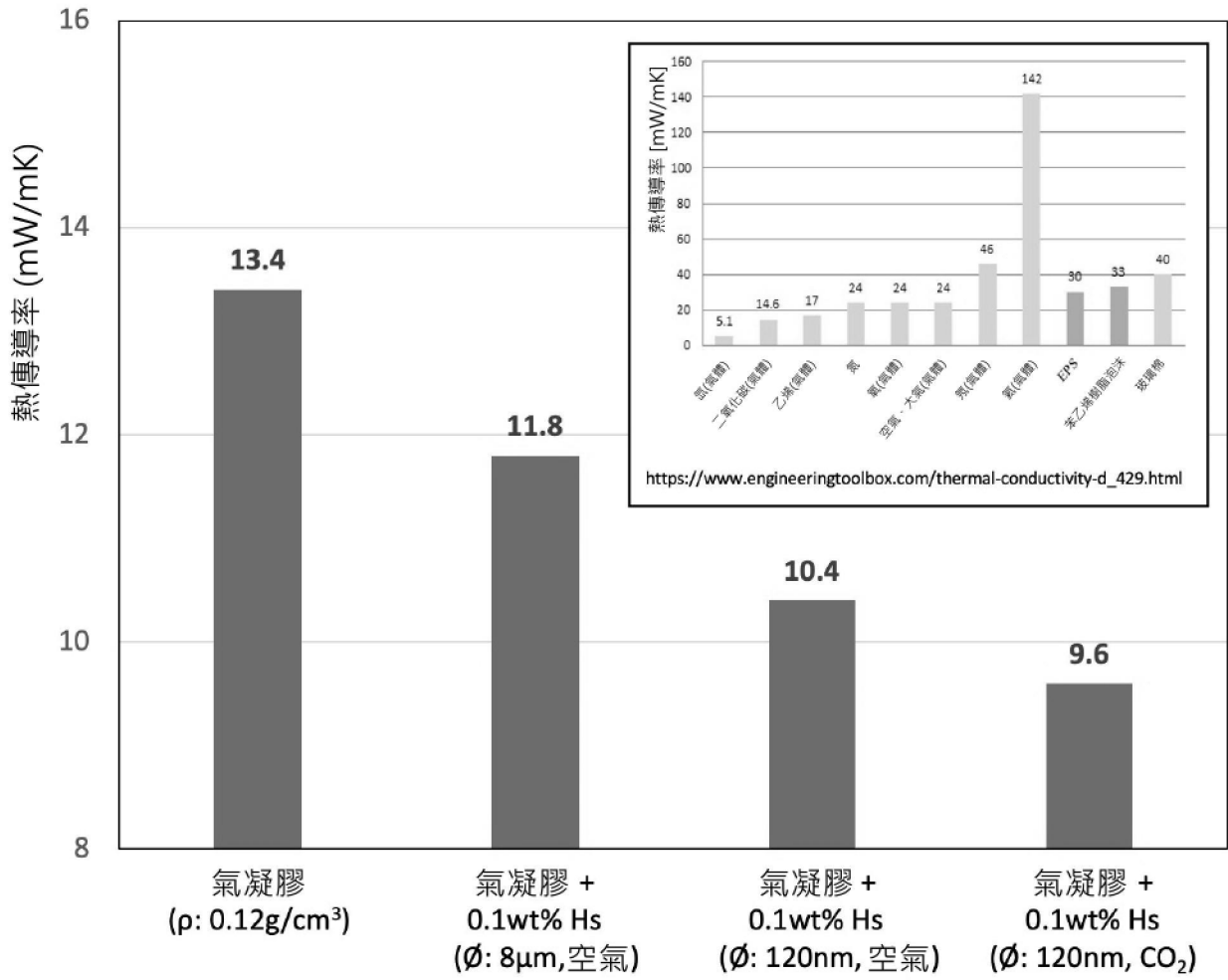


圖 13

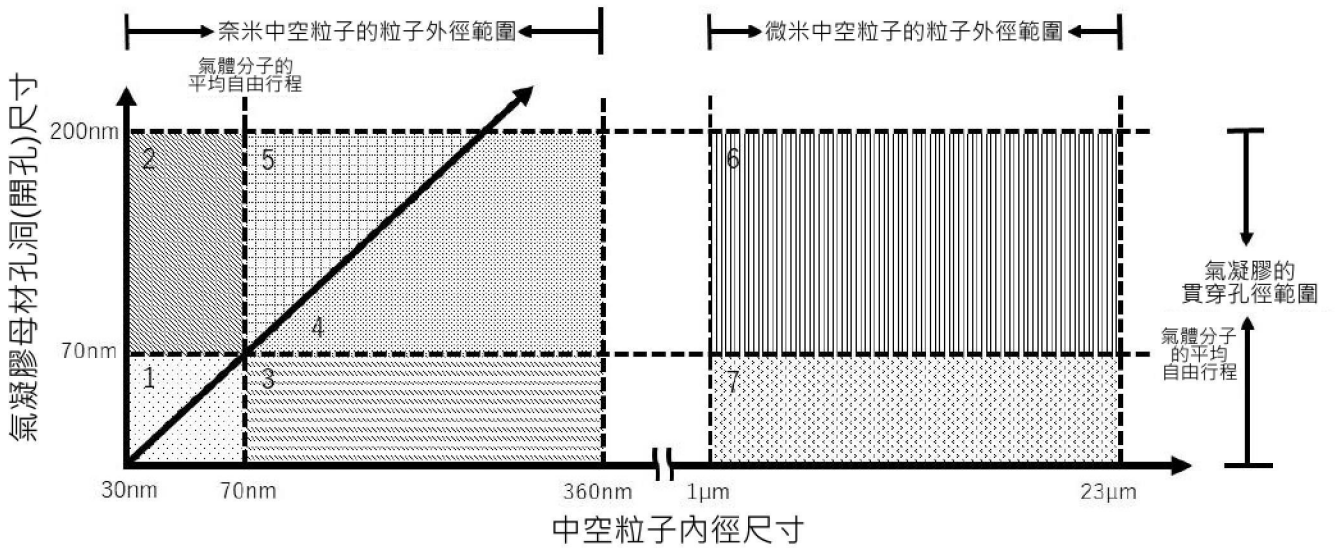


圖 14