

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6124832号  
(P6124832)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO1G</b>	<b>33/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO1G</b>	<b>33/00</b>	<b>A</b>
<b>CO9K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO9K</b>	<b>3/00</b>	<b>105</b>

請求項の数 14 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-77170 (P2014-77170)	(73) 特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成26年4月3日(2014.4.3)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2015-196636 (P2015-196636A)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(43) 公開日	平成27年11月9日(2015.11.9)	(74) 代理人	100090136 弁理士 油井 透
審査請求日	平成28年4月21日(2016.4.21)	(74) 代理人	100105256 弁理士 清野 仁
		(72) 発明者	田中 宏幸 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子分散液の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子、赤外線遮蔽材料微粒子粉末、赤外線遮蔽材料微粒子分散液、赤外線遮蔽材料微粒子分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

赤外線遮蔽材料微粒子を製造する方法であって、

T i 含有化合物と錯化剤 A とを反応させて得られる T i 錯体、N b 含有化合物と錯化剤 B とを反応させて得られる N b 錯体、および水を含み、還元性化合物を溶媒とした溶液を加熱することにより各錯体に対して加水分解を生じさせる加水分解工程と、

前記加水分解工程後、析出物である前記赤外線遮蔽材料微粒子を回収する回収工程と、を有し、

前記加水分解工程は、

前記加水分解を進行させることにより前記溶液をゲル化させるゲル化工程と、

前記ゲル化工程によりゲル化された前記溶液を、前記加水分解を進行させることによりゾル化させるゾル化工程と、

を有する、赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法。

【請求項2】

前記 T i 含有化合物は T i アルコキシドであり、前記 N b 含有化合物は N b アルコキシドである、請求項1に記載の赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法。

【請求項3】

前記錯化剤 A および前記錯化剤 B のうち少なくともいずれかはトリエタノールアミンである、請求項1または2に記載の赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法。

【請求項4】

10

20

前記溶媒はエチレングリコールであり、

前記エチレングリコールと前記水の体積比は、(エチレングリコール) : (水) = 9.5 : 5 ~ 5.0 : 5.0 とする、請求項 3 に記載の赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記加水分解工程前の前記溶液における Ti と Nb のモル比は、[Ti] : [Nb] = 9.0 : 1.0 ~ 6.0 : 4.0 とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法。

【請求項 6】

赤外線遮蔽材料微粒子分散液を製造する方法であって、

Ti 含有化合物と錯化剤 A とを反応させて得られる Ti 錯体、Nb 含有化合物と錯化剤 B とを反応させて得られる Nb 錯体、および水を含み、還元性化合物を溶媒とした溶液を加熱することにより各錯体に対して加水分解を生じさせる加水分解工程と、

前記加水分解工程後、析出物である前記赤外線遮蔽材料微粒子を回収する回収工程と、回収された前記赤外線遮蔽材料微粒子を液体媒質に分散させる際に前記赤外線遮蔽材料微粒子を当該液体媒質内にて解砕する解砕処理工程と、

を有し、

前記加水分解工程は、

前記加水分解を進行させることにより前記溶液をゲル化させるゲル化工程と、

前記ゲル化工程によりゲル化された前記溶液を、前記加水分解を進行させることによりゾル化させるゾル化工程と、

を有し、前記解砕処理工程における解砕処理時間を 1.0 時間未満とする、赤外線遮蔽材料微粒子分散液の製造方法。

【請求項 7】

Ti の酸化物において、Ti の一部を Nb で置換したアナターゼ型の結晶構造を有し、かつ、以下の条件のうち少なくとも 1 つの条件を満たす、赤外線遮蔽材料微粒子。

(1) 当該微粒子の体積平均径を D90 で除した値 (Mv / D90) が 0.60 ~ 1.00 である。

(2) 当該微粒子の D10 を体積平均径で除した値 (D10 / Mv) が 0.60 ~ 1.00 である。

(3) 当該微粒子の D10 を D90 で除した値 (D10 / D90) が 0.40 ~ 1.00 である。

【請求項 8】

前記赤外線遮蔽材料微粒子の結晶子径が 9 nm ~ 15 nm である、請求項 7 に記載の赤外線遮蔽材料微粒子。

【請求項 9】

前記赤外線遮蔽材料微粒子の体積平均径が結晶子径の 1.0 倍 ~ 4.0 倍である、請求項 7 または 8 に記載の赤外線遮蔽材料微粒子。

【請求項 10】

a 軸の格子定数の格子定数が 3.79 を超えた値であり、かつ、c 軸の格子定数が 9.51 を超えた値である、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子を乾燥して得られる、赤外線遮蔽材料微粒子粉末。

【請求項 12】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子が液体媒質中に分散している、赤外線遮蔽材料微粒子分散液。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子が固体媒質中に分散している、赤外線遮蔽材料微粒子分散体。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の赤外線遮蔽材料微粒子を含有する被膜が基材表面に設けられている、被覆基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子分散液の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子、赤外線遮蔽材料微粒子粉末、赤外線遮蔽材料微粒子分散液、赤外線遮蔽材料微粒子分散体および被覆基材に関するものである。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

赤外線遮蔽材料としては、ITO、ATO、CWO、LaB<sub>6</sub>を原料としたものが知られている。近年、酸化チタン（説明の便宜上、以降、TiO<sub>2</sub>とも言う。）を用いた赤外線遮蔽材料が公開されている（例えば特許文献1）。特許文献1においては、酸化チタンを主成分としつつNbまたはTaを含有させたものを赤外線遮蔽材料として使用することが記載されている。

## 【0003】

ちなみに、赤外線遮蔽材料としてではなく導電性酸化チタンを作製する際に、酸化チタンにおいてTiの一部をNbやTaで置換（以降、「ドーブ」とも言う。）した状態とする技術が知られている（例えば特許文献2や3）。

20

## 【0004】

特許文献2においては、ペルオキソチタン酸水溶液にNbCl<sub>2</sub>水溶液を加え、陰イオン交換処理、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の添加を行い、その後水熱処理を行い、導電性酸化チタンの分散液を作製している。そして、この分散液を蒸発乾燥および550で焼成し、Nbがドーブされた酸化チタン（説明の便宜上、以降、Nb-TiO<sub>2</sub>とも言う。）の粉末を得ている（特許文献2の[0069]）。

## 【0005】

特許文献3においては、Tiアルコキシドと、NbアルコキシドまたはTaアルコキシドとに対して加水分解を行い、各々の金属アルコキシドを互いに脱水縮合可能とし、それらが互いに脱水縮合することで酸化物を形成し、Nb-TiO<sub>2</sub>の分散液を得ている（特許文献3の[0020]）。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2010-90011号公報

【特許文献2】特開2007-320821号公報

【特許文献3】特開2011-167620号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

40

上述の通り、赤外線遮蔽材料としてのNb-TiO<sub>2</sub>を作製する技術ではないけれども、酸化チタンにNbをドーブする技術としては特許文献2や3が知られている。本発明者は、まず、赤外線遮蔽材料としてNb-TiO<sub>2</sub>を作製する手法として特許文献2や3が適切か否かについて検討した。その結果、単に特許文献2や3を適用するのでは、以下の課題が生じることが、本発明者の検討により明らかとなった。

## 【0008】

（課題1）例えば特許文献3の場合、Tiアルコキシドと、NbアルコキシドまたはTaアルコキシドとを加水分解させるにしても、-30に保持しなければならない（特許文献3の[0037]）。詳しくは後述するが、金属アルコキシドに対する加水分解は高速で行われるためである（特許文献3の[0021]）。そのため、特許文献3の手法だと

50

、Nb - TiO<sub>2</sub> を作製する際の室温での作業性が著しく低下する。

【0009】

(課題2) また、赤外線遮蔽材料としてNb - TiO<sub>2</sub> の微粒子を作製するという観点から見ると、Nb - TiO<sub>2</sub> の微粒子において極端に径が大きいものが含まれていると、Nb - TiO<sub>2</sub> の微粒子に対して光を通過させた場合、散乱光が多く生じてしまう。そうになると、例えば窓ガラスに対して当該赤外線遮蔽材料を適用させようとしても、赤外線を遮蔽する以前に、可視光を透過させるはずの窓ガラスとしては体を成さなくなってしまう。ちなみに極端に径が小さいものが存在する場合は、赤外線遮蔽材料としての機能が十分に発揮できないおそれが生じる。

【0010】

(課題3) 散乱光に関する課題は、Nb - TiO<sub>2</sub> の微粒子の凝集度合いによっても生じる。例えば特許文献2の場合、Nb - TiO<sub>2</sub> を作製する際に550 での焼成が行われている。そのため、Nb - TiO<sub>2</sub> が相当凝集していると考えられ、上記の散乱光の問題が顕著になるおそれがある。

【0011】

(課題4) 上記の課題を解決する手法を採用したとしても、当該手法に対し、赤外線遮蔽性能をさらに向上させる必要があることに変わりはなく、赤外線遮蔽性能のさらなる向上のための一工夫が必要となる。

【0012】

本発明は、上記の課題を鑑み、Nb がドーブされた酸化チタン微粒子であって、赤外線遮蔽材料としての機能を十分に発揮する赤外線遮蔽材料微粒子を製造する際に良好な作業性を実現可能な手法を提供し、さらには赤外線遮蔽性能を向上させた赤外線遮蔽材料微粒子およびその関連物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題について鋭意研究を重ねた。上述の通り、TiO<sub>2</sub> に対し、異なる金属であるNb をドーブする手法としては、特許文献2や3に記載の技術が知られている。しかしながら、本発明者の検討の結果、赤外線遮蔽材料の作製に対して特許文献2や3を単に適用しただけでは、上記の各課題を全て解決するには至らないという知見を得た。

【0014】

そこで本発明者は、ゲル-ゾル法と呼ばれる画期的な技術に着目した。このゲル-ゾル法に基づき鋭意検討を行った結果、ゲル-ゾル法において用いていたTi 錯体に加え、ドーブ対象となるNb の原料においても錯体を使用する、つまりNb 錯体を使用するという手法を想到した。詳しく言うと、ゲル-ゾル法における溶媒を還元性化合物とした状態で、

- (1) 金属を錯化することにより加水分解の速度を抑えつつ、
- (2) Ti もNb も錯化することにより両者の加水分解の速度を近づける。

その上で、

- (3) Ti 錯体とNb 錯体とを共存させた状態で加水分解を開始する。
- という3つのステップを踏襲する手法を想到した。

【0015】

以上の知見に基づいて成された本発明の態様は、以下の通りである。

本発明の第1の態様は、

赤外線遮蔽材料微粒子を製造する方法であって、

Ti 含有化合物と錯化剤Aとを反応させて得られるTi 錯体、Nb 含有化合物と錯化剤Bとを反応させて得られるNb 錯体、および水を含み、還元性化合物を溶媒とした溶液を加熱することにより各錯体に対して加水分解を生じさせる加水分解工程と、

前記加水分解工程後、析出物である前記赤外線遮蔽材料微粒子を回収する回収工程と、を有し、

10

20

30

40

50

前記加水分解工程は、  
 前記加水分解を進行させることにより前記水溶液をゲル化させるゲル化工程と、  
 前記ゲル化工程によりゲル化された前記水溶液を、前記加水分解を進行させることによりゾル化させるゾル化工程と、  
 を有する、赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法である。

本発明の第2の態様は、第1の態様に記載の発明において、  
 前記Ti含有化合物はTiアルコキシドであり、前記Nb含有化合物はNbアルコキシドである。

本発明の第3の態様は、第1または第2の態様に記載の発明において、  
 前記錯化剤Aおよび前記錯化剤Bのうち少なくともいずれかはトリエタノールアミンである。 10

本発明の第4の態様は、第1～第3のいずれかの態様に記載の発明において、  
 前記溶媒はエチレングリコールであり、  
 前記エチレングリコールと前記水の体積比は、(エチレングリコール) : (水) = 95 : 5 ~ 50 : 50とする。

本発明の第5の態様は、第1～第4のいずれかの態様に記載の発明において、  
 前記加水分解工程前の前記溶液におけるTiとNbのモル比は、[Ti] : [Nb] = 90 : 10 ~ 60 : 40とする。

本発明の第6の態様は、  
 赤外線遮蔽材料微粒子分散液を製造する方法であって、 20

Ti含有化合物と錯化剤Aとを反応させて得られるTi錯体、Nb含有化合物と錯化剤Bとを反応させて得られるNb錯体、および水を含み、還元性化合物を溶媒とした溶液を加熱することにより各錯体に対して加水分解を生じさせる加水分解工程と、

前記加水分解工程後、析出物である前記赤外線遮蔽材料微粒子を回収する回収工程と、  
 回収された前記赤外線遮蔽材料微粒子を液体媒質に分散させる際に前記赤外線遮蔽材料微粒子を当該液体媒質内にて解砕する解砕処理工程と、  
 を有し、

前記加水分解工程は、  
 前記加水分解を進行させることにより前記溶液をゲル化させるゲル化工程と、  
 前記ゲル化工程によりゲル化された前記溶液を、前記加水分解を進行させることによりゾル化させるゾル化工程と、 30

を有し、  
 前記解砕処理工程における解砕処理時間を10時間未満とする、赤外線遮蔽材料微粒子分散液の製造方法である。

本発明の第7の態様は、  
 Tiの酸化物において、Tiの一部をNbで置換したアナターゼ型の結晶構造を有し、かつ、以下の条件のうち少なくとも1つの条件を満たす、赤外線遮蔽材料微粒子である。  
 (1) 当該微粒子の体積平均径をD90で除した値(Mv / D90)が0.60 ~ 1.00である。  
 (2) 当該微粒子のD10を体積平均径で除した値(D10 / Mv)が0.60 ~ 1.00 40

である。  
 (3) 当該微粒子のD10をD90で除した値(D10 / D90)が0.40 ~ 1.00である。

本発明の第8の態様は、第7の態様に記載の発明において、  
 前記赤外線遮蔽材料微粒子の結晶子径が9 nm ~ 15 nmである。  
 本発明の第9の態様は、第7または第8の態様に記載の発明において、  
 前記赤外線遮蔽材料微粒子の体積平均径が当該結晶子径の1.0倍 ~ 4.0倍である。  
 本発明の第10の態様は、第7～第9のいずれかの態様に記載の発明において、  
 a軸の格子定数の格子定数が3.79を超えた値であり、かつ、c軸の格子定数が9.51を超えた値である。 50

本発明の第 11 の態様は、第 7 ~ 第 10 のいずれかの態様に記載の赤外線遮蔽材料微粒子を乾燥して得られる、赤外線遮蔽材料微粒子粉末である。

本発明の第 12 の態様は、第 7 ~ 第 10 のいずれかの態様に記載の赤外線遮蔽材料微粒子が液体媒質中に分散している、赤外線遮蔽材料微粒子分散液である。

本発明の第 13 の態様は、第 7 ~ 第 10 のいずれかの態様に記載の赤外線遮蔽材料微粒子が固体媒質中に分散している、赤外線遮蔽材料微粒子分散体である。

本発明の第 14 の態様は、第 7 ~ 第 10 のいずれかの態様に記載の赤外線遮蔽材料微粒子を含有する被膜が基材表面に設けられている、被覆基材である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、Nb がドーピングされた酸化チタン微粒子であって、赤外線遮蔽材料としての機能を十分に発揮する赤外線遮蔽材料微粒子を製造する際に良好な作業性を実現可能な手法を提供し、さらには赤外線遮蔽性能を向上させた赤外線遮蔽材料微粒子およびその関連物を提供することを可能とする。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】本実施形態における赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】ゲル - ゴル法のメカニズムを説明するための概念図である。

【図 3】本実施例における赤外線遮蔽材料微粒子ゾルの外観を示す写真である（その 1）

。

【図 4】本実施例における赤外線遮蔽材料微粒子ゾルの外観を示す写真である（その 2）

。

【図 5】本実施例における TEM 観察の結果を示す写真である。

【図 6】本実施例における XRD 測定の結果を示すグラフである。

【図 7】本実施例における XRD 測定により得られた結果を示す表であり、Nb 比率、エチレングリコールの体積%、加水分解工程における温度、時間、格子定数および結晶子径の関係を示す表である。

【図 8】本実施例において、加水分解工程の時間を 24 h とし、解砕処理時間を 3 h とした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフおよび表である。

【図 9】本実施例において、加水分解工程の時間を 72 h とし、解砕処理時間を 3 h とした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフおよび表である。

【図 10】本実施例において、加水分解工程の時間を 24 h とし、解砕処理時間を 1 h とした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフ (a) および表 (b) である。

【図 11】本実施例において、試料をトルエンに分散させたときの透過スペクトルの結果を示すグラフである（その 1）。

【図 12】本実施例において、試料をトルエンに分散させたときの透過スペクトルの結果を示すグラフである（その 2）。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本実施形態においては、次の順序で説明を行う。

1. 赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法

1 - A) 準備工程

1 - B) 加水分解工程

1 - B - a) ゲル化工程

1 - B - b) ゴル化工程

10

20

30

40

50

1 - C) 回収工程

1 - D) その他

2. 赤外線遮蔽材料微粒子

3. 赤外線遮蔽材料微粒子に関連物

なお、本実施形態は、ゲル-ゾル法をベースとした手法である。そのため、以下の内容において特記の無い事項に対しては、ゲル-ゾル法に関する公知の技術（例えば特開2007-290887号公報や公知の論文など）を適宜用いても構わないし、Nb-TiO<sub>2</sub>に限らず赤外線遮蔽材料微粒子の製造の際に適宜必要な技術についても、公知の技術を適宜用いても構わない。

【0019】

10

< 1. 赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法 >

以下、本実施形態における赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法について説明する。図1は本実施形態における赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法を示すフローチャートである。

【0020】

1 - A) 準備工程

本工程においては、まず、Ti含有化合物と錯化剤Aとを反応させて得られるTi錯体、および、Nb含有化合物と錯化剤Bとを反応させて得られるNb錯体を準備する。

【0021】

なお、Ti含有化合物および錯化剤Aの具体的な化合物としては、Ti錯体を得られれば特に限定は無い。最終的にTi錯体が加水分解してTi水酸化物となるように、Ti含有化合物および錯化剤Aを選択すればよい。Nb含有化合物および錯化剤Bについても同様である。

20

【0022】

Ti含有化合物の具体例としては、Tiアルコキシドが挙げられる。Tiアルコキシドとしては、例えばチタンテトライソプロポキシド(TIPO)が挙げられるが、これに限定されない。それ以外にも、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン、テトラキスジエチルアミノチタン、ジ(イソプロポキシ)ビス(ジピバロイルメタナト)チタン等を用いることができる。チタンアルコキシドは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

同様に、Nb含有化合物の具体例としては、Nbアルコキシドが挙げられる。Nbアルコキシドとしては、例えばニオブエトキシドが挙げられるが、これに限定されない。それ以外にも、ペンタメトキシニオブ、ペンタエトキシニオブ、ペンタ-i-プロポキシニオブ、ペンタ-n-プロポキシニオブ、ペンタ-i-ブトキシニオブ、ペンタ-n-ブトキシニオブ、ペンタ-sec-ブトキシニオブ等を用いることができる。ニオブアルコキシドは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

錯化剤Aの具体例としては、トリエタノールアミン(TEOA)が挙げられる。それ以外にも、アミンとしては、トリエチレンジアミン(TMD)、N,N-ジメチルエチレンジアミン(DMED)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラアミン(TEETA)、トリス(2-アミノエチル)アミン(TAEA)などが挙げられる。アミノ酸としては、L-アスパラギン酸(AA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(EDTA)などが挙げられる。これらの化合物のうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

同様に、錯化剤Bの具体例としては、トリエタノールアミンが挙げられる。それ以外にも、上記に列挙したアミンやアミノ酸が挙げられる。

なお、後述の実施例が示すように、錯化剤Aおよび錯化剤Bのうち少なくともいずれかはトリエタノールアミンであるのが好ましく、両方ともトリエタノールアミンであるのが非常に好ましい。

50

## 【 0 0 2 4 】

## 1 - B ) 加水分解工程

本工程においては、Ti 錯体およびNb 錯体、水、そして溶媒を還元性化合物とした溶液を用意する。本発明の知見として述べたように、本実施形態においては、酸化物となる金属の錯体と、ドーブする金属の錯体とを準備することが特に重要である。これらの金属錯体を準備した後、当該溶液内で、各錯体に対して加水分解をもたらすソルボサーマル合成を行う。本明細書における「ソルボサーマル合成」とは、溶媒を水100%とするもの以外、すなわち水以外の溶媒が存在する状況で加熱を行い、加水分解を行うことを指す。好ましくは、水の体積%が50体積%未満、または、溶媒としての還元性化合物の体積%が50体積%以上とする。なお、ソルボサーマル合成の具体的な手法については、以下に特記の無い内容については、公知の手法を用いても構わない。また、以下に特記する本工程の条件はあくまで好ましい例であり、本発明の効果を奏する限り、以下の例以外の条件で本工程を行ってももちろん構わない。

10

## 【 0 0 2 5 】

まず、溶媒となる還元性化合物としては、最終的に得られるNb - TiO<sub>2</sub> に対して酸素欠損をもたらすことが可能なものならば、特に限定は無い。還元性化合物の一例としては、ポリオール、多価アルコール、または、その誘導体が挙げられる。具体的な化合物としては、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコールなどが挙げられる。これらの化合物を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

## 【 0 0 2 6 】

また、加水分解工程前の溶液におけるTi とNb のモル比は、[ Ti ] : [ Nb ] = 90 : 10 ~ 60 : 40 とするのが好ましい。別の言い方をすると、[ Nb ] / ( [ Ti ] + [ Nb ] ) を0.1以上0.4以下とするのが好ましい。0.1以上ならば、最終的に得られるNb - TiO<sub>2</sub> に対して赤外遮蔽性能を備えさせることが可能となる。上限値についてであるが、現在までの本発明者の調べによれば、Nb をTiO<sub>2</sub> にドーブする際に上記の値が0.4以下ならば赤外遮蔽性能を十分に備えさせつつも上記の各課題を解決可能であることを確認している。なお、赤外遮蔽性能を向上させるために、好ましくは0.2を超えかつ0.4以下とする。もちろん、当該範囲の上限値が更に大きくなっても構わない可能性は十分にある。

30

なお、以降「~」は所定の数値以上かつ所定の数値以下のことを表すものとする。

## 【 0 0 2 7 】

以上の内容を踏まえて、加水分解工程を行う。そして、本実施形態においては、加水分解工程中、加水分解を進行させることにより溶液をゲル化させるゲル化工程、そしてさらに加水分解を進行させて、ゲル化した溶液をゾル化させるゾル化工程を行う。

## 【 0 0 2 8 】

## 1 - B - a ) ゲル化工程

ここで、ゲル化工程において生じる反応機構について、推測を含むところもあるが、説明する。

40

## 【 0 0 2 9 】

このゲル - ゾル法と呼ばれる技術としては、例えば、本発明者が成した発明(特開2007 - 290887号公報)が挙げられる。ゲル - ゾル法とは、掻い摘んで言うと、金属酸化物微粒子を作製するための技術であって、ゲル混濁液を出発にして最終的には金属酸化物のゾル(コロイド)を得る方法である。そのメカニズムとしては、特開2007 - 290887号公報の[0017] ~ [0020]に記載のものが挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

本実施形態においてはTi 錯体とNb 錯体とを用いるが、まず、Nb - TiO<sub>2</sub> のベースとなるTi 錯体に着目して説明する。

## 【 0 0 3 1 】

50

Ti錯体を形成し、これを加水分解することで、得べき金属酸化物微粒子の生成に必要な物質(チタン化合物)を、当該錯体から徐々に放出することが可能となる。詳しく言うと、Ti錯体に対して加水分解を行うことにより、アモルファス(非晶質)の水酸化チタンが形成される。この非晶質水酸化チタンがゲル化の基となる。加水分解を続行することにより、非晶質水酸化チタン濃度が上昇し、各々の間で水素結合が形成されることで非晶質水酸化チタンがゲルとして析出する。一方、溶存する非晶質水酸化チタン濃度の上昇はアナターゼ相酸化チタンの核生成をもたらす。生じた核はゲルからチタン源(前駆体モノマー)の供給を受け、アナターゼ相からなる結晶構造を有する酸化チタンが得られる。

#### 【0032】

上述の通り、非晶質水酸化チタンによりゲル化が行われ、ゲル網が形成される。その様子を図2に示す。ゲル-ゾル法においては、非晶質水酸化チタンの濃度が高くなった部分から「非晶質水酸化チタン 前駆体モノマー 酸化チタン( $TiO_2$ )」という流れの反応が起き、当該部分から $TiO_2$ の結晶核が生じることになる。ただ、ゲル-ゾル法においては、ゲル網上、またはその網目であって非晶質水酸化チタンの濃度が高くなった部分において $TiO_2$ の結晶核が生じることになる。その場合、結晶核が生成して微粒子が成長するとしても、当該微粒子は、隣接するゲル網の網上または網目に同様に存在する微粒子とは、網目が邪魔することにより接触困難となり、各微粒子の成長過程を妨害する要因がほとんど存在しなくなる。つまり、非晶質水酸化チタンによるゲル状態を経るおかげで、溶液内のブラウン運動が抑制される。その結果、微粒子同士での衝突機会が著しく減少し、各微粒子が同様に成長することが可能となり、形状や大きさが均一な微粒子が得られ、ひいては極端に径が大きくなまたは小さな微粒子がほとんど存在しないという単分散ないしそれに近い微粒子が得られる。しかも、微粒子同士の凝集の発生も著しく抑制される。

#### 【0033】

また、このゲル網は、上記の役割に加え、 $TiO_2$ の原料を供給する供給源(いわばリザーバー)の役割も担う。図2に示すように、加水分解が進行すると、ゲル網を構成する非晶質水酸化チタンから、中間生成物である前駆体モノマーが形成される。この前駆体モノマーが $TiO_2$ の結晶核と接触することにより、 $TiO_2$ の微粒子が成長していく。

#### 【0034】

ここで、本実施形態においては、Ti錯体に加え、ドーブ対象となるNbの原料においても錯体を使用する、つまりNb錯体を使用する。詳しく言うと、ゲル-ゾル法における溶媒を還元性化合物とした状態で、

(1) 金属を錯化することにより加水分解の速度を抑えつつ、

(2) TiもNbも錯化することにより両者の加水分解の速度を近づける。

その上で、

(3) Ti錯体とNb錯体とを共存させた状態で加水分解を開始する。

という3つのステップを踏襲する。

上記の手法を採用することにより、以下の効果を奏する。

#### 【0035】

まず、加水分解工程(ゲル化工程)「非晶質水酸化チタン 前駆体モノマー  $TiO_2$ 」という流れ自体の速度を抑えることが可能になり、水の添加部近傍のみで不均一に加水分解が生じることがなくなり、得られる微粒子の粒径分布が広がるおそれもなくなる。しかも、加水分解工程自体の速度を抑えられるため、特許文献3のTiアルコキシドを用いる場合とは異なり、室温での作業が可能となる。具体的に言うと、加水分解工程前に、室温において、Ti錯体とNb錯体とを共存させた溶液を準備することが可能となる。そして、当該溶液を加熱することにより加水分解工程を開始、逆に当該溶液を冷却することにより加水分解工程を停止させることが可能となる。つまり、作業者の意図通りに加水分解工程を制御することが可能となる。その結果、Nb- $TiO_2$ を作製する際の作業性が著しく向上する。

#### 【0036】

また、TiとNbとを共に錯化したものを用いることにより、Tiの非晶質水酸化、前

駆体モノマー化、酸化物生成のタイミングに、Nbの非晶質水酸化、Nb前駆体モノマー化、酸化物生成のタイミングを近づけることが可能となる。それにより、例えばTiとNbの非晶質水酸化が同じタイミングで生じ、非晶質水酸化物にはTiとNbが混在した状態となる。その結果、最終的に得られる金属酸化物においては、元素またはイオンレベルで両金属を混合することが可能となる。しかも、本実施形態の手法を採用することにより、結晶内における元素レベルでの均一性（分散性）を獲得することができる。その上、原料の仕込み量におけるNb比率とNb-TiO<sub>2</sub>におけるNb比率を極めて近い値とすることが可能となる。その結果、Nbアルコキシドを過剰に用意する必要がなくなり、Nb-TiO<sub>2</sub>の生産効率を著しく向上させられる。

【0037】

以上の効果を奏しつつ、さらに加水分解を進行させて、ゲル化した溶液をゾル化させる。

【0038】

1-B-b)ゾル化工程

加水分解を進行させると、ゲルはゾル（コロイド）に相転移していくので反応の最終段階では、微粒子が成長し、全てゾルに変化する。そして、ゲル状混合物を加熱、冷却することによりゾル状混合物が得られ、遠心分離機等を用いた固液分離操作によりTiO<sub>2</sub>微粒子を得る。加水分解（ゲル化）を進行させた後に、ゲルはゾルに相転移していくため、この相転移のことをゾル化工程、ゲル化緩和工程、またはゾルへの相転移工程と呼んでも構わない。つまり、加水分解工程内においてゲル化工程の後でゾル化工程が行われる。

【0039】

上記のゲル化工程およびゾル化工程を採用すると、核生成を抑制しつつ、Nb-TiO<sub>2</sub>微粒子の成長を140～250という比較的高温で行うことが可能となる。そうすると、特許文献3のように80という比較的低温で酸化物微粒子の生成を行う場合とは異なり、結晶子径を大きくすることが可能となる。その結果、赤外線遮蔽材料としてNb-TiO<sub>2</sub>を使用する場合でも、比較的大きな結晶子径のNb-TiO<sub>2</sub>の微粒子が得られる。しかも、Nb錯体が高濃度（特許文献3に記載の20%を更に上回る値）であっても、アナターゼ相からなる結晶構造を有するNb-TiO<sub>2</sub>を安定して作製可能である。

その結果、Nb-TiO<sub>2</sub>の微粒子に対して赤外線遮蔽材料としての機能を発揮させることが可能となる。

【0040】

一方、本実施形態においては、加水分解の際の溶媒として還元性化合物を用いている。この還元性化合物により酸素欠損がもたらされ、キャリア密度が向上する。他方、上記のようにNbが高比率となる場合も、キャリア密度が向上する。つまり、本実施形態においては、酸素欠損がもたらす効果とNbの高比率化がもたらす効果が相乗する。キャリア密度が著しく増加すると、光の吸収波長の短波長化をもたらす。具体例を挙げて説明すると、後述の実施例の図11(b)に示すように、溶媒を水として作製したNb-TiO<sub>2</sub>の微粒子は、波長が2300nmを超えたあたりに光の吸収のピーク（透過率が低下する領域）を有する。ところが、還元性化合物であるエチレングリコールを溶媒として作製したNb-TiO<sub>2</sub>の微粒子は、光の吸収度合いを向上させながら、光の吸収のピークが短波長側にシフトしている。こうすることにより、可視光に該当する波長の光は透過させつつ、赤外線遮蔽性能をさらに向上させることが可能となる。

【0041】

さらに、本実施形態においては、比較的大きな結晶子径のNb-TiO<sub>2</sub>の微粒子が得られる一方、後述の実施例の図8～図10に示すように、得られるNb-TiO<sub>2</sub>の微粒子は、単分散ないしそれに近い状態となっている。つまり、Nb-TiO<sub>2</sub>の微粒子において径が極端に大きいもの（それに加えて、逆に極端に小さいもの）はほとんど含まれておらず、微粒子全体を見ても径がほぼ一定であり、いわゆる単分散ないしそれに近い状態となっている。その結果、Nb-TiO<sub>2</sub>の微粒子に対して光を通過させても、散乱光はほとんど生じない。

10

20

30

40

50

また、凝集度合いについても、結晶子径に対し、液体媒質中での体積平均径  $M_v$  はあまり大きくなっておらず、凝集度合いが極めて小さくなっている。

その結果、例えば窓ガラスに対して当該赤外線遮蔽材料を適用させた場合であっても、赤外線を遮蔽させつつ、可視光を透過させることが可能となる。

【0042】

上記の効果を追補する形であるが、上記の手法を採用すると、以下の効果も奏する。

【0043】

凝集を抑制するゲル網を構成する非晶質水酸化チタンは、元を正せば  $Ti$  錯体である。そのため、特許文献3のように  $Ti$  のアルコキッドをそのまま用いる場合に比べ、加水分解の速度を適度に抑えることが可能となる。その結果、非晶質水酸化チタンの濃度が、Lamerの原理で言うところの過飽和度（結晶核が生成するための物質の濃度）へと急激に到達することがない。しかも、温度や時間などの諸条件を適宜設定することにより、非晶質水酸化チタンの濃度が過飽和度を超えるタイミングや超える度合いを制御することが可能となり、微粒子成長中の新たな核生成を抑制することが可能となる。これは、核生成期と微粒子成長期を分離することが可能であることを意味する。この分離が可能となると、ごく初期に生成した結晶核からのみ微粒子が成長し、結果として凝集度合いを相当小さくした状態、かつ、極端に径が大きなまたは小さな微粒子がほとんど存在しないという単分散ないしそれに近い状態である  $Nb-TiO_2$  微粒子を生成することが可能となる。

【0044】

また、ゲル-ゾル法を採用すれば、金属酸化物微粒子を大量に合成できる。また、当該微粒子に形状異方性を導入でき、当該微粒子の結晶子径を制御できる。また、固相法に比較し低温焼結が可能となり、成長微粒子の凝集を抑制可能となる。

【0045】

なお、ゲル化工程およびゾル化工程を含めた加水分解工程を行うための温度条件としては  $140 \sim 250$  が好ましい。 $140$  以上なら、十分に加水分解を生じさせることが可能である。 $250$  以下ならば、ゲル状態を十分長く維持することが可能となる。

また、時間条件としては、十分に加水分解を生じさせること、および作業効率を鑑みると、 $3h \sim 72h$  で行うのが好ましい。

【0046】

なお、溶媒をエチレングリコールとした場合の、エチレングリコールと水の体積比の好ましい範囲は、（エチレングリコール）：（水）=  $95 : 5 \sim 50 : 50$  である。別の言い方をすると、 $[エチレングリコール] / ([エチレングリコール] + [水])$  を  $0.50$  以上  $0.95$  以下とするのが好ましい。 $0.50$  以上ならば、エチレングリコールによる酸素欠損効果を  $Nb-TiO_2$  に対して十分もたらすことが可能となり、 $Nb-TiO_2$  の赤外遮蔽性能を向上させることが可能となる。 $0.95$  以下ならば、ゲル化した溶液を安定してゾル化することが可能となる。

【0047】

また、 $Nb$  比率を  $40\%$  とする場合、後述の実施例に示すように、長時間過ぎず適度な時間の加熱分解工程を行うためには、溶媒に対する水の量を調整する必要がある。そのため、本実施形態においては、水と溶媒との体積比は、ゲル化工程においてゲル化した溶液を、加水分解を進行させることによりゾル化することが可能な値に設定する。例えば後述の実施例に示すように、加水分解工程前においてモル比を  $[Ti] : [Nb] = 70 : 30$  とする場合、エチレングリコールと水の体積比を（エチレングリコール）：（水）=  $90 : 10$  またはそれよりも水を多めに設定する。

【0048】

ただ、上記の各種の数値範囲に本実施形態は限定されるものではない。本実施形態においては、加水分解工程すなわちゲル化工程およびゾル化工程を行う。両工程を行うということはすなわち、加水分解工程前の原料の仕込みにおける  $Nb$  比率、還元性化合物と水との体積比、加水分解工程の温度条件および時間条件が適切に設定されていることを意味する。つまり本実施形態において上記の各条件は、加水分解を進行させることによりゲル化

10

20

30

40

50

およびゾル化をもたらすことが可能な値に設定されている。

【0049】

1 - C) 回収工程

本工程においては、加水分解工程後、以上のメカニズムによりゾルとして析出した赤外線遮蔽材料微粒子を回収する。回収手法としては、ゾルを回収する公知の手法を用いても構わない。例えば、遠心分離により赤外線遮蔽材料微粒子を回収しても構わない。また、適宜、回収した赤外線遮蔽材料微粒子に対して洗浄および乾燥処理を行っても構わない。

【0050】

1 - D) その他

赤外線遮蔽材料微粒子を製造する場合は、上記の回収工程までを行えばよい。その一方、当該微粒子を液体媒質に分散させた分散液を作製する場合、当該微粒子を当該液体媒質内にて解砕する解砕処理工程を行う。その場合、解砕処理時間を10時間未満とするのが好ましい。

本発明者の調べにより、赤外線遮蔽性能の基となるアナターゼ相は、機械による解砕処理などで破壊されやすいことが見出されている。その一方、本実施形態で得られる赤外線遮蔽材料微粒子は、凝集度合いが非常に小さい。そのため、赤外線遮蔽材料微粒子から赤外線遮蔽材料微粒子粉末を作製する場合でも、機械による解砕処理を行うまでもない状態、または、解砕処理を行うとしてもわずかな時間の処理で済む状態となっている。そのため、仮に赤外線遮蔽材料微粒子に対する解砕処理を行うとしても、その処理に要する時間を10時間未満とすることにより、赤外線遮蔽性能の基となるアナターゼ相の大部分を保持することが可能となる。

【0051】

また、加水分解工程（ゲル化工程）において、結晶核の生成のタイミングや結晶核から微粒子が成長するタイミングを制御するための化合物を溶液に添加しても構わない。この化合物としては、アンモニアまたはその化合物が挙げられる。また、加水分解工程（ゲル化工程）において、Nb - TiO<sub>2</sub> に対して酸素欠損をもたらす還元性化合物（例えばグリコール類）を溶液に添加しても構わない。

【0052】

< 2 . 赤外線遮蔽材料微粒子 >

本実施形態の赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法により製造された赤外線遮蔽材料微粒子自体にも大きな特徴がある。以下、詳述する。

【0053】

まず、本実施形態の赤外線遮蔽材料微粒子は、Tiの酸化物において、Tiの一部をNbで置換したアナターゼ型の結晶構造（アナターゼ相）を有する微粒子である。その上で、当該微粒子においてXRD測定により得られる結晶子径は9nm ~ 15nmである。

【0054】

また、凝集度合いの観点から見ると、当該微粒子を液体媒質（例えばトルエン）に分散させたときの体積平均径M<sub>v</sub>（分散粒子径）は当該結晶子径の1.0倍 ~ 4.0倍（好ましくは1.0倍 ~ 3.5倍）の範囲に留まる。また、後述の実施例が示すように、M<sub>v</sub>は40nm以下が好ましく、20nm ~ 40nmであるのがさらに好ましい。つまり、本実施形態の赤外線遮蔽材料微粒子は、XRD測定の際においても当該微粒子の凝集度合いが低い。なお、特許文献2のように分散液を乾燥後、加熱処理（特許文献2の実施例のように550 で焼成）した場合、このように低い凝集度合いは獲得できない。

【0055】

さらに、極端に大きなまたは小さな径の微粒子がほとんど存在しない（すなわち単分散ないしそれに近い状態）という観点から見ると、当該微粒子を液体媒質（例えばトルエン）に分散させたとき、M<sub>v</sub>/D<sub>90</sub>が0.60 ~ 1.00（好ましくは0.75 ~ 1.00、さらに好ましくは0.80 ~ 1.00）の範囲に留まる。このように、M<sub>v</sub>/D<sub>90</sub>が1に近い値となるということは、当該微粒子が、液体媒質に分散させたときに粒径が揃う微粒子であるのは当然として、元を正せば、液体媒質に分散させる前の段階でも粒径が

10

20

30

40

50

揃っている微粒子であることを意味する。なぜなら、微粒子の段階において粒径が揃っていなければ、液体媒質に分散させた場合に粒径が揃わないためである。そのため、当該微粒子においては、液体媒質に分散させない状態であっても  $Mv/D90$  が  $0.60 \sim 1.00$  の範囲に留まる。

後述の実施例でも説明するが、本実施例の赤外線遮蔽材料微粒子を液体媒質に分散させた場合、図8～図10に示すように、単分散の状態に極めて近い微粒子となる。 $Mv/D90$  が上記の範囲に存在する赤外線遮蔽材料微粒子は、各特許文献に記載の内容に照らしても、全く新しい構成である。また、上記の課題でも述べたように、本発明は「赤外線遮蔽」材料微粒子に関するものである。そのため、特許文献2や3のように導電性の観点のみでは、そもそも  $Mv/D90$  に着目する理由が存在しない。

10

#### 【0056】

$D10/Mv$  や  $D10/D90$  についても、 $Mv/D90$  と同様に規定することが可能である。すなわち、極端に大きなまたは小さな径の微粒子がほとんど存在しない（すなわち単分散ないしそれに近い状態）という観点から見ると、当該微粒子を液体媒質（例えばトルエン）に分散させたとき、 $D10/Mv$  が  $0.60 \sim 1.00$ （好ましくは  $0.65 \sim 1.00$ 、さらに好ましくは  $0.70 \sim 1.00$ 、特に好ましくは  $0.80 \sim 1.00$ ）の範囲に留まる。また、 $D10/D90$  は  $0.40 \sim 1.00$ （好ましくは  $0.45 \sim 1.00$ 、さらに好ましくは  $0.50 \sim 1.00$ 、特に好ましくは  $0.70 \sim 1.00$ ）の範囲に留まる。 $D10/Mv$  や  $D10/D90$  が1に近い値となるということは、当該微粒子が、液体媒質に分散させたときに粒径が揃う微粒子であるのは当然として、元を正せば、液体媒質に分散させる前の段階でも粒径が揃っている微粒子であることを意味する。

20

#### 【0057】

なお、 $9\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$  というナノレベルの微小な結晶子を考慮に入れなかったとしても、上記のような低い凝集度合い、および、単分散ないしそれに近い状態は、驚くべきものであることに変わりはない。そのため、本実施形態の赤外線遮蔽材料微粒子としては、ミクロンレベル（例えば  $0.1\ \mu\text{m} = 100\text{ nm}$  や  $0.2\ \mu\text{m} = 200\text{ nm}$ ）以下あるいは金属がドーピングされることによる機能を発揮しつつ  $9\text{ nm}$  よりも小さいサイズの結晶子径となる場合であったとしても「当該微粒子をトルエンに分散させたときの体積平均径  $Mv$  は当該結晶子径の  $1.0$  倍  $\sim 4.0$  倍の範囲とする」ことに技術的な意義が存在する。同様に、「 $Mv/D90$  は  $0.60 \sim 1.00$  の範囲とする」ことにも技術的な意義が存在する。 $D10/Mv$  や  $D10/D90$  に関する上記の規定についても同様である。また、上記の各規定を適宜組み合わせるのが好ましい。なお、条件次第では上記の各種の数値範囲が変動する可能性もあるが、その点については本発明者が鋭意検討中である。

30

#### 【0058】

また、 $\text{Nb-TiO}_2$  が赤外線遮蔽材料微粒子として機能を発揮するにはアナターゼ相を有する必要がある。アナターゼ相においては、 $\text{Ti}$  は  $\text{Ti}^{4+}$  イオン状態であり、 $\text{Nb}$  は  $\text{Nb}^{5+}$  イオン状態である。イオン半径の大きさにおける互いの関係としては、 $\text{Ti}^{4+} < \text{Nb}^{5+}$  である。そのため、 $\text{TiO}_2$  に  $\text{Nb}$  が多量にドーピングされた状態となるたびに、結晶構造において  $a$  軸および  $c$  軸の格子定数は増加する。言い方を変えると、 $\text{TiO}_2$  に  $\text{Nb}$  がドーピングされた場合であっても  $a$  軸および  $c$  軸の格子定数が測定されるということは、結晶構造が形成されていること、すなわち  $\text{TiO}_2$  に  $\text{Nb}$  が元素またはイオンレベルで良好にドーピングされていることを指す。そのため、 $\text{TiO}_2$  に  $\text{Nb}$  が良好にドーピングされていることを指し示すための規定としては「結晶構造において  $a$  軸の格子定数が  $3.79$ （ $\text{TiO}_2$  単体の場合の値）を超えた値であり、かつ、 $c$  軸の格子定数が  $9.51$ （ $\text{TiO}_2$  単体の場合の値）を超えた値である」となる。

40

#### 【0059】

< 3. 赤外線遮蔽材料微粒子の関連物 >

本実施形態の赤外線遮蔽材料微粒子から得られる関連物にも本発明の思想が適用されており、当該関連物にも大きな技術的特徴が存在する。

50

例えば、上記の赤外線遮蔽材料微粒子を乾燥して得られる赤外線遮蔽材料微粒子粉末も挙げられる。

また、上記の赤外線遮蔽材料微粒子が液体媒質中に分散している赤外線遮蔽材料微粒子分散液が挙げられる。当該分散液は、上記の解砕処理工程を行った上で作製してもよい。ここで挙げた液体媒質としては、赤外線遮蔽材料微粒子を分散可能なものならば特に制限はなく、公知のものを用いても構わない。

また、上記の赤外線遮蔽材料微粒子が固体媒質中に分散している赤外線遮蔽材料微粒子分散体も挙げられる。この固体媒質としては、赤外線遮蔽材料微粒子を分散可能なものならば特に制限はなく、公知のもの（ガラスや樹脂）を用いても構わない。

また、上記の赤外線遮蔽材料微粒子を含有する被膜が基材表面に設けられている被覆基材も挙げられる。この基材としては、当該皮膜を形成可能なものならば特に制限はなく、公知の基材（ガラス基体や樹脂基体（基板またはフィルム））を用いても構わない。

#### 【0060】

以上の結果、本実施形態ならば上記で挙げた効果を奏する。これらの効果をまとめると、NbがドーブされたTiO<sub>2</sub>微粒子であって、赤外線遮蔽材料としての機能を十分に発揮する赤外線遮蔽材料微粒子を製造する際に良好な作業性を実現可能な手法が提供可能となり、さらには赤外線遮蔽性能を向上させた赤外線遮蔽材料微粒子およびその関連物を提供可能となる。

#### 【0061】

なお、本実施形態においてはTiO<sub>2</sub>に対してNbをドーブする例について述べたが、Nbに加え、他の金属をドーブする場合にも本実施形態を適用可能である。例えば、Ti錯体、Nb錯体と同様に、他の金属の錯体を作製しておき、これらの錯体が共存した状態で加水分解を行えばよい。なお、当該他の金属は1種でなくともよく、2種の金属について各々錯体を作製しておいても構わない。なお、錯体化するまでの具体例（当該他の金属を含有する化合物（アルコキシド等）、錯化剤）については、上記で列挙したものの中から適宜選択しても構わない。こうすることにより、アナターゼ相を有し、かつTiO<sub>2</sub>に対してNbおよび他の金属をドーブした赤外線遮蔽材料を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下に、本発明の実施例を比較例とともに具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0063】

（赤外線遮蔽材料微粒子粉末の製造）

本実施例においては以下のものを用いた。

Ti含有化合物...チタントライソプロポキシド（TIPO）

錯化剤A...トリエタノールアミン（TEOA）

Nb含有化合物...ニオブエトキシド

錯化剤B...トリエタノールアミン（TEOA）

溶媒...エチレングリコール（EG）

#### 【0064】

まず、窒素雰囲気下において、TIPO（14.21g）とTEOA（14.92g）とを混合し、室温で一晩攪拌することで、Ti錯体を作製した。そして、エチレングリコール（以降、単にEGとも言う。）を加えて全量を100mLとすることにより、Tiの金属濃度が0.5MとなるTi錯体溶液を準備した。

同様に、窒素雰囲気下において、ニオブエトキシド（15.90g）とTEOA（14.92g）とを混合し、50℃で一晩攪拌することで、Nb錯体を作製した。そして、エチレングリコールを加えて全量を100mLとすることにより、Nbの金属濃度が0.5MとなるNb錯体溶液を準備した。

#### 【0065】

そして、Ti錯体溶液（4mL）とNb錯体溶液（1mL）およびエチレングリコール

10

20

30

40

50

(4 mL)とイオン交換水(1 mL)を混合し、TiとNbのモル比を[Ti] : [Nb] = 80 : 20、エチレングリコールと水の体積比を(EG) : (水) = 90 : 10とした溶液に対し、加水分解(ソルボサーマル合成)を行った。以降、(EG) : (水)はEGと水との体積比を表す。加水分解としては、具体的には、テフロン(登録商標)ライナー付きのオートクレーブを用い、220 で72時間加熱し続けた。こうして加水分解工程を行った後、析出した赤外線遮蔽材料微粒子を、遠心分離による固液分離により回収した。回収した当該微粒子に対し、エタノールやイオン交換水により複数回洗浄した。そして、60 で一晩乾燥させ、赤外線遮蔽材料微粒子粉末を得た。

なお、以降に述べる実施例の結果においては、特記が無い限り、上記の条件で作製した試料に関する結果である。

#### 【0066】

ちなみに、加水分解工程前の溶液におけるTiとNbのモル比を[Ti] : [Nb] = 90 : 10 ~ 60 : 40の間で10ごとに設定(90 : 10、80 : 20、...)して、同様の試験を行った。

#### 【0067】

また、エチレングリコールと水との体積比を(EG) : (水) = 100 : 0、99 : 1、95 : 5、90 : 10、85 : 15、80 : 20、50 : 50の各々に設定して、同様の試験を行った。

#### 【0068】

(測定)

まず、赤外線遮蔽材料微粒子の回収工程前の各溶液((EG) : (水) = 100 : 0 ~ 50 : 50)を目視観察した。

次に、当該粉末に対し、透過型電子顕微鏡(TEM, 日立ハイテクノロジーズ社製HF-2200)を用いて微粒子形状を観察した。

また、X線回折装置(PANalytical製X'Pert Pro MRD)を用いてXRD測定を行い、結晶構造および格子定数を評価した。

#### 【0069】

また、当該粉末と当量の不揮発成分を含有する酸性ポリエステル系分散剤の存在下で、Nb-TiO<sub>2</sub>の濃度を4wt%とし、当該粉末をトルエン中に分散させた。その際、当該微粒子に対する解砕処理としてペイントシェーカを用いた。その際、解砕処理時間を3hとした。そして、動的光散乱式粒径分布測定装置(日機装製UPA150)を用い、当該分散液に対して動的光散乱法による粒度分布測定を行い、微粒子の分散状態を評価した。

また、分光光度計(日立ハイテクノロジーズ製U-4000)を用い、当該分散液に対して透過スペクトル測定を行い、赤外吸収特性を評価した。

#### 【0070】

(結果)

まず、上記の試験結果全体を通して見たところ、反応温度が高い、かつ時間が長いほど、赤外線遮蔽材料微粒子を多量に得ることができた。ただ、Nb比率が高くなるほど、赤外線遮蔽材料微粒子の量が少なくなった。これは、Nbの存在により加水分解に伴う反応速度が遅くなっていることに起因するものと考えられる。また、EGの比率が高い場合でも、赤外線遮蔽材料微粒子の量が少なくなった。Nbと同様、EGの存在により加水分解に伴う反応スピードが遅くなっていることに起因するものと考えられる。

#### 【0071】

溶液の外観としては、当該微粒子(Nb-TiO<sub>2</sub>)の成長が進むにつれ、褐色のゲルから白色ないし青色のゾルへと変化した。また、Nbの金属濃度が高くなるほど、ゾルの青みが増していた。これは、赤色に起因する近赤外領域の波長の光が吸収されていることを示唆している。

#### 【0072】

ここで、EGの比率に応じた赤外線遮蔽材料微粒子ゾルの外観観察の結果を図3に示す

10

20

30

40

50

。図3の写真の上段は、加水分解工程の時間を24hとした場合の写真である。この場合、(EG):(水)=90:10またはそれよりもEGが少なければ、青いゾルとなり、正常に赤外線遮蔽材料微粒子が形成されていることがわかる。その一方、図3の写真の下段は、加水分解工程の時間を72hとした場合の写真であるが、この場合、正常に赤外線遮蔽材料微粒子を形成するためには(EG):(水)=95:5まで許容される。

#### 【0073】

次に、Nb比率に応じた赤外線遮蔽材料微粒子ゾルの外観観察の結果を図4に示す。図4の写真の上段は、(EG):(水)=95:5とした場合の写真である。この場合、加水分解工程前の溶液におけるTiとNbのモル比を[Ti]:[Nb]=80:20またはそれよりもNbを少なくすれば、青いゾルとなり、正常に赤外線遮蔽材料微粒子が形成されていることがわかる。その一方、図4の写真の下段は、(EG):(水)=90:10とした場合の写真であるが、この場合、正常に赤外線遮蔽材料微粒子を形成するためには、[Ti]:[Nb]=80:20~70:30とする必要がある。

10

#### 【0074】

次に、TEM観察の結果について述べる。図5に、加水分解工程前においてEGと水の体積比を(a)99:1、(b)95:5、(c)90:10、(d)85:15とした溶液に対して加水分解を行った後に得られた当該微粒子のTEM像を示す。(b)~(d)においては数10nmの微粒子が得られた。その一方(a)の場合だとそもそも微粒子が得られず、溶液は非晶質の状態だった。

#### 【0075】

20

次に、XRD測定の結果について述べる。図6に、当該微粒子のXRD回折パターンを示す。EGと水の体積比が(EG):(水)=95:5~85:15の場合、TiO<sub>2</sub>のアナターゼ相からなる結晶構造を有することが示された。また、準安定相であるアナターゼ相が選択的に形成され、アナターゼ相が単相として形成されていることも示された。

格子定数および結晶子径については、図7にその結果を示す。図7は、本実施例におけるXRD測定により得られた結果を示す表であり、Nb比率、エチレングリコールの体積%、加水分解工程における温度、時間、格子定数および結晶子径の関係を示す表である。図7を見ると、結晶構造においてa軸の格子定数が3.79(TiO<sub>2</sub>単体の場合の値)を超えた値であり、かつ、c軸の格子定数が9.51(TiO<sub>2</sub>単体の場合の値)を超えた値となっている。その結果、TiO<sub>2</sub>にNbが良好にドーピングされていることがわかった。

30

#### 【0076】

次に、動的光散乱法による粒度分布測定の結果について述べる。

図8は、加水分解工程の時間を24hとして解砕処理時間を3hとした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフ(a)および表(b)である。

図9は、加水分解工程の時間を72hとして解砕処理時間を3hとした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフ(a)および表(b)である。

図10は、加水分解工程の時間を24hかつ解砕処理時間を1hとした試料をトルエンに分散させたときの、動的光散乱法による粒径測定の結果を示すグラフ(a)および表(b)である。

40

なお、表においては上記のXRD測定で求めた結晶子径( )の値も記載している。

その結果、Mv/結晶子径は1.0倍~4.0倍の範囲に収まっていた。また、Mv/D90は0.60~1.00の範囲に収まっていた。さらに、D10/Mvが0.60~1.00の範囲に留まり、D10/D90は0.40~1.00の範囲に留まっていた。つまり、本来ならば大きい値となるはずのD90や小さい値となるはずのD10が、体積平均径Mvに対して極めて近い値を示しており、図8~図10の結果を加味すると、本実施例における微粒子は、凝集度合いが著しく小さく、かつ、単分散ないしそれに近い状態となっていることがわかった。

50

【 0 0 7 7 】

次に、当該分散液に対して透過スペクトル測定を行った結果について述べる。その結果を図 1 1 に示す。図 1 1 ( a ) は、 E G の比率に応じて透過スペクトルが変化する様子を示す。ただ、図 1 1 ( b ) においては、全ての試料に対し、透過率のピーク ( 最大値 ) を 7 0 % に設定してグラフを作成している。図 1 1 を見ると、 ( E G ) : ( 水 ) = 9 0 : 1 0 またはそれよりも E G が多くなると、酸素欠損の効果が顕著に発現し、赤外吸収性能が一気に向上する。

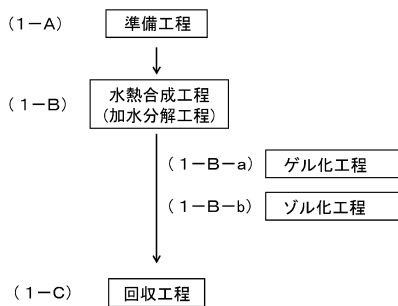
【 0 0 7 8 】

また、加水分解工程前の溶液における T i と N b のモル比、および、エチレングリコールと水の体積比を共に変化させた上で、上記の記載の手法で赤外線遮蔽微粒子材料粉末をトルエンに分散させた分散液に対し、透過スペクトル測定を行った結果について述べる。図 1 2 にその結果を示す。ただ、図 1 2 においては、全ての試料に対し、透過率のピーク ( 最大値 ) を 7 0 % に設定してグラフを作成している。

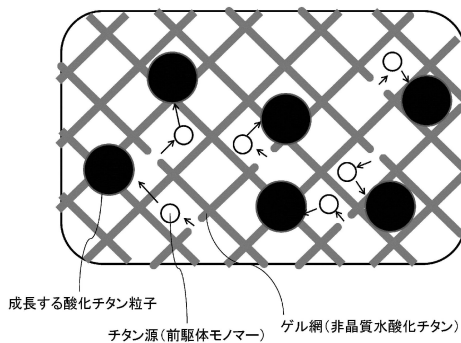
図 1 2 を見ると、加水分解工程前の溶液における T i と N b のモル比が [ T i ] : [ N b ] = 8 0 : 2 0 ~ 7 0 : 3 0、かつ、 E G と水の体積比が ( E G ) : ( 水 ) = 9 5 : 5 ~ 9 0 : 1 0 の場合、赤外遮蔽性能および可視光透過性能が著しく向上することがわかった。

10

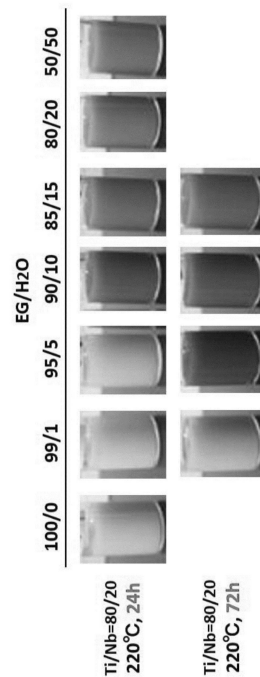
【 図 1 】



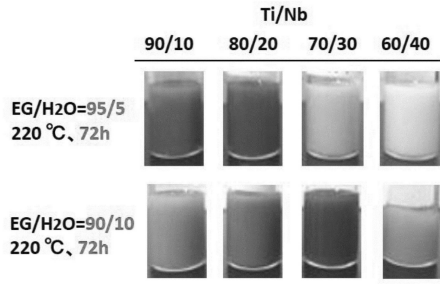
【 図 2 】



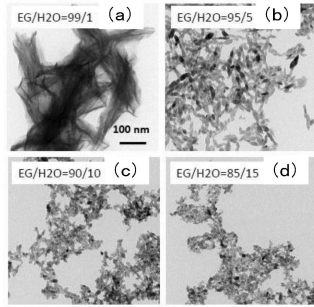
【 図 3 】



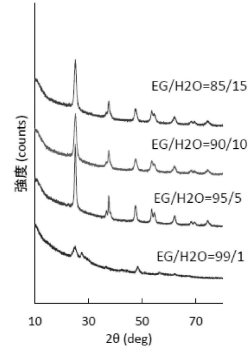
【 図 4 】



【 図 5 】



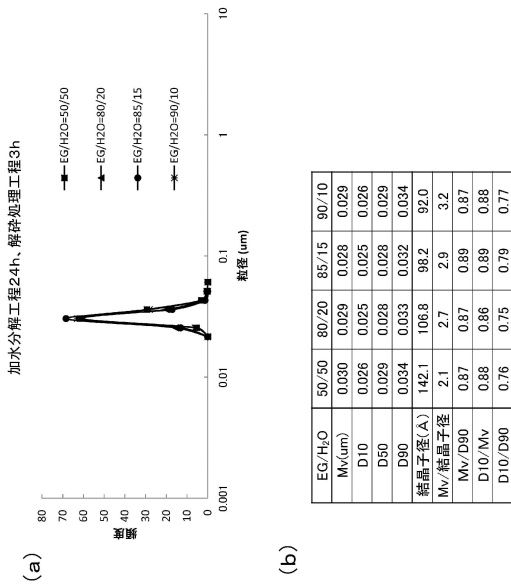
【 図 6 】



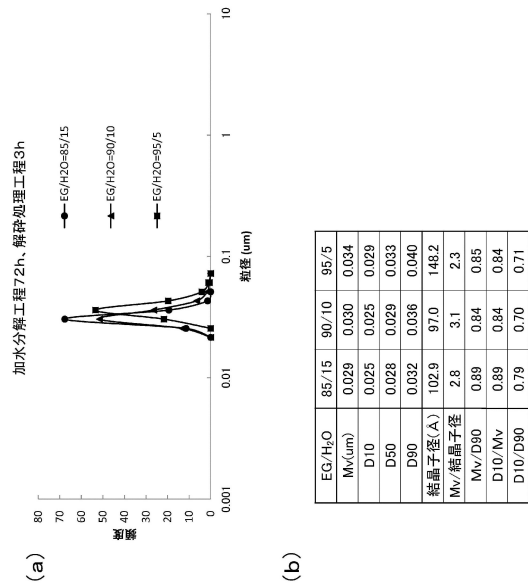
【 図 7 】

Ti/Nb at% (モル比)	EG/H <sub>2</sub> O Vol%	処理温度 °C	処理時間 h	格子定数(Å)		結晶子径 (Å)
				TiO <sub>2</sub> a軸	TiO <sub>2</sub> c軸	
80/20	90/10	220	24	3.820	9.571	92.0
80/20	85/15	220	24	3.822	9.572	98.2
80/20	80/20	220	24	3.821	9.569	106.8
80/20	50/50	220	24	3.822	9.560	142.1
80/20	95/5	220	72	3.821	9.563	148.2
80/20	90/10	220	72	3.822	9.571	97.0
80/20	85/15	220	72	3.822	9.571	102.9

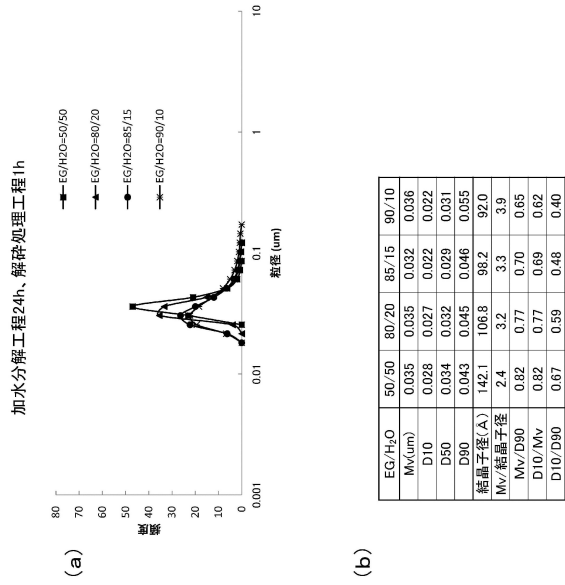
【 図 8 】



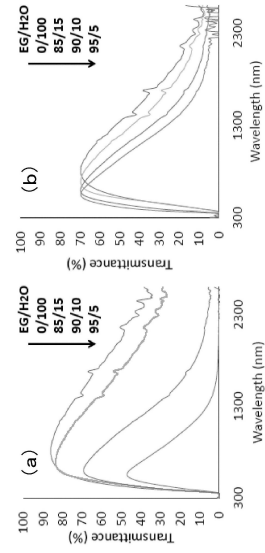
【 図 9 】



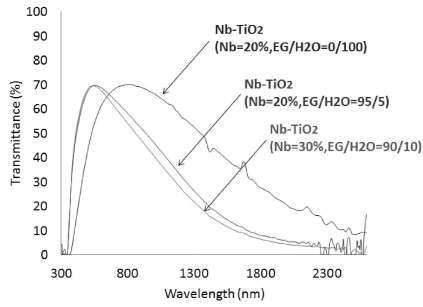
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 村松 淳司  
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 蟹江 澄志  
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2010-225468(JP,A)  
特表2005-509725(JP,A)  
特開2006-083029(JP,A)  
特開2007-176753(JP,A)  
特開2006-001774(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01G 33/00  
C09K 3/00

- (54)【発明の名称】赤外線遮蔽材料微粒子の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子分散液の製造方法、赤外線遮蔽材料微粒子、赤外線遮蔽材料微粒子粉末、赤外線遮蔽材料微粒子分散液、赤外線遮蔽材料微粒子分散体および被覆基材