(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-78946
(P2009-78946A)
(43)公開日　平成21年4月16日(2009.4.16)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C01G 23/00	(2006.01)	C01G 23/00	C	4G047

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2007-248831 (P2007-248831)
(22)出願日　平成19年9月26日 (2007.9.26)

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(74)代理人　100107733
弁理士　流　良広
(74)代理人　100115347
弁理士　松田　奈緒子
(72)発明者　多田隈　芳夫
神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地
富士フイルム株式会社内

Ｆターム(参考)　4G047 CA05　CA08　CB06　CB09　CC03
CD03

(54)【発明の名称】コアーシェル型金属酸化物粒子及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】高屈折率かつ光触媒活性の低いコアーシェル型金属酸化物粒子、及びコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法の提供。
【解決手段】光強度が０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上の光を照射しながら、コア粒子の表面に金属酸化物からなるシェルを被覆するシェル形成工程を含むことを特徴とするコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法である。該照射する光の波長が２００ｎｍ～４００ｎｍである態様、該コア粒子が光触媒活性を有する金属酸化物粒子である態様、該コア粒子が、チタン及びスズを含む複合金属酸化物粒子である態様、などが好ましい。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
光強度が０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上の光を照射しながら、コア粒子の表面に金属酸化物からなるシェルを被覆するシェル形成工程を含むことを特徴とするコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項２】
照射する光の波長が２００ｎｍ～４００ｎｍである請求項１に記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項３】
コア粒子が、光触媒活性を有する金属酸化物粒子である請求項１から２のいずれかに記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項４】
コア粒子が、チタン及びスズを含む複合金属酸化物粒子である請求項１から３のいずれかに記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項５】
コア粒子におけるスズの含有量が、コア粒子中のチタンに対し１原子％～５０原子％である請求項４に記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項６】
コア粒子がルチル型チタン及びスズを含む複合金属酸化物粒子であり、シェルが酸化ジルコニウムである請求項１から５のいずれかに記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法。
【請求項７】
請求項１から６のいずれかに記載のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法により製造されたことを特徴とするコアーシェル型金属酸化物粒子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高屈折率かつ光触媒活性の低いコアーシェル型金属酸化物粒子及びコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
最近のプラスチックレンズの高屈折率化に対応して、有機－無機ハイブリッド材料の研究が盛んに行われている。この有機－無機ハイブリッド材料においては、母体である有機材料の高屈折率化が必須であることは言うまでもないが、屈折率の高い無機材料の導入も必要である。このような無機材料としては、一般的には、透明性、屈折率の高さから金属酸化物が挙げられる。
しかし、前記金属酸化物には、電子準位、結晶性、粒子サイズ等に依存した光触媒活性が多かれ少なかれ存在する。例えば酸化チタンは光触媒活性が高いことで知られており、他の金属酸化物との複合金属酸化物粒子とした場合でも母体の有機材料中に分散すると、光照射で生成した正孔により粒子周囲の有機物が分解乃至変性してしまい黄変、ヘイズの増加、脆性劣化等の重大な問題が発生する。
【０００３】
前記酸化チタンには幾つかの結晶構造が存在し、その中でもルチル構造は屈折率が最も高い構造として知られている。高屈折率で光触媒活性の低い粒子の設計としては、コア粒子としてルチル型酸化チタンを用い、該コア粒子表面を光触媒活性の低い金属酸化物でシェル付けすることが開示されている（非特許文献１参照）。
【０００４】
また、酸化チタン粒子表面を光触媒活性の低い他の金属酸化物で被覆するものとしては、例えば特許文献１では、平均粒子径１ｎｍ～２０ｎｍの酸化チタン粒子にオキシ塩化ジルコニウム水溶液を添加して１００℃で加熱させることにより、酸化チタン粒子表面にア

モルファス酸化ジルコニウムで被覆する製造方法が提案されている。しかし、この提案の製造方法では酸化チタン粒子表面を均一に完全に覆うことが難しく未被覆部分が生じてしまう。これを防ぐため、酸化ジルコニウムの添加量を増やすと、低屈折率である酸化ジルコニウムの割合が多くなり粒子全体としての屈折率が低下し、酸化チタンを用いた効果が無くなってしまうという問題がある。

【０００５】

また、特許文献２では、表面を酸化物で処理された酸化チタンと有機金属化合物を混合することにより、表面処理の不完全な部分を有機金属化合物で補修する方法が提案されている。この提案では、酸化チタン粒子表面に施された金属酸化物による被覆が不完全な部分を有機金属化合物で覆うことを目論んでいる。しかし、この提案の方法では、有機金属化合物が選択的に未被覆部分を被覆する原動力が無い。そのため、未被覆部分だけではなく金属酸化物で被覆された部分をも修飾してしまう可能性がある。また、金属酸化物よりも金属有機化合物の方が、一般的に屈折率が低く、光触媒活性を低減するために屈折率を低下させてしまうという問題がある。

【０００６】

したがって、先行技術文献に記載の方法では、複合金属酸化物粒子の表面を金属酸化物により完全に覆うことが難しく、未被覆部分に複合金属酸化物の材料に依存した光触媒活性が残りこれを有機マトリックス中に分散して光を照射すると、光触媒効果による着色や種々の劣化が生じてしまうという問題があり、その速やかな解決が望まれているのが現状である。

【０００７】

【非特許文献１】清野学、「酸化チタン－物性と応用技術」、技報堂出版株式会社、１９９１年６月、ｐ．２９－３３

【特許文献１】特開２００４－１８３１１号公報

【特許文献２】特開２００７－８４３７４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、光触媒活性が事実上問題無い程度に極端に低く、屈折率が高いコア－シェル型金属酸化物粒子、及びコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法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】

【０００９】

前記課題を解決するため本発明者が、光触媒活性を十分に制御した屈折率の高い複合金属酸化物粒子を提供するために鋭意検討を重ねた結果、光触媒活性を有する金属酸化物コア粒子の表面を光触媒活性の低い金属酸化物でシェル付けをする際に、光を照射することでシェルにピンホールのないコア－シェル型金属酸化物粒子が得られることを知見した。コア粒子の表面をシェル付けする場合、粒子の形状、粒子表面の面指数の違い、合成反応場の不均一性等によりシェル厚を均一に揃えることは非常に困難であり、場所によってはシェル付けが行われておらずコア粒子の表面が露出していることがある。この部分は光触媒の活性点としては非常に強く、光触媒活性を抑制するためにシェル付けしたにもかかわらずより光触媒活性を高めてしまうおそれがある。このようなコア粒子表面が露出している部分を完全に無くそうとすると、シェル材料を多量に投入しなければならない。このことは、例えば高屈折率粒子を得ることが目的の場合には、一般にシェルを構成する材料の屈折率の方がコアより低いためコア－シェル粒子としての屈折率は低下してしまう。そこで、本発明においては、シェル形成時に光強度が０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上の光を照射することにより、シェル形成の途中段階で生じた未被覆部分の触媒活性を飛躍的に向上させて、シェルでコア粒子表面を均一かつ満遍なく被覆することができ、高屈折率を維持しつつ光触媒活性を十分低く制御できることを知見した。

【００１０】
本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、
＜１＞　光強度が０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上の光を照射しながら、コア粒子の表面に金属酸化物からなるシェルを被覆するシェル形成工程を含むことを特徴とするコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜２＞　照射する光の波長が２００ｎｍ～４００ｎｍである前記＜１＞に記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜３＞　コア粒子が、光触媒活性を有する金属酸化物粒子である前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜４＞　コア粒子が、チタン及びスズを含む複合金属酸化物粒子である前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜５＞　コア粒子におけるスズの含有量が、コア粒子中のチタンに対し１原子％～５０原子％である前記＜４＞に記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜６＞　コア粒子がルチル型チタン及びスズを含む複合金属酸化物粒子であり、シェルが酸化ジルコニウムである前記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法である。
＜７＞　前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法により製造されたことを特徴とするコア－シェル型金属酸化物粒子である。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によると、従来における問題を解決することができ、高屈折率かつ光触媒活性の低いコア－シェル型金属酸化物粒子及びコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
（コア－シェル型金属酸化物粒子及びその製造方法）
本発明のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法は、少なくともシェル形成工程を含み、好ましくはコア形成工程を含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。
本発明のコア－シェル型金属酸化物粒子は、本発明のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法により製造される。
以下、本発明のコア－シェル型金属酸化物粒子の製造方法の説明を通じて、本発明のコア－シェル型金属酸化物粒子の詳細についても明らかにする。
【００１３】
＜コア粒子形成工程＞
前記コア形成工程は、光触媒活性を有する金属酸化物からなるコア粒子を形成する工程であり、具体的には、酸の存在下、必要に応じてカルボン酸化合物を添加し、コア金属酸化物前駆体を加熱処理してコア金属酸化物分散物を作製する工程である。
【００１４】
前記コア粒子としては、光触媒活性を有する金属酸化物粒子が好ましく、チタン及びスズを含む複合金属酸化物からなることがより好ましい。
前記コア粒子におけるスズの含有量は、コア粒子中のチタンに対して１原子％～５０原子％であることが好ましく、５原子％～２５原子％がより好ましい。前記含有量が、１原子％未満であると、屈折率が高い結晶構造をとらないことがあり、５０原子％を超えると、チタンとスズの複合酸化物粒子以外に酸化スズ単独粒子が生成されることがある。
前記コア粒子がルチル型チタンとスズを含む複合酸化物粒子であり、シェルが酸化ジルコニウムであることが、コア－シェル型金属酸化物として高屈折率と低光触媒活性を両立できる点から好ましい。
前記コア粒子が酸化チタンを含む場合には、該酸化チタンは結晶性であることが好ましい。

ここで、前記酸化チタン粒子が結晶性であることを確認する一般的な手法としては、例えばＸ線回折法があり、リガク株式会社製のＲＩＮＴ１５００（線源：銅Ｋα、波長１．５４１８Å）を用いて、該当する単結晶のピークとの整合性から確認することができる。

【００１５】

－コア金属酸化物前駆体－

前記コア金属酸化物前駆体としては、例えば有機金属化合物、金属塩、及び金属水酸化物のいずれかを含有することが好ましい。

前記コア金属酸化物前駆体の状態としては固体であっても、液体であってもよいが、水に溶解し水溶液として扱えるものが好ましい。

前記金属塩の金属成分としては、対応する金属酸化物の金属成分が該当する。

前記金属塩としては、例えば、所望の金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩などが挙げられる。前記有機酸塩としては、例えば酢酸塩、プロピオン酸塩ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩などが挙げられる。

前記金属水酸化物としては、例えば、四塩化チタン水溶液をアルカリ溶液で中和した非晶質水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、チタンとジルコニウムの複合水酸化物などを用いることもできる。

【００１６】

前記有機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド化合物、金属のアセチルアセトネート化合物などが挙げられる。

前記金属アルコキシド化合物としては、テトラアルコキシチタニウム、アルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

前記テトラアルコキシチタニウムとしては、例えばテトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラプロポキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム、テトライソブトキシチタニウム、テトラキス（２－メチルプロポキシ）チタニウム、テトラキスペントキシチタニウム、テトラキス（２－エチルブトキシ）チタニウム、テトラキス（オクトキシ）チタニウム、テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタニウムなどが挙げられる。テトラアルコキシチタニウムに含まれるアルコキシル基の炭素数が大き過ぎると、加水分解が不十分となることがあり、アルコキシル基の炭素数が小さ過ぎると、反応性が高くなって反応制御が難しくなることがあるため、テトラプロポキシチタニウム及びテトライソプロポキシチタニウムが特に好ましい。

前記アルコキシジルコニウムとしては、例えばメトキシジルコニウム、エトキシジルコニウム、プロポキシジルコニウム、ブトキシジルコニウム、イソブトキシジルコニウム、キス(２－メチルプロポキシ)ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、ブトキシジルコニウムが特に好ましい。

チタン、ジルコニウム以外の金属アルコキシド化合物としては、金属がハフニウム、アルミニウム、ケイ素、バリウム、錫、マグネシウム、カルシウム、鉄、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、インジューム、モリブデン、ニオブ、鉛、アンチモン、ストロンチウム、タングステン、イットリアなどが好ましい。それら金属のアルコキシドは必要により、カリウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシドなどの金属アルコキシドと所望の金属を作用させて生成させることができる。

【００１７】

前記金属塩としては、例えば、所望の金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩などが挙げられる。該有機酸塩としては、例えば酢酸塩、プロピオン酸塩ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩などが挙げられる。

前記金属水酸化物としては、例えば、四塩化チタン水溶液をアルカリ溶液で中和した非晶質水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、チタンとジルコニウムの複合水酸化物などを用いることもできる。

【００１８】

－酸－

前記酸としては、例えば硝酸、過塩素酸、塩酸、硫酸、ＨＢｒ水、ＨＩ水、HPF_6、

$HClO_3$、HIO_4などが挙げられる。

前記酸の前記コア粒子分散物における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、金属１ｍｏｌ当り０．１ｍｏｌ～１ｍｏｌが好ましく、０．２ｍｏｌ～０．９ｍｏｌがより好ましい。

【００１９】

－カルボン酸化合物－

前記カルボン酸化合物としては、カルボン酸、カルボン酸の塩、及びカルボン酸無水物から選択される少なくとも１種が用いられる。

【００２０】

－－カルボン酸－－

前記カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸；アクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸；乳酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記カルボン酸の前記コア粒子における含有量は、生成するコア粒子の種類やサイズにより異なり一概には規定できないが、金属１ｍｏｌ当り０．１５ｍｏｌ～３ｍｏｌが好ましい。

【００２１】

－－カルボン酸の塩－－

前記カルボン酸の塩も解離することによって、実質上対応するカルボン酸を用いた場合と同じ効果が認められる。

前記カルボン酸の塩におけるカルボン酸としては、前記カルボン酸と同じものが挙げられる。

前記カルボン酸の塩における塩としては、例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、NH_4、$NH_3CH_2CH_2OH$、$NH_2(CH_2CH_2OH)_2$、$NH(CH_2CH_2OH)_3$などが挙げられる。

前記カルボン酸の塩の前記コア粒子における含有量は、生成するコア粒子の種類やサイズにより異なり一概には規定できないが、金属１ｍｏｌ当り０．１５ｍｏｌ～３ｍｏｌが好ましい。

【００２２】

－－カルボン酸無水物－－

前記カルボン酸無水物は、カルボン酸２分子が水１分子を失って縮合したカルボン酸無水物も水溶液中においては対応するカルボン酸と同じ効果が得られる。

前記カルボン酸無水物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記カルボン酸無水物の前記コア粒子における含有量は、生成するコア粒子の種類やサイズにより異なり一概には規定できないが、金属１ｍｏｌ当り０．０７５ｍｏｌ～１．５ｍｏｌが好ましい。

【００２３】

－分散溶媒－

前記分散溶媒としては、水が用いられ、必要に応じて水以外の溶媒を添加することができる。前記水以外の溶媒としては、水と相溶性があるものが好ましく、例えばアルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、エステル類などが挙げられる。

前記アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどが挙げられる。

前記ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。
前記エーテル類としては、例えばジオキサン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。
【００２４】
－加熱処理－
前記加熱処理としては、ウォーターバスなどを用いて、４０℃～９５℃で５分間～２４０分間行うのが好ましい。
【００２５】
具体的には、室温で有機金属化合物溶液と、アルコールを混合し、１０分間攪拌する。その後、酸を添加し、３０分間攪拌した後水を添加し、加熱処理することにより、金属酸化物粒子分散物を作製することができる。加熱処理前もしくは加熱処理後にカルボン酸化合物を加えてもよい。コア粒子が複数の金属から構成されている場合は、全構成金属の有機金属化合物を十分に混合した後にアルコールを混合し、１０分間攪拌する。その後、酸を添加し、３０分間攪拌した後、水を添加し、加熱処理することにより作製することができる。
【００２６】
得られた核となるコア粒子の粒子サイズは、０．５ｎｍ～５ｎｍであることが好ましい。前記粒子サイズが５ｎｍを超えると、コアとなる金属酸化物粒子としての酸化チタンの触媒活性が低下し、シェル形成の効率が低下することがある。
前記コア粒子の粒子サイズは、例えば得られた分散物をカーボン蒸着した銅メッシュ（マイクログリッド）上に滴下し、乾燥させ、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察し、そのＴＥＭ像を写真ネガに焼き付けを行った。視野を変えてトータル３００個の粒子写真を得た。カール　ツァイス株式会社　ＫＳ３００システムを用いて、これらの写真ネガの画像を取り込み、各粒子の円相当径を画像処理により求めることができる。
【００２７】
＜シェル形成工程＞
前記シェル形成工程は、光強度が０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上の光を照射しながら、コア粒子の表面に金属酸化物を被覆してシェルを形成する工程である。
【００２８】
照射する光の波長は、２００ｎｍ～４００ｎｍが好ましく、２５０ｎｍ～３８０ｎｍがより好ましい。
照射する光の強度は、０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であり、０．５ｍＷ／ｃｍ^2～５ｍＷ／ｃｍ^{2}がより好ましい。なお、照射する光の強度は反応容器中に静置した反応液の液面位置で、例えば紫外線光量計（オーク製作所製、ＵＶ-ＳＤ３５）により測定した測定値である。
照射時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３０分間～５時間が好ましい。
具体的には、コア粒子分散物に、室温でシェル金属酸化物前駆体含有水溶液を混合して、光の照射強度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}で波長が３６５ｎｍの光を反応容器の上部から照射しながら８０℃で２時間加熱処理して、コア粒子の表面に金属酸化物からなるシェルを形成することができる。
【００２９】
前記シェルの形成は、前記コア粒子形成工程で得られたコア粒子にシェル金属酸化物前駆体を混合し、光を照射しながら、加熱処理してシェル金属酸化物を形成する。
前記コア粒子分散物を作製後、該分散物にシェル金属酸化物前駆体を直接混合しても、水、有機溶媒に一旦前駆体を溶解させた後、コア粒子分散物に混合してもよい。その後、光を照射しながら、加熱処理をすることによりコア粒子を核としてシェル金属酸化物が成長する。
【００３０】
前記シェル金属酸化物前駆体としては、例えば有機金属化合物、金属塩、及び金属水酸化物のいずれかが用いられる。前記シェル金属酸化物前駆体の状態としては固体であって

も、液体であってもよいが、水に溶解し水溶液として扱えるものが好ましい。
前記シェル金属酸化物前駆体を構成する金属としては、ジルコニウム、ハフニウム、シリコン、アルミニウム、及びこれらの組み合わせのいずれかが好ましい。これらの中でも、ジルコニウムが特に好ましい。
【００３１】
－金属塩－
前記金属塩の金属成分としては、対応する金属酸化物の金属成分が該当する。
前記金属塩としては、例えば、所望の金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩などが挙げられる。前記有機酸塩としては、例えば酢酸塩、プロピオン酸塩ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、などが挙げられる。
【００３２】
－金属水酸化物－
前記金属水酸化物としては、例えば水酸化ジルコニウム、チタンとジルコニウムの複合水酸化物などを用いることもできる。
【００３３】
－有機金属化合物－
前記有機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシ化合物、金属のアセチルアセトネート化合物などが挙げられる。
前記金属アルコキシ化合物としては、例えば、アルコキシジルコニウムなどが挙げられる。
前記アルコキシジルコニウムとしては、例えばメトキシジルコニウム、エトキシジルコニウム、プロポキシジルコニウム、ブトキシジルコニウム、イソブトキシジルコニウム、キス(２－メチルプロポキシ)ジルコニウム、などが挙げられる。これらの中でも、ブトキシジルコニウムが特に好ましい。
チタン、ジルコニウム以外の金属アルコキシド化合物としては、金属がハフニウム、アルミニウム、ケイ素、バリウム、錫、マグネシウム、カルシウム、鉄、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、インジューム、モリブデン、ニオブ、鉛、アンチモン、ストロンチウム、タングステン、イットリアなどが好ましい。それら金属のアルコキシドは必要により、カリウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシドなどの金属アルコキシドと所望の金属を作用させて生成させることができる。
【００３４】
＜加熱処理＞
前記加熱処理としては、ウォーターバスなどを用いて、４０℃～９５℃で５分間～２４０分間行うのが好ましい。
【００３５】
＜その他の工程＞
前記洗浄方法としては、余分なイオンを除去することができれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができ、例えば限外濾過膜法、濾過分離法、遠心分離濾過法、イオン交換樹脂法などが挙げられる。
【００３６】
本発明のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法により製造されたコアーシェル型金属酸化物粒子の平均粒径は、１ｎｍ～２０ｎｍが好ましく、３ｎｍ～１０ｎｍがより好ましい。前記平均粒径が２０ｎｍを超えると、レイリー散乱が大きいためにヘイズの原因となり応用が制限されてしまうことがある。
ここで、前記コアーシェル型金属酸化物粒子の平均粒径は、例えばＮＩＫＫＩＳＯ社製のマイクロトラック(Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ)粒度分布測定装置を用いて、コアーシェル型金属酸化物粒子の４質量％水溶液をそのまま測定することにより求めることができる。あるいは分散物をカーボン蒸着した銅メッシュ（マイクログリッド）上に滴下し、乾燥させたものを透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察することで粒子サイズを得ることができる。具体的には、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による観察像を写真ネガに露光する、デジタル画

像として取り込むなどを行った後、充分粒径を観察できる大きさのプリントを作成する。このプリントから粒子径を得ることができる。透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像は二次元画像なので、特に不定形の粒子の場合は、正確な粒子径を求めることが困難であるが、二次元画像として得られる３００個以上の粒子の投影面積に等しい円の直径（円相当径）を粒子サイズとして測定できる。

【００３７】

＜用途＞

本発明のコアーシェル型金属酸化物粒子は、バインダー成分（樹脂成分）などを加えて成膜用組成物（塗料組成物）とし、これを基材に塗布して粒子分散膜を形成したり、あるいは、同様にバインダー成分（樹脂成分）などに含有させて成形用樹脂組成物などとすることができる。また、濃縮乾固や遠心分離で溶媒を除去した後、加熱や乾燥をして粒子粉体として取り扱うこともできる。

【００３８】

前記バインダー成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコーンアルコキシド系バインダー、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂など、熱可塑性又は熱硬化性（熱硬化性、紫外線硬化性、電子線硬化性、湿気硬化性、これらの併用等も含む）の各種合成樹脂や天然樹脂等の有機系バインダーなどが挙げられる。前記合成樹脂としては、例えば、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、フッ素樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、液状ポリブタジエン、クマロン樹脂などが挙げられる。前記天然樹脂としては、例えばセラック、ロジン（松脂）、エステルガム、硬化ロジン、脱色セラック、白セラックなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３９】

前記コアーシェル型金属酸化物粒子を樹脂組成物中に分散させる際には、必要に応じて、例えば分散剤、油性成分、界面活性剤、顔料、防腐剤、アルコール、水、増粘剤、保湿剤と配合し、希薄溶液、タブレット状、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状などの各種の形態で用いることができる。前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えばリン酸基を有する化合物、リン酸基を有するポリマー、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などが挙げられる。

【００４０】

本発明のコアーシェル型金属酸化物粒子は、光触媒活性が低く、優れた分散安定性を有し、可視域や特定波長域において極めて透明性が高いため、光学フィルタ、塗料、繊維、化粧品、レンズなどに好適に使用することができる。

【実施例】

【００４１】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【００４２】

（実施例１）

室温（２６℃）で、水２００ｍＬに３５質量％の塩酸を１５ｍＬ添加し攪拌した。これに塩化スズ（ＩＶ）五水和物２．１５ｇを添加してよく攪拌した。次いで、チタンテトライソプロポキシド１４ｍＬとメタノール５０ｍＬを混合した溶液を添加し、２０分間攪拌した。これを８０℃のウォーターバスに反応容器ごと入れて１０分間加熱し、カルボン酸化合物としての酢酸を１０ｍＬ添加して合成を終了し、コア粒子としてのチタンースズ複合酸化粒子分散物を作製した。

得られたコア粒子をＸ線回折装置（リガク社製、ＲＩＮＴ２０００）で測定したところ、酸化チタンはルチル型であることが分かった。

得られたチタン－スズ複合酸化粒子について、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ；日本電子株式会社製、ＪＥＭ－１２００ＥＸ　ＩＩ）を用いて観察したところ、平均粒径は４ｎｍであった。

【００４３】

次に、チタン－スズ複合酸化粒子（コア粒子）分散物に、室温（２６℃）で水５０ｍＬに塩化酸化ジルコニウム（ＩＶ）８水和物を８ｇ溶かした溶液を混合して、紫外光源ランプ（ＵＶＰ社製、ＭＯＤＥＬ　ＵＶＬＭＳ－３８）により、照射する光強度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}で波長が３６５ｎｍの光を反応容器の上部から照射しながら８０℃で２時間加熱処理して、コア粒子の表面に酸化ジルコニウムからなるシェルを形成した。以上により、コア－シェル型金属酸化物粒子を作製した。なお、光強度は反応容器中に静置した反応液の液面位置で、紫外線光量計（オーク製作所製、ＵＶ-ＳＤ３５）を用いて測定した。

得られたコア－シェル型金属酸化物粒子の平均粒径は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ；日本電子株式会社製、ＪＥＭ－１２００ＥＸ　ＩＩ）による観察の範囲内ではコア粒子とほとんど差が見られなかった。

【００４４】

（実施例２）

実施例１において、コア粒子形成時に塩化スズ（ＩＶ）五水和物を添加しなかった以外は、実施例１と同様にして、酸化ジルコニウムを被覆した酸化チタン粒子を作製した。

【００４５】

（実施例３）

実施例１において、コア粒子形成時に塩化スズ（ＩＶ）五水和物の添加量を１６．６ｇとした以外は、実施例１と同様にして、酸化ジルコニウムを被覆したチタン－スズ複合酸化物粒子を作製した。

【００４６】

（比較例１）

実施例１において、酸化ジルコニウムからなるシェル付けを行う際に光を照射しなかった以外は、実施例１と同様にして、酸化ジルコニウムを被覆したチタン－スズ複合酸化物粒子を作製した。ただし、暗室で粒子を調整したわけではないため室内照明の明るさ程度の光は受けている。実施例１と同様にして光強度を測定したところ、２００ｎｍ～４００ｎｍの領域の光強度は０．０１ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。

【００４７】

（比較例２）

実施例１において、光を照射しながら酸化ジルコニウムからなるシェル付けを行わなかった以外は、実施例１と同様にして、チタン－スズ複合酸化物粒子を作製した。

【００４８】

＜光触媒活性＞

実施例１～３及び比較例１～２の各粒子の光触媒活性能を測定した。それぞれの分散物３．５ｍＬを５ｍＬの蓋付きガラス製セルに入れ、そこに０．４質量％のメチレンブルーを含む水溶液を１０μＬ添加してよく混合するように振とうした。その後、ガラス製セルの横側から３６５ｎｍの光を照射して経時変化を測定した。ＵＶ光源としてはＵＶＰ社製モデルＵＶＬＭＳ－３８を用い、照射光のエネルギー密度は１ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。一定期間ＵＶ光を照射した後にセルごと分光光度計（Ｕ－３３１０、日立製作所製）にて、メチレンブルーの吸収による６６５ｎｍの吸収ピークの減少率を光線透過率で測定した。結果を表１に示す。なお、前記減衰時間とは、前記ＵＶ光を照射し続けて、メチレンブルーによる６６５ｎｍの吸収ピークが初期値の半分に減衰するのに要する時間を意味する。

【００４９】

＜粒子の屈折率の測定＞

実施例１～３及び比較例１～２の各粒子の屈折率を求めるためにＭａｘｗｅｌｌ－Ｇａｒｎｅｔｔの式を用いた。水溶液の屈折率は、溶媒の屈折率、溶質の屈折率及び両者の体積比率で求めた。溶媒の屈折率は、合成した粒子分散物を限外濾過して得られた粒子を含

まないものを用いてアッベ屈折率計（ＤＲ－Ｍ４、アタゴ株式会社製）を用いて５８９ｎｍの波長で求めた。同様に粒子分散物の屈折率を測定し、溶液の比重から溶液と溶媒の体積比率を求め、下記のＭａｘｗｅｌｌ－Ｇａｒｎｅｔｔの式より粒子の屈折率を求めた。結果を表１に示す。

〔Ｍａｘｗｅｌｌ－Ｇａｒｎｅｔｔの式〕

$(n_c^2-n_o^2)/(n_c^2+2n_o^2)=q(n_i^2-n_o^2)/(n_i^2+2n_o^2)$

ただし、前記式中、n_cは粒子の屈折率、n_oは溶液の屈折率、n_iは溶媒の屈折率をそれぞれ表す。

【００５０】

【表１】

	コア粒子中のスズの含有量（対チタン）	光照射の強度	減衰時間	屈折率
実施例1	12．5原子%	1mW／cm^2	60時間	2.46
実施例2	0原子%	1mW／cm^2	51時間	2.13
実施例3	100原子%	1mW／cm^2	58時間	2.21
比較例1	12．5原子%	0．01mW／cm^2	37時間	2.47
比較例2	12．5原子%	未照射	5時間	2.61

【産業上の利用可能性】

【００５１】

本発明のコアーシェル型金属酸化物粒子の製造方法により製造されたコアーシェル型金属酸化物粒子は、光触媒活性が低く、可視域において透明性が高いため、光学フィルタ、塗料、繊維、化粧品、レンズなどに広く活用できる。具体的には、コーティング膜の付与された高屈折率プラスチックレンズの高屈折率ハードコート膜、プラスチック劣化防止添加剤、化粧品添加剤、カメラ用レンズ、自動車用窓ガラス、プラズマディスプレイ、ＥＬディスプレイ、液晶ディスプレイ、高密度記録光媒体の読み取り、書き込み用高屈折率膜などに幅広く適用することができる。