

化粧品基本素材金属酸化物の 酸性大気汚染物質との相互作用

千葉大学理学部

金子 克美

The transition metal oxide powders such as ZnO and TiO₂ which have been widely used as cosmetic materials, were prepared. Also a new preparation method of uniform Ti-doped α -Fe₂O₃ films was developed in order to get accurate informations on the excited states upon photoirradiation. Their surface and crystalline states were examined by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV spectroscopy, electrical conductivity measurement, and Ar or N₂ adsorption at 77K. The adsorption of NO on ZnO and TiO₂ was measured at 303K and the effect of photoirradiation on the NO adsorption was examined by a volumetric method and in situ FT-IR spectroscopy. The photoirradiation gave rise to a marked chemisorption, which produced new IR bands due to the oxidized species of NO adsorbed. A perfect deactivation of the surface of ZnO and TiO₂ should be preferable to avoid the formation of acidic species of atmospheric pollutants of NO under the photoirradiation condition. The doping of Ti in α -Fe₂O₃ changed the UV absorption according to the valence control was clearly shown.

1 緒言

α -FeOOH、 α -Fe₂O₃、ZnOおよびTiO₂などの遷移金属酸化物はファウンデーションあるいはUVケアとして広く化粧品に用いられている。同時に、これらの酸化物は著しい表面活性を示し、光触媒作用も知られている。

化粧品として利用されるときには、不活性膜によりコートされているが、分子次元での完全被覆は困難である。従って、これらの酸化物の表面活性が化粧品の品質に深い関連を持つであろう。

一方、SO₂やNO_xによる大気汚染は一向に改善されないの、皮膚環境の重要因子として考慮すべきである。特に、自動車排ガスによるNO汚染が深刻である¹⁻³⁾。申請者の研究によれば⁴⁻⁹⁾、 α -FeOOHと α -Fe₂O₃はSO₂およびNOに対して著しい化学吸着性を持ち、酸化物表面酸素と反応して、

SO₃²⁻-SO₄²⁻、NO₃⁻あるいはNO₂⁻となる。これらは水分子と容易に反応して強酸になる。このような酸化物上での大気汚染物質からの強酸生成は化粧品の機能に深く関わってこよう。本研究では、上述のような観点から、化粧品素材酸化物のNOに対する化学吸着性と光照射効果を検討し、化粧品の一層の改善に資するものとする。

特にNO_xによる汚染の進行により、都市部の大気汚染環境は十分快適とは言えなくなりつつある。NO_x汚染の大きな問題は、自動車道路や駐車場に限らず、家庭の中でも考慮しなければならない点である。住宅事情が変わって、閉鎖的住環境になり、台所のNO_x濃度がしばしば基準値を越えている。強い日光の下では、いつそう著しい大気汚染の影響を受けるであろう。従って、本研究では化粧品と大気汚染物質との相互作用を検討する。先に述べたように、ZnOあるいはTiO₂等の酸化物上でのNOの化学吸着状態だけでなく、化粧品素材酸化物の光学特性が重要であるので、 α -Fe₂O₃等については膜状試料合成法を開発してTiドーピングによる原子価制御からのUV吸収の変化を調べた。更に大気中ではマイクロ孔とメソ孔が水蒸気を多量に吸着して、大気汚染酸性物質と作用して強酸を生ずる可能性もあるので、細孔性にも留意した。

Interaction between cosmetic metal oxides
and acidic pollutants



Katsumi Kaneko

Chiba University, Faculty of Sciences,
Department of Chemistry

2 実験

2.1 試料

ZnO微結晶は $Zn(COO)_2 \cdot 2H_2O$ を450°C、10h、空気中の条件で分解して冷却後、改めて600°C、4.5hr、加熱分解して得た試料を用いた。

TiO₂微結晶はTi(O-iPr)₄エタノール溶液に水・HCl・エタノール溶液を滴下した水酸化物ゾルを500°C、1h、焼成して得た。

Tiドープ α -Fe₂O₃薄膜の試料は、Fe(NO₃)₃・9H₂O、Ti(O-iPr)₄、2メトキシエタノールの混合溶液をスピコート法で薄膜化し、500°C、1h、空气中で加熱して得た。NO(99.7%)を白色固体のNOが得られるまで、liq-N₂及びドライアイスエタノールトラップによる蒸留操作を繰り返してから用いた。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

CuK α 線を用いるX線回折(理学電機自記X線回折装置ガイガーフレックス2028)により試料の結晶構造並びに結晶子径を求めた。TG・DTA(理学電機示差熱天秤TG-DTA)にて、5°C/min.の昇温速度で試料の構造安定性を調べた。試料の比表面積あるいは細孔性は、77KにおけるN₂あるいはAr吸着等温線から決定した。

2.3 紫外可視光吸収特性

微結晶試料の紫外可視光吸収スペクトルの測定は、日立ダブルビーム分光光度計200-10を用いた。試料5%をKBrに混合して、200kgw/cm²可圧成型して得た100mgディスクを用いた。薄膜試料は加圧成型することなくそのまま測定した。

2.4 光電気伝導度測定

微結晶試料の電気伝導度測定は、微結晶試料を200~250kgw/cm²にて加圧し、13φディスクに成型後、ディスク両面にAlを真空蒸着した。両Al電極には、Ni線を取り付け、110°C、2hr.の真空前処理後、dc電気伝導度を微小電流計(アドバンテスト社微小電流計R8340)にて測定した¹⁰⁾。光

電気伝導性については、赤外除去用にガラスフィルター(東芝IRA-255)を用いてXeランプ(450w)によって、光照射し、その時の電気伝導度を測定した。

2.5 表面キャラクタリゼーション

77KでのArもしくはN₂吸着等温線を容量法あるいは重量法により測定をした。試料の吸着前の真空前処理は110°C、2hであった^{11,12)}。Tiドープ α -Fe₂O₃薄膜の表面電子状態についてはMgK α を用いるX線光電子分光装置(島津ESCA-80)によってXPSスペクトルを決定した^{13,14)}。

3 実験結果と考察

3.1 合成酸化物の結晶状態

3.1.1 ZnOとTiO₂

ZnOのX線回折図には全て、ZnOによるシャープなピークが見られた。ミラー指数によると六方晶形に属する通常のZnO結晶であった。各ピークの半値幅からScherrer式を用いて求めた平均結晶子径は120nmであった。X線回折によれば合成したTiO₂はアナターゼ型構造を有している。一般にアナターゼ型がルチル型より光触媒活性が高いので、アナターゼ型を得ることを目的とした。ゾルゲル法で調製したが、500°C焼成によれば残留炭素はほとんど見られなかった。半値幅から求めた平均結晶子径は210nmであった。TG・DTAによればZnOおよびTiO₂ともに500°Cまでは安定である。

3.1.2 Tiドープ α -Fe₂O₃

α -Fe₂O₃格子にTi⁴⁺イオンをドープすると、欠陥化学反応によってFe²⁺が生成するといわれ、Fe³⁺とFe²⁺が混合し、その異なる原子価のFeイオン間をd電子がホッピングする混合原子価が実現する。これは可視吸収特性の制御につながる重要なものである。従来は微細結晶でのTiドープ α -Fe₂O₃の研究が主であったが、本研究では光散乱効果の少ない薄膜状態のTiドープ α -Fe₂O₃を調製した。ただし、この系でのNO吸着性の検討は今後の課題である。

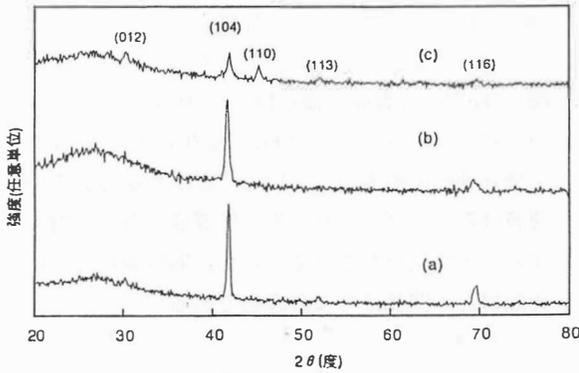


図1 Tiドーブ α - Fe_2O_3 薄膜のX線回折図
 (a) α - Fe_2O_3
 (b) 5%Tiドーブ α - Fe_2O_3 (Ti/Fe=0.05)
 (c) 10%Tiドーブ α - Fe_2O_3 (Ti/Fe=0.1)

図1はTiドーブ α - Fe_2O_3 薄膜のX線回折図である。薄膜の厚さは1 μm である。 α - Fe_2O_3 とTi5%ドーブ試料は配向性のよい膜であるために、104と116反射しか観察されない。Tiドーブでは配向性はなくなる。10%ドーブまでは α - Fe_2O_3 格子以外のピークはみられない。

3.2 比表面積と細孔性

ZnOとTiO₂のArあるいはN₂吸着等温線は(II)型に近く、近似的には平坦表面と見なしてよい。

そこでBET解析により吸着等温線を解析したところZnOとTiO₂の比表面積は各々、9.0m²/gと34.1m²/gであった。ただし、低圧部の立ち上がりが著しく、マイクロ孔の存在も考えられるが詳細な研究はまだ行われていない。Tiドーブ α - Fe_2O_3 薄膜については絶対表面積が小さいために信頼できる実測値が得られていないが、マイクロ孔が存在している可能性もある。

3.3 紫外可視吸収特性

ZnOでは380nmにピークがみられ、それより短波長側で吸収がみられた。380nm(=3.27eV)はZnOの伝導帯と価電子帯のバンドギャップ間の電子励起に関係していると見られる。TiO₂は400nmより短波長側で吸収が始まり、250nmまでは明瞭なピークはみられなかった。図2はTiドーブの光吸収ス

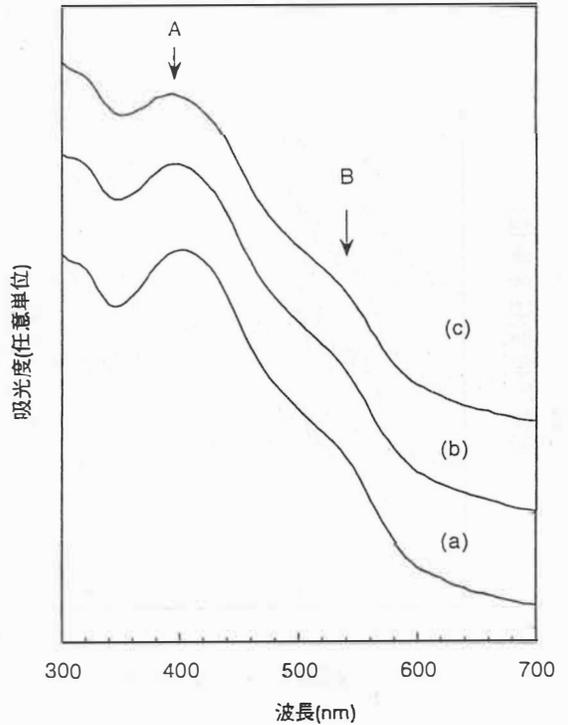


図2 Tiドーブ α - Fe_2O_3 薄膜の光吸収スペクトル
 (a) α - Fe_2O_3
 (b) 5%Tiドーブ α - Fe_2O_3
 (c) 10%Tiドーブ α - Fe_2O_3

ベクトルである。420nmと500nmにブロードなピークがみられる。420nmのピークは 0^2 -から Fe^{3+} への電荷移動、500nmのピークはd-d遷移(${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)によると考えられる。このd-d遷移はTiドーブにより変わらないが、電荷移動バンドはTiドーブにつれて減少する。Fe格子点をTiが置換してゆくためドーブ量に比べて鋭敏に紫外光吸収を制御し得る。

3.4 Tiドーブ酸化鉄薄膜の電子状態

上記の光吸収スペクトルからZnOとTiO₂は文献値とほぼ同じ吸収特性を与えることが解った。Tiドーブ α - Fe_2O_3 はTiドーブにつれて光吸収特性が変わるので、X線光電子分光決により電子状態を検討した。図3はTiドーブ α - Fe_2O_3 フィルムのXPS原子価スペクトルである。5eVのピークは局在3d電子に帰属され、Tiドーブ量によって変化する。このピークは配位子場分裂によって

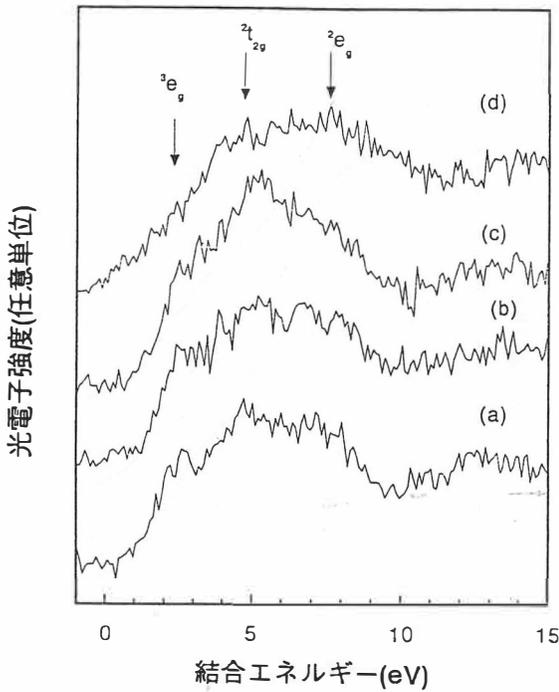


図3 Tiドーブ α - Fe_2O_3 薄膜のXPS原子価バンドスペクトル
 (a) α - Fe_2O_3
 (b) 5%Tiドーブ α - Fe_2O_3
 (c) 10%Tiドーブ α - Fe_2O_3

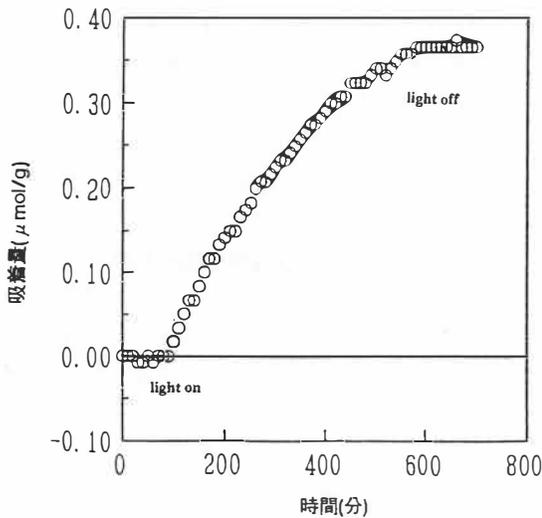


図4 10TorrNO雰囲気下のZnOの吸着に対する光照射効果

3e_g 、 $^2t_{2g}$ 、 2e_g のピークに分離している。Tiドーブにより2eVの 3e_g ピークが生ずる。これは Fe^{2+} - Fe^{3+} の混合原子価を持つ Fe_3O_4 ではみられない。従って、Tiドーブは Fe^{2+} を生成し、混合原子価 α - Fe_2O_3 を実現していることがわかる。この薄膜はTiドーブにつれて電気伝導度が著しく増大することが見だされているが、NO吸着ならびに光照射との関係は今後の課題である^{14, 15)}。

3. 5 光NO吸着性と光電気伝導度

ZnOと TiO_2 については電気伝導度とNO吸着を測定し、それらに対する光吸着効果を調べた^{16, 17)}。図4は30°CでのZnOのNO光吸着性を示す。10TorrNOを暗時120分放置後に、光を照射、更に600分後に光照射を止めた時の吸着量の変化を示している。

暗時には吸着測定感度(0.01 $\mu\text{mol/g}$)内で吸着を認められないが、光照射につれて著しいNO吸着が生ずる。そして光吸着後に光照射を止めてもNOは脱離せず完全な不可逆吸着である。従ってZnOでは顕著な光化学吸着が起こるとも言える。

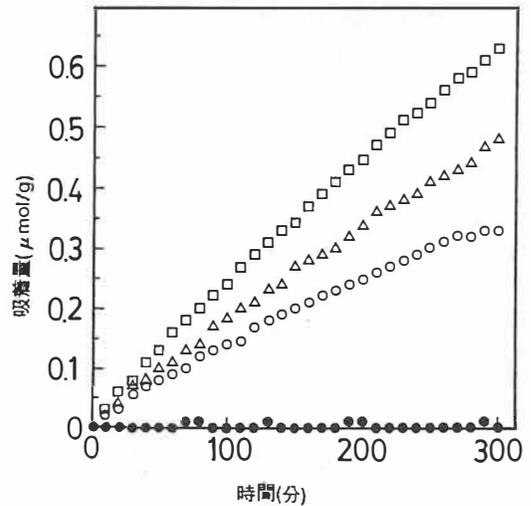


図5 ZnOへのNO吸着と光照射量との関係(30°C)
 ● : 光照射なし ○ : 280W △ : 380W □ : 450W

図5はNO吸着が光照射量に依存することを示す。Xeランプの照射量を増やすにつれて、NO吸着量が

著しく増大し、この減少が光誘起NO化学吸着であることを端的に示している。他の照射は全て450Wで行った。この光誘起NO化学吸着はNO圧とともに増大する。Elovich速度式による解析を行うと初期光誘起NO吸着速度はNO圧の1/2乗に比例した。従って吸着初期にはNOが解離している可能性がある。

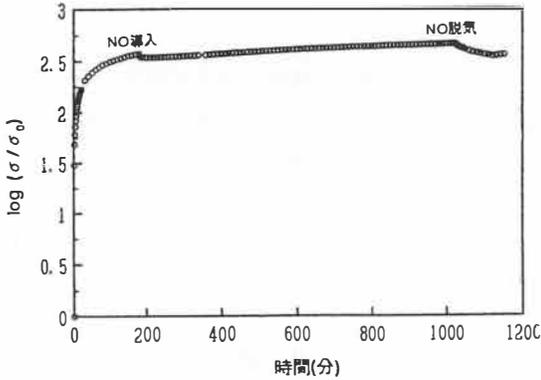


図6 ZnOの光電気伝導度のNO吸脱着時の変化

図6には照射120分後に10TorrNOを導入したときの電気伝導度変化である。照射によって電気伝導度が著しく増大し、NO導入時にはわずかながら減少する。さらにNOを脱気すると、電気伝導度が減少する。NOは照射で生じた(e-, h⁺)ペアの電子をトラップして電気伝導度を低下させるが、NOの表面酸化による電気伝導度増加も見られる。図7にはNO吸着ZnOの光伝導度が照射

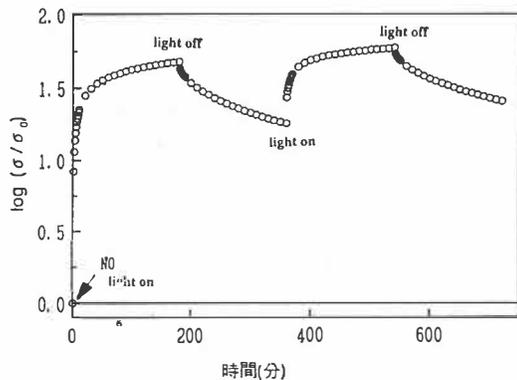


図7 NO吸着ZnOの光電気伝導度の照射とその停止の効果

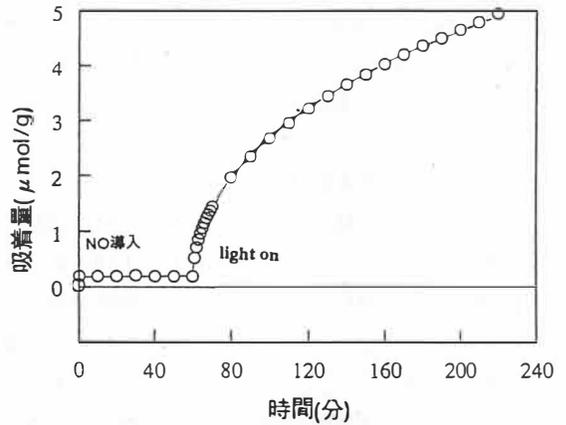


図8 照射下10TorrNO導入時のNO吸着変化量

停止と再照射によっていかに変化するかを示す。ここではNO吸着による電気伝導度減少が全く隠されている。

図8にはTiO₂の30℃における照射による10TorrNO導入時のNO吸着が示されている。暗時にも微量(0.2μmol/g)のNOが吸着されるが、照射によって著しい吸着が生ずる。この吸着NOはZnOの場合と全く同様に不可逆であった。

図9にはTiO₂の光電流の10TorrNO導入に伴う変化を示す。ZnOはTiO₂の約100倍の光電流を示した

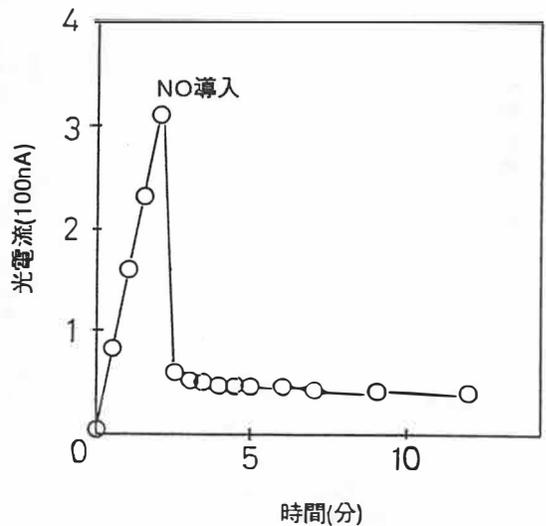


図9 10TorrNO導入に伴うTiO₂の光電流変化

が、 TiO_2 は $0.1 \mu\text{A}$ の光電流である。このため、NO吸着による (e^-, h^+) の電子トラップ効果が著しく、NO導入につれて光電流が激減し、回復しない。

3. 6 NO光化学吸着状態

■10に20TorrNOを導入したときの光照射状態でのFT-IRの差スペクトルを示す。 1300cm^{-1} と 1530cm^{-1} に明瞭なピークがみられ、時間が経つにつれて成長する。これらのピークはNOが化学吸着されることを示している。従来の研究によれば^{6, 8, 18, 19)}、金属酸化物上のNOは 1500cm^{-1} 付近ではM-O-NOあるいはM-O-NO₂が考えられ、 1300cm^{-1} 付近では、 $\text{M} < \text{O} > \text{NO}_2^-$ 、M-NO₂、あるいはM-O-NO₂と考えられる。従って、光照射によって、ZnOの表面酸素が活性化され、NOを酸化して不可逆に化学吸着していると見られる。同様な光誘起化学吸着によるNOの酸化物種は TiO_2 でも認められた。 TiO_2 系では 1170cm^{-1} と 900cm^{-1} にピークが現れた。これらはNO₂様の化学吸着種と考えられるが、更に検討を加える必要がある。

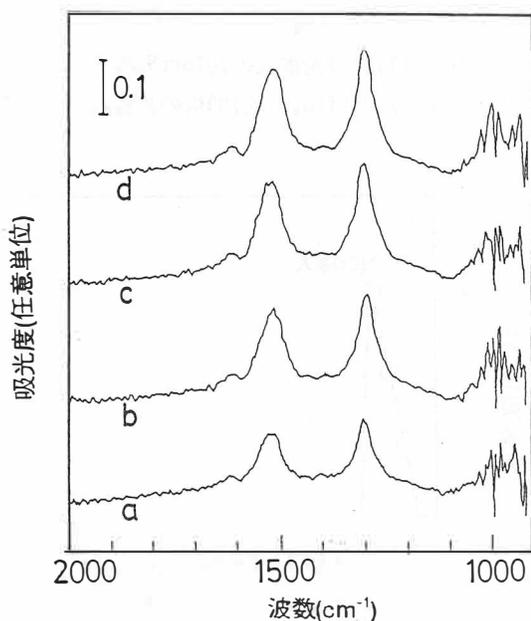


図10 ZnO上の光誘起NO化学吸着種のFT-IR差スペクトル
(a) 光照射30分後-NO導入直後
(b) 同60分後-NO導入直後
(c) 同90分後-NO導入直後
(d) 同120分後-NO導入直後

4 結論

ZnOと TiO_2 系においても $\alpha\text{-FeOOH}$ で認められたように、NOの吸着時に酸化物表面の酸素と強く結合して、NO₂あるいはNO₃というNOの酸化物状態になっていることが示唆された。特にこのNO表面酸化物生成は光照射によって著しく促進されることは注目すべきである。この酸化物は吸着水と反応して硝酸等へと変化していくことが予想されるために、光活性遷移金属酸化物表面酸素の不活性化がコスモロジーの分野で重要なことが酸性大気汚染物質との相互作用面からも示された。

本研究は完全には完結しておらず、Tiドーブ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系でのNO光吸着あるいは吸着 H_2O とNO化学吸着種との反応性等の研究が望まれる。

謝辞

本研究はコスモロジー研究振興財団よりの御援助で行われたことをここに記し、厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 金子克美、新しいNO吸着剤の開発 現代化学、18 (1987)
- 2) 金子克美、王正明、今井潤、鉄酸化物高分散活性炭素繊維によるNO還元技術、PPM(日本工業新聞)、4 49 (1949)
- 3) 金子克美、酸化鉄修飾カーボンナノスペースに吸着したNOからN₂生成、触媒、36 336 (1994)
- 4) 金子克美、実在固体表面の階層構造性と分子吸着機能性、金属表面技術、39 244 (1988)
- 5) N. Inoue, A. Matsumoto, T. Suzuki, S. Ozeki, K. Kaneko, "Photoadsorption of SO₂ on Synthetic Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ ", *Langmuir*, 4 774 (1988)
- 6) K. Kaneko, N. Inoue, T. Ishikawa "Electrical and photoadsorptive properties of valence-controlled $\alpha\text{-FeOOH}$ ", *J. Phys. chem.*,

- 93 1988 (1989)
- 7) K. Kaneko, A. Matsumoto "Role of surface defects in the chemisorption of NO and SO₂ on variable-sized crystalline α -FeOOH", *J. Phys. Chem.*, **93** 8090 (1989)
- 8) A. Matsumoto, K. Kaneko, "Infrared study on SO₂ chemisorption activity of crystallite-size controlled γ -FeOOH", *Colloid Surface.*, **37** 81 (1989)
- 9) A. Matsumoto, K. Kaneko, "Gradual change in the chemisorbed NO species on α -FeOOH", *Langmuir.*, **6** 1202 (1990)
- 10) K. Kaneko, S. Kugawa, S. Ishida, Y. Kadowaki, N. Uekawa, T. Suzuki, "Electronic and molecular dynamics of chemisorption with time-delayed injection of donor-acceptor gases", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88** 1327 (1992)
- 11) 金子克美、気体の吸着、色材、**67** 115 (1994)
- 12) K. Kaneko, "Determination of Pore size and pore size distribution", *J. Membrane Sci.*, **96** 59 (1994)
- 13) Z. M. Wang, T. Suzuki, N. Uekawa, K. Asakura, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **96** 10917 (1992)
- 14) N. Uekawa, F. Mizukami, K. Kaneko, "Mixed valence formation in highly oriented Ti-doped iron oxide film", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 印刷中
- 15) N. Uekawa, K. Kaneko, "Transition metal oxide films", *Adv. Mater.*, **7** 1014 (1995)
- 16) K. Kase, M. Yamaguchi, T. Suzuki, K. Kaneko, "Photo-assisted chemisorption of NO on ZnO", *J. Phys. Chem.*, 印刷中
- 17) M. Yamaguchi, K. Kase, M. Kaneeda, N. Uekawa, K. Kaneko, "Photo-induced chemisorption of NO on Photoconductive transition metal oxides", *Chem. Phys. Lett.*, 投稿中
- 18) J. Laane, J. R. Ohlsen, "Characterization of nitrogen oxides by vibrational spectroscopy", *Prog. Inorg. Chem.*, **25** 465 (1980)
- 19) M. A. Hitchman, G. L. Rowbottom, "Transition metal nitric complexes", *Coordination Chem. Rev.*, **42** 55 (1982)