

酸化セリウム系紫外線遮断剤の開発

大阪大学大学院 工学研究科

増 井 敏 行

A reaction using condensation between boric acid and 2,2'-iminodiethanol (diethanolamine) has been applied to cover the surface of CeO₂ particles. A mixture of cerium oxide particles and the condensed viscous polymer was heated in an ammonia flow at 1073 K followed by calcination at 923 K in air. Formation of turbostratic boron nitride (tBN) layer was identified with an electron microscopy, infrared spectra, and x-ray photoelectron spectra measurements. The new coating process was more effective in reducing catalytic activities of cerium oxide than the conventional one using urea instead of 2,2'-iminodiethanol. The new tBN-coated CeO₂ particles showed good UV blocking properties and more natural white color than those of the conventional tBN-CeO₂. The feature of the new material will be preferable for new UV blocking materials especially for cosmetics.

1 緒 言

近年、紫外線の害が一般に広く認知されるようになり、またその害が皮膚がんを誘起したり人体の免疫システムに障害を起こしたりなどの深刻なものであることから、紫外線から皮膚を防御するための紫外線防御剤に対する高機能化の要望は強いものとなっている¹⁾。特に最近では、短波長紫外線 (280 ~ 320nm) に加え、比較的線量が多く、皮膚透過力が大きい長波長紫外線 (320 ~ 400nm) についても同時に防御効果を示す新しい材料が求められているが、現在紫外線防御剤として用いられている有機系紫外線遮断剤は、その安全性から高濃度の使用には問題があり、一方、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機系紫外線遮断剤では、紫外線の防御作用や化粧品としての適性において一長一短であり、新しい高性能紫外線防御剤の開発が求められている。

ルチル型酸化チタンと酸化亜鉛のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 3.0 eV^{2), 3)}、3.2 eV⁴⁾ である。希土類酸化物のひとつである酸化セリウムは、バンドギャップエネルギーが 3.1 eV⁵⁾ であり、酸化チタンや酸化亜鉛と同様に比較的長波長 (400nm 付近) から吸収が始まることが知られている。さらに屈折率が 2.1 程度⁶⁾ であるので酸化チタンの屈折率 2.6 よりも小さく⁷⁾、また酸化亜鉛の 2.0 とほぼ同じ値⁸⁾ を示すことから、化粧仕上がりも自然なものとなることが期待できる。しかしながら、酸化セリウムは淡黄色であり、また高い触媒作用のために配合されている他の成分を分解してしまい、そのままでの実用化は困難

であった。このため酸化セリウムを紫外線遮断剤として化粧品に応用した例は数少ない^{9) - 13)}。

そこで本研究では、ホウ酸とジエタノールアミンの縮合反応により得られる高分子状の前駆体を経由する方法により、酸化セリウム微粒子表面を滑沢性 (すべり性) に優れ、しかも化学的に安定である窒化ホウ素 (白色) で被覆し、触媒活性ならびに淡黄色の着色を抑制し、紫外線遮断効果が高く、安全性、透明性に優れた紫外線遮断剤の合成を目指した。

2 実 験

2.1 合 成

0.1 mol·dm⁻³ の塩化セリウム水溶液を 3 mol·dm⁻³ のアンモニア水に加え、得られた沈殿物に対し窒化ホウ素に換算して 50 mol% になるように計算した量のジエタノールアミン、ホウ酸を加えた。よく攪拌して完全に溶解した後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去し、乾燥させ前駆体を得た。その後、前駆体をまずアンモニア流通下、773K で 6 時間、次いで空气中 923K で 6 時間、それぞれ加熱処理することにより窒化ホウ素を形成させた。得られた試料は脱イオン水によって十分に洗浄した後、エタノールで洗浄、乾燥した。

2.2 キャラクターゼーション

得られた試料について、赤外吸収スペクトル測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定、高分解能透過型電子顕微鏡観察、ならびに紫外可視反射スペクトル測定を行った。粉体の色は色彩色差計を用いて L*a*b* 表色法により評価した。触媒活性の評価は CDM (Conductmetric Determination Method) 法¹⁴⁾ により行った。即ち、ひまし油 5.0 g 中に試料 0.3 g を分散させ、16 dm³·h⁻¹ の空気流通下 403K で 3 時間加熱した。流通後の空気を 50 cm³ の脱イオン水中へ導き、捕集した揮発性の分解生成物による水の導電率変化を測定し、その大きさを触媒活性の大きさとするこ



Development of a New UV Filter Based on Cerium Oxide.

Toshiyuki Masui

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University

評価した。また光触媒活性の測定は 403K で加熱する代わりに太陽光シミュレーターで 9 時間照射し、同様に水の導電率変化を測定して評価した。

3 結果と考察

3.1 合成粒子のキャラクタリゼーション

窒化ホウ素被膜が形成されているかどうか、赤外吸収スペクトル測定により検討したところ、Fig. 1 に示すように酸化セリウムにおいては見られない吸収ピークが新たに出現した。これらのピークは市販の六方晶型窒化ホウ素において観測される吸収とその位置が一致したことから、合成した試料にはホウ素-窒素結合が存在することが明らかとなった。

次に得られた被覆試料の表面を XPS により検討したところ、Fig. 2 に示すように、ホウ素、窒素の双方の領域において被覆処理前に存在しないピークが被覆後に新たに出現したことがわかった。また、ホウ素のピークは 190.6 eV 付近、窒素のピークは 397.6 eV 付近にあり、これらは窒化ホウ素のホウ素ピーク 190.3 eV、窒素ピーク 397.9 eV に極めて近く¹⁵⁾、試料において観測されたピークは原料のホウ酸や酸化ホウ素ではなく窒化ホウ素に由来するものであると考えられる。

Fig. 3 に得られた試料の高分解能透過電子顕微鏡観察像を示す。酸化セリウム超微粒子の 1 次粒子径はおよそ 50nm であり、0.3nm 間隔の規則正しい干渉縞を示す粒子内部と、その表面に粒子内部と明らかにコントラストの異なる層が形成されていることがわかった。この相の結晶性は低く、赤外吸収スペクトル測定、XPS 測定の結果と合わせて考察すると、被膜を形成している物質は非晶質の乱層構造窒化ホウ素 (turbostratic boron nitride; tBN) と考えられる^{16,17)}。また、被覆処理により形成された被膜は 1 ~ 2 nm 程度の厚みで均一に存在していることがわかった。

3.2 光学特性及び色彩の評価

次に色彩色差計によって得られた試料の色彩を Table 1 に $L^*a^*b^*$ 表色法で示す。すべての色はこの三つの値によって定義される三次元座標によって表現可能で (L^*, a^*, b^*) = (100,0,0) が理想的な白色を示し、 $L^*a^*b^*$ 表色系において測定された色を色座標として表わした時の座標と理想的な白色を表わす座標との座標空間における距離が色差となる。したがって白色との色差が小さいほど白色化されていると言える。表 1 に本研究によって得られた試料、及び参照試料について色彩色差計で測定した結果、および白色からの色差 ΔE を示す。色差は試料の色彩測定結果が $L^*a^*b^*$ 表色系において (L^*, a^*, b^*) = (x,y,z) という座標で表わされるとき、次式で与えられる量である。

$$\Delta E = ((100 - x)^2 + (0 - y)^2 + (0 - z)^2)^{1/2} \quad (1)$$

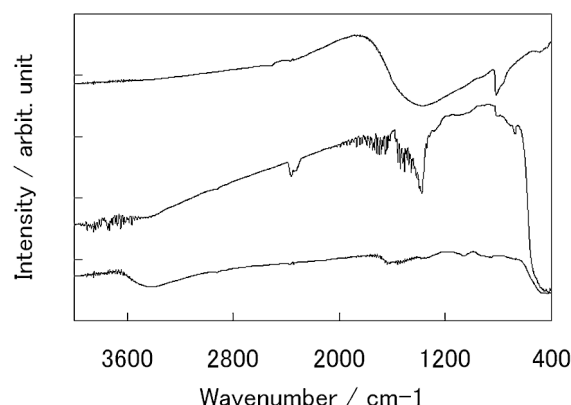


Fig.1 FTIR spectra of the samples: (a) boron nitride, (b) tBN-coated CeO₂, and (c) CeO₂.

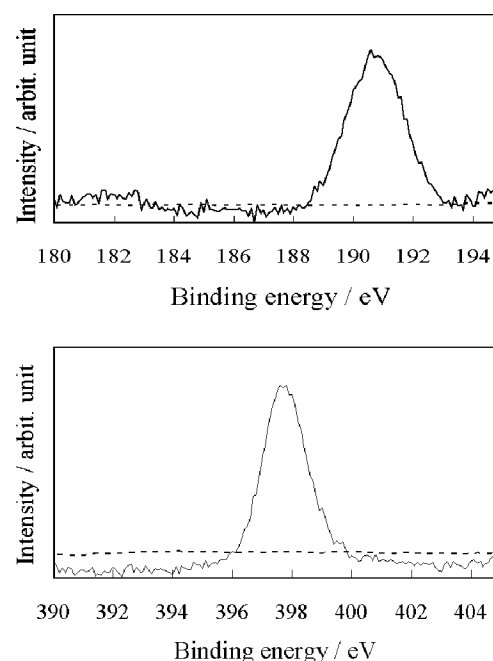


Fig.2 XPS spectra of the tBN-coated CeO₂ particles: (a) B1s and (b) N1s.

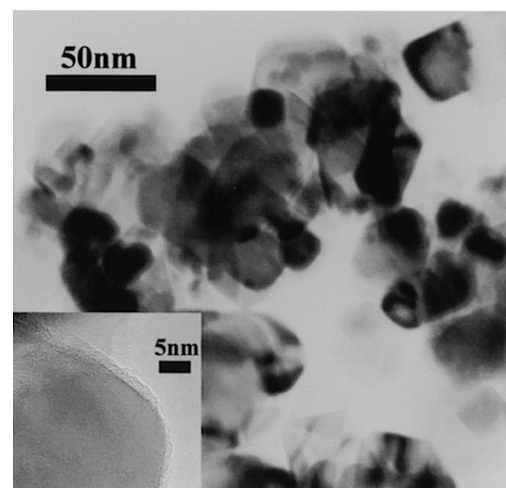


Fig.3 High-resolution electron micrograph of the tBN-coated CeO₂ particles.

Table 1 Actual color of the samples measured in the $L^* a^* b^*$ system

Sample	(L^*, a^*, b^*)	ΔE
tBN-CeO ₂	(97.4, -1.24, 4.62)	5.44
CeO ₂	(96.4, -4.42, 13.3)	19.2

表より、本研究によって得られた試料の黄色度を市販酸化セリウムと比較すると黄色度 b^* は三分の一程度に減少していることがわかった。また、色差 ΔE を比較しても本研究によって得られた試料はその値が小さく、白色により近いことが明らかとなった。

また、得られた試料の紫外可視反射スペクトルを測定したところ、Fig.4のような反射率曲線が得られた。ここから、酸化セリウムを窒化ホウ素によって被覆処理することによって、わずかではあるが紫外線防御能の低下が観測されることがわかった。これは窒化ホウ素自身に紫外線吸収能力がないためであり、被覆層を新たに導入したことで紫外線防御に有効な成分である酸化セリウムの希釈が生じたものと考えられる。

3.3 触媒活性の評価

2.1で示した方法で、試料とひまし油を加熱し、生成した分解生成物による脱イオン水の導電率変化 σ_{Sample} を測定した。ここから、ひまし油自身の加熱による自発的な分解の影響を除くため、ひまし油のみで同様の実験を行なった際の脱イオン水の導電率変化値 $\sigma_{\text{ひまし油}}$ を元に次式を用いて指数化し、触媒活性指数 I_{ca} として Table 2 に表わした。

$$I_{ca} = (\sigma_{\text{Sample}} - \sigma_{\text{ひまし油}}) / \sigma_{\text{ひまし油}} \quad (2)$$

この方法ではひまし油の分解とともに導電率が上昇するので、指数が小さいほど触媒活性は抑制されていると考えてよい。今回新たにエタノールアミンを用いて被覆した試料では酸化セリウムに比べて20分の1以下に触媒活性が抑制されており、また市販酸化チタン、市販酸化亜鉛と比較してもその触媒活性は低いものであった。同様に光照射時の触媒活性についても評価したが、本研究による試料はもともと光照射時の触媒活性のない材料の組み合わせであるため、予測されたように光触媒活性はほとんど観測されなかった。

4 総括

ジエタノールアミンとホウ酸の縮合反応を利用し、酸化セリウム粒子表面を非晶質の乱層構造窒化ホウ素で被覆できることを明らかにした。酸化セリウムに比較して、より白色、低酸化触媒活性であり、また酸化セリウムと同程度

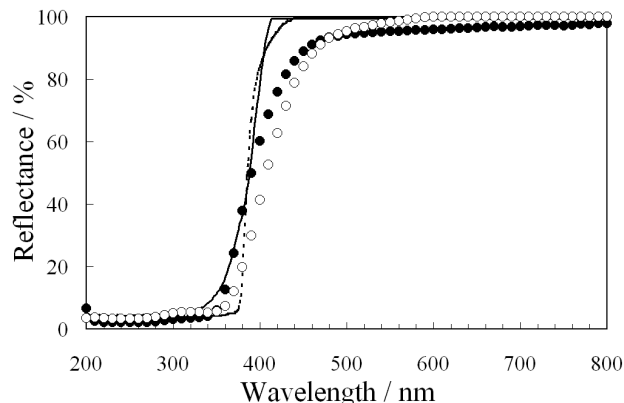


Fig.4 Reflectance spectra of the UV blocking powders: (●) tBN-coated CeO₂, (○) CeO₂, (·····) ZnO, and (—) TiO₂ (rutile)

Table 2 Comparison of thermal and photocatalyses of the samples

Sample	I_{ca} (thermal)	I_{ca} (photo)
tBN-CeO ₂	0.42	0.10
TiO ₂	4.22	1.66
ZnO	11.4	0.27
CeO ₂	19.9	0.21

の紫外線防御能を有していた。また、窒化ホウ素で被覆することにより、粒子の色は白色に近づき、酸化触媒活性が抑制されることが明らかとなった。以上の結果から、本研究で得られた窒化ホウ素被覆酸化セリウム超微粒子は新規な化粧用紫外線遮断剤として期待できる。

5 謝辞

本助成金によって得られた研究成果に関する学術論文は以下の3報である。ここに謹んで御礼申し上げる。

- 1) T. Masui, R. Hamada, G. Adachi, T. Sakata, and H. Mori: A New Method to Synthesize BN-coated Cerium Oxide Using Condensation of boric Acid and 2,2'-Iminodiethanol, J. Alloys. Compd., in press.
- 2) T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, G. Adachi, T. Sakata, and H. Mori: Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydrothermal Crystallization with Citric Acid, J. Mater. Sci. Lett., 21, 489-491 (2002).
- 3) T. Masui, K. Fukuhara, N. Imanaka, T. Sakata, H. Mori, and G. Adachi: Effects of Titanium Oxide on the Optical Properties of Cerium Oxide, Chem. Lett., 474-475 (2002).

(参考文献)

- 1) N. J. Lowe, N. A. Shaath, and M. A. Pathak eds. : "Sunscreens - Development, Evaluation, and Regulatory

- Aspects 2nd Edition," Marcel Dekker (New York), (1997).
- 2) J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu: Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO_2 , *Phys. Rev. B*, 18, 5606-5614 (1978).
- 3) M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, and Y. Kubokawa: Photocatalytic Hydrogenation of CH_3CCH with H_2O on Small-Particle TiO_2 : Size Quantization Effects and Reaction Intermediates, *J. Phys. Chem.*, 91, 4305 (1987).
- 4) CRC Handbook of Chemistry and Physics 75th Ed., 12-92, CRC Press (1994-1995).
- 5) C. A. Hogarth and Z. T. Al-Dhhan: Optical Absorption in Thin-Film of Cerium Dioxide and Cerium Dioxide Containing Silicon Monoxide, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 137, K157-K160 (1986).
- 6) G. Hass, J. B. Ramsey, and R. Thun: *J. Opt. Soc. Am.*, 48, 324-327 (1958).
- 7) J. R. DeVore: Refractive Indices of Rutile and Sphalerite, *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 416-419 (1951).
- 8) W. L. Bond: Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals, *J. Appl. Phys.*, 36, 1674-1677 (1965).
- 9) T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori, and G. Adachi: Synthesis of BN-Coated CeO_2 Fine Powder as a New UV Blocking Material, *J. Mater. Chem.*, 10, 353-357 (2000).
- 10) 増井敏行, 足立吟也: 紫外線防御剤の開発動向, *色材*, 73, 350-356 (2000).
- 11) 矢部信良, 百瀬重禎: 新規紫外線遮断剤—酸化セリウム-シリカ複合体—の開発と化粧品への応用, *粧技誌*, 32, 372-378 (1998).
- 12) 矢部信良: 酸化セリウム系紫外線遮断剤とその応用, *希土類*, 35, 47-58 (1999).
- 13) 矢部信良, 佐藤次雄: 酸化セリウム系紫外線遮断剤の開発, *色材*, 73, 615-623 (2000).
- 14) 町野泰久, 亀山浩一: CDM 試験法による顔料の油脂酸化活性, *粧技誌*, 31, 329-332 (1997).
- 15) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer (Minnesota), p. 37 and 40 (1978).
- 16) J. Thomas, N. E. Weston, and T. E. O'Connor: Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4619-4622 (1963).
- 17) M. Hubacek, S. Sato, and T. Ishii: A Coexistence of Boron Nitride and Boric Oxide, *J. Solid State Chem.*, 109, 384-390 (1994).