

酸化セリウム系紫外線遮断剤の開発

増 井 敏 行

大阪大学大学院 工学研究科

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。現在用いられている有機系紫外線遮断剤は、長波長紫外線に有効なものが少なく、またその安全性から高濃度の使用には問題がある。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、3.2 eV 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 eV 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。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。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經由する方法により、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。

【結果ならびに考察】

0.1mol・dm⁻³ の塩化セリウム水溶液を 3mol・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 50mol% 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、完全に溶解した後、溶媒を除去、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 時間加熱処理を行い窒化ホウ素を形成させた。得られた試料は脱イオン水洗浄後、エタノール洗浄し、乾燥した。作製試料には赤外吸収スペクトル測定で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、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。また、表面を XPS により検討したところ、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。高分解能透過電子顕微鏡観察の結果、酸化セリウム超微粒子の 1 次粒子径はおよそ 50 nm であり、0.31nm 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。また、被覆処理により形成された被膜は 1 ~ 2nm 程度の厚みで均一に存在していることがわかった。

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お

り、色差 E を比較しても白色により近いことが明らかとなった。更に、試料の紫外可視反射スペクトルを測定したところ、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。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を測定したところ、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、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、予測されたようにほとんど観測されなかった。