

半導体ナノ粒子の紫外光吸収による活性酸素生成とその制御に関する研究

東北大学多元物質科学研究所

佐藤 次雄

Fine powders of semiconductors such as TiO_2 , ZnO and CeO_2 possessing band gap energy ca. 3eV are of potential interest as an UV radiation blocking material in personal care products to cut off UV ray less than 400nm of wavelength. However, it is suspected that active oxygen species such as singlet oxygen and oxygen radicals are formed by UV irradiation on semiconductors and cause damages to the human health. The goal of the present study was to find a way to overcome this problem and to develop a safe and stable inorganic sunscreen with excellent UV absorption capability. In order to reduce the generation of active oxygen species, semiconductor particles were coated with amorphous silica by seeded polymerization method using sodium silicate and tetraethylorthosilicate as the silica sources.

White nanoparticles of calcia doped ceria were prepared by reacting $\text{CeCl}_3\text{-CaCl}_2$ mixed solution with NaOH solution at pH12 followed by the oxidation with hydrogen peroxide solution at 40°C. Then the samples were calcined at 700°C for 1 h to prepare white ceria nanopowder. After that calcia doped ceria was coated with amorphous silica by means of seeded polymerization technique using hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) or acid hydrolysis of sodium silicate. The silica shell is confirmed by TEM, XPS and FT-IR. It is confirmed that calcia-doped ceria showed much lower photocatalytic activity as well as lower generation of singlet oxygen under UV light irradiation than those with titania and zinc oxide. The silica coating by seeded polymerization with TEOS was much more efficient for the reduction of the catalytic activity of ceria for the oxidation of organic materials without loss of UV-shielding ability than that by acid hydrolysis of sodium silicate.

1. 緒言

皮膚を紫外線から守る目的で様々な紫外線遮蔽剤が開発されているが、有機系化合物の人体に対する安全性に対する不安から無機系紫外線遮蔽剤が注目されている。無機化合物により紫外線を吸収するためには、半導体のバンド励起に基づく光吸収が利用され、波長400nm以下の紫外線をカットするためには、バンドギャップエネルギー3eV程度の半導体が必要である。また、可視光の透明性を高めるためには光散乱を防ぐため、微粒子化が必要となる。このような背景のもとに、酸化チタンおよび酸化亜鉛ナノ粒子が既に紫外線遮蔽剤として汎用され、さらに酸化セリウム(セリア)^{1,2)}ナノ粒子の利用も検討されている。酸化チタンや酸化亜鉛は代表的な光触媒でもあり、光照射により活性酸素を発生し、有機物を速やかに酸化分解したり、抗菌性を示すことが知られているが、近年、酸化チタン等の半導体の光励起により生成される活性酸素によるDNA損傷が報告されており、肌上に塗布する化粧品に半導体ナノ粒子を配合する場合は、半導体ナノ粒子の光励起による活性酸素の生成挙動についても配慮する必要がある。なお、

半導体による紫外線遮蔽特性の向上のためには、半導体自身の紫外線吸収能を向上させるとともに、半導体粒子の凝集を制御し、肌上にち密に配列させることが必要である。そこで、本研究では、代表的な無機系紫外線遮蔽剤である酸化チタン、酸化亜鉛、セリアナノ粒子の表面にシリカのナノ薄膜を被覆した被覆型半導体ナノ複合体を作成し、半導体ナノ粒子の活性酸素生成を抑制するとともに、粉末の凝集を抑制することにより、紫外線遮蔽特性を損なうことなく、活性酸素生成を低減する半導体のナノ構造制御技術の確立を目的として研究を行った。なお、可視光領域での透明性が高い紫外線遮蔽剤として注目されているセリアは、有機物の酸化を促進する触媒活性が強いことから紫外線遮蔽剤として利用されていなかったが、当研究者らは、カルシアの固溶およびシリカ被覆によりセリアの酸化触媒活性を低減可能であることを見出し、新規紫外線遮蔽材料としての利用を検討している¹⁻⁶⁾。無機ナノ粒子は凝集しやすく肌上に塗布した時の感触が劣る。無機ナノ粒子の肌上での感触を向上させるため、雲母等の板状粒子との複合化が行われているが、複合化により紫外線遮蔽特性が損なわれる。本研究では、紫外線遮蔽能を有する雲母状レピドクロサイト型チタン酸 $[\text{K}_{3x}(\text{Ti}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4]$ 粒子をフラックス法により合成し、図1のようにセリアナノ粒子と複合化し、紫外線遮蔽能を損なうことなく肌上での流動性(感触)を改善することを試みた⁷⁾。

一般に、高い紫外線遮蔽効果を持つ日焼け止め化粧品においては、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤との併用が行われることから、カルシア固溶セリア、酸化チタ



Generation and Control of Active Oxygen Species by the UV irradiation on Semiconductor Particles

Tsugio Sato

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials

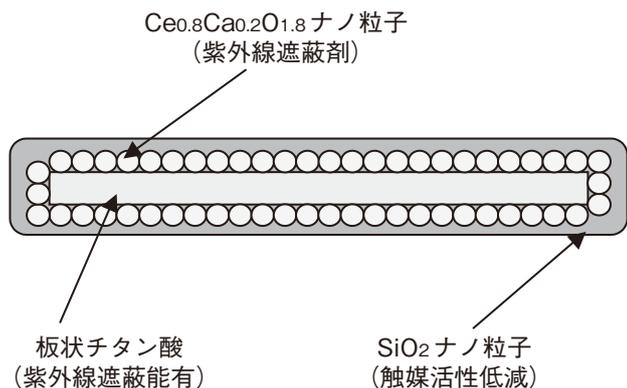


図1 雲母状チタン酸/セリア/シリカナノ複合体

ンおよび酸化亜鉛の光照射下における一重項酸素生成挙動を検討するとともに、光触媒活性を、最も汎用されている桂皮酸エステル系の紫外線吸収剤に対する分解により評価した。また、半導体の紫外線照射下における DNA 損傷挙動についても検討した⁸⁾。

2. 実験方法

カルシア固溶セリアナノ粒子 (Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}) の合成：

0.8mol・dm⁻³の塩化セリウム - 0.2mol・dm⁻³塩化カルシウム混合水溶液と 3 mol・dm⁻³NaOH 水溶液を水に滴下し pH12 で生成した沈殿を過酸化水素で酸化後、水でよく洗浄し、150℃で乾燥した後 700℃で1時間仮焼したものを試料として用いた³⁾。

雲母状レピドクロサイト型リチウム固溶チタン酸カリウム [K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O₄] の合成：

所定量の K₂CO₃、Li₂CO₃ および TiO₂ 粉末を白金坩堝中 800℃で 3 h 仮焼した後、所定量の K₂MoO₄ をフラックスとして、所定温度で所定時間反応させた。

K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O₄/Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8} 複合体の合成：

所定量の K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O₄ 粉末を蒸留水中に分散した後、0.8mol・dm⁻³の塩化セリウム - 0.2mol・dm⁻³塩化カルシウム混合水溶液と 3 mol・dm⁻³NaOH 水溶液を同時に滴下し、pH12 で沈殿を生成させ、さらに過酸化水素を滴下し沈殿中の Ce³⁺ を Ce⁴⁺ に酸化し、水で洗浄・乾燥後 700℃で1時間仮焼し白色の Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8} を雲母状 K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O₄ 上に形成させた。

光触媒活性評価：

試料をデカメチルシクロペンタシロキサン、トリオクタン酸グリセリルおよび紫外線吸収剤である 4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタンおよびパラメトキシ桂皮酸オクチルの混合溶液に加え、太陽光を1日照射後の有機紫外線吸収剤の残存量を GC/MS により定量した。また、比較のため粒子径 35nm および 10nm のシリカ・アルミナ被覆チタニアおよび酸化亜鉛ナノ粒子を用い同様の実験を

行った。

DNA 損傷試験：

試料粉末および DNA 試料 (pUC 18 Plasmid DNA: Nippon Gene) を水中に分散した後、水冷しながら水銀ランプの紫外線 (360 nm, 3.5mW) を照射し、DNA の構造変化をゲル電気泳動法により調べた。

一重項酸素生成特性評価：

試料の光照射により生成する活性酸素量を化学発光分析により評価し、光触媒活性との相関について検討した。一方、20mol%カルシア固溶セリア粒子を原料として用い、Na₂SiO₃ 水溶液の酸加水分解およびアンモニアを触媒としたチタンテトライソプロポキド (TEOS) 溶液の加水分解 (シード重合) により粒子表面にシリカ被覆を行い、得られた試料の酸化触媒活性をランシマット法により評価した。

3. 結果と考察

3.1 雲母状レピドクロサイト型チタン酸 [K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O₄] 粒子の合成

K₂CO₃、Li₂CO₃ および TiO₂ の配合比を変え、1000℃で 2 h 反応させた試料の XRD パターンを図 2 に示す。仕込み組成 x=0.19 では K₂Ti₄O₉、x>0.363 では Li₂TiO₃ が共存し、単一相レピドクロサイト型化合物が得られたのは x=0.27 の時のみであった。

また、x=0.19 の試料には柱状粒子、x=0.52 の試料には不定形粒子が共存しており、x=0.27 の試料はほとんど板状粒子のみであった (図 3)。これより、板状粒子はレピドクロサイト型チタン酸、柱状粒子は K₂Ti₄O₉、不定形粒子は Li₂TiO₃ に帰属されることがわかる。

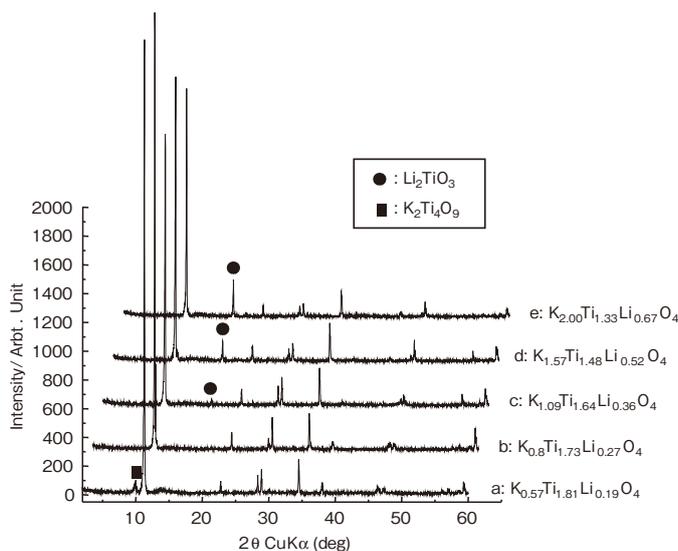


図2 K₂CO₃、Li₂CO₃ および TiO₂ の配合比の生成物相に及ぼす影響 (原料：K₂MoO₄ 重量比 = 1:1、反応温度：1000℃、反応時間：2 h)

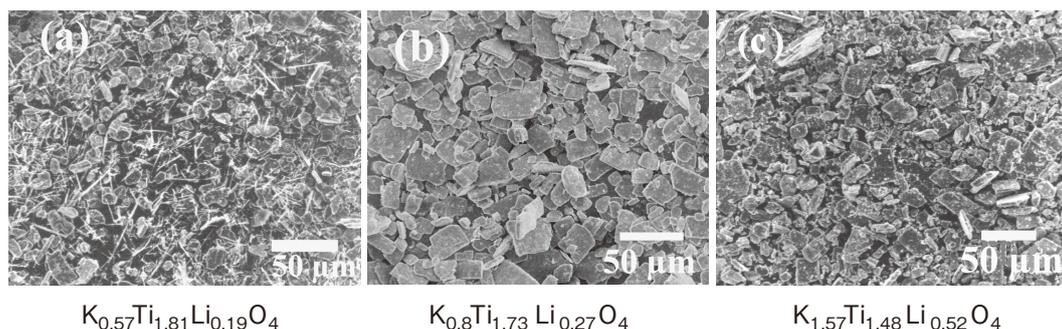


図3 粒子形態に及ぼす K_2CO_3 、 Li_2CO_3 および TiO_2 の配合比の影響

$x=0.27$ 、 K_2TmO_4 フラックス無では単一相レピドクロサイト化合物の生成に $1200^\circ C$ の高温が必要であったが、50wt%の K_2TmO_4 フラックス存在下では反応温度 $900-1100^\circ C$ でいずれもレピドクロサイト相単一相が得られ、 K_2TmO_4 フラックスが著しく反応を促進することがわかった。なお、 $900^\circ C$ では結晶成長が不十分であり、 $1100^\circ C$ では粒子が粗大化した (図4)。

$x=0.27$ 、 K_2TmO_4 フラックス添加量 50wt%、反応温度 $1000^\circ C$ での反応時間の影響を図5に示す。反応時間2～15hでアスペクト比はあまり変化しなかったが、粒径が $20-50 \mu m$ に増大しており、反応時間の制御により粒径を制御できることがわかった。

3.2 $K_{3x}(Ti_{2-x}Li_x)O_4/Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 複合体の合成

$x=0.27$ 、 K_2TmO_4 フラックス添加量 50wt%、 $950^\circ C$ 、2hの反応で合成した $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4/70wt\%$ $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 複合体および複合体表面の $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ のSEM写真を図6に示す。 $5-20 \mu m$ の滑らかな表面を有する $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ が合成でき、その表面に粒径 $5-15nm$ の $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ ナノ粒子が析出していることが確認できる。

30wt% $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4/70wt\%$ $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 複合体の薄膜透過スペクトルを図7に示す。予想通り $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ に紫外線遮蔽能の無い雲母を複合化すると紫外線遮蔽能が低下したが、紫外線遮蔽能を有する $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ との複合化ではむしろ $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 単独よりも紫外線遮蔽能の向上が認められた。なお、いずれの試料も可視部の透明性はほぼ等しかった。これより、雲母状チタン酸カリウムとの複合化では紫外線遮蔽能を損なうことなく、肌上での感触を向上させることが可能であることが明らかとなった。

3.3 半導体微粒子の光触媒活性および一重項酸素生成特性評価

$700^\circ C$ で仮焼後のカルシア固溶セリア粒子 (直径 $10-20nm$) とともに太陽光に1日間暴露した後のパラメトキシ桂皮酸オクテルおよび4-tert-ブチル-4'-メトキシジベン

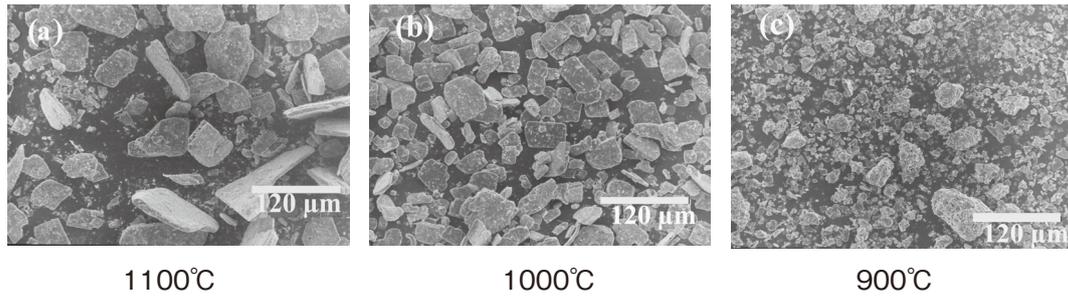
ゾイルメタン量を図8に示す。パラメトキシ桂皮酸オクテルは、いずれの試料でも照射後に cis 体の生成が見られたものの、試料残存率は、無添加で99.4%、20mol カルシア固溶セリアでは98.3%であったのに対し、チタニアでは97.4%、酸化亜鉛で88.6%であった。また、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンについても同様の結果が得られ、酸化チタンおよび酸化亜鉛による有機紫外線吸収剤の損傷と比較して、カルシア固溶セリアによる損傷は極めて少なかった。

紫外光照射による一重項酸素の生成を、一重項酸素から三重項酸素への変化に基づく発光 [$(^1O_2+^1O_2 \rightarrow ^3O_2+h\nu)$ (634, 762nm)] の強度測定により評価したところ一重項酸素生成量は、酸化亜鉛>酸化チタン>セリア>カルシア固溶セリアの順 (図9) ^{4,5)} であり、図8に示される光触媒活性の順と良く一致した。

3.4 紫外線照射下におけるDNA損傷

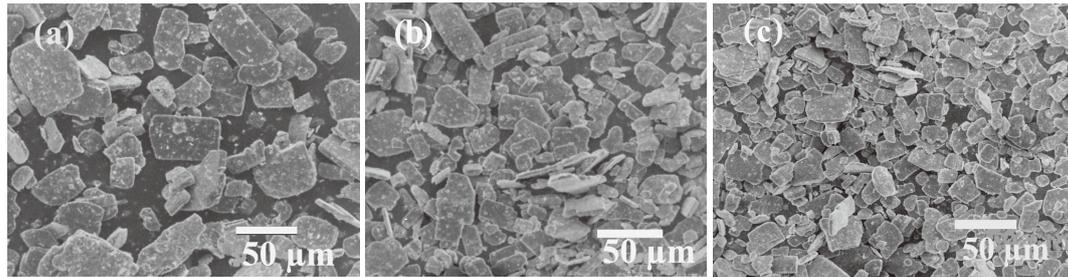
図10に (a) 試料無添加 (Blank)、(b) TiO_2 (Degussa P25)、(c) ZnO (和光純薬) および (d) $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 存在下でDNAに紫外線照射した後のゲル電気泳動パターンを示す。紫外線照射前の下部の強い蛍光はラセン構造DNA (Supercoil)、上部の弱い蛍光はラセン構造の解けたDNA (Relax) に帰属され、紫外線照射後、中間に現れる蛍光はRelax DNAの切断による直鎖構造DNA (Linear) に帰属される。 TiO_2 や ZnO 存在下ではLinear DNAの生成が認められるが $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ では全く認められなかった。

種々の試料存在下でのSupercoil DNAおよびRelax DNAの蛍光の相対強度の経時変化を図11に示す。 ZnO 存在下では30分程度でSupercoil DNAが消失し、Relax DNAは15minで最大となった後減少しており、Supercoil \rightarrow Relax \rightarrow Linearと変化するDNA損傷が起こることがわかる。一方、 CeO_2 、 $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 、 $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}/10wt\%$ SiO_2 いずれの試料でもRelax DNAの生成は認められるものの、その量はブランケットと同様であり、Supercoil DNAの減少は極めて僅かであった。これよりセリアは紫外線照射下におけるDNA損傷に対する加速効果は有せず、



1100°C 1000°C 900°C

図4 反応温度の影響 (原料: K_2MoO_4 重量比 = 1:1、反応時間: 15 h)



15h 5h 2h

図5 反応時間の影響 (原料: K_2MoO_4 重量比 = 1:1、反応温度: 1000°C)

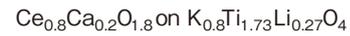
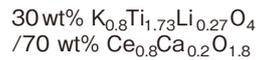
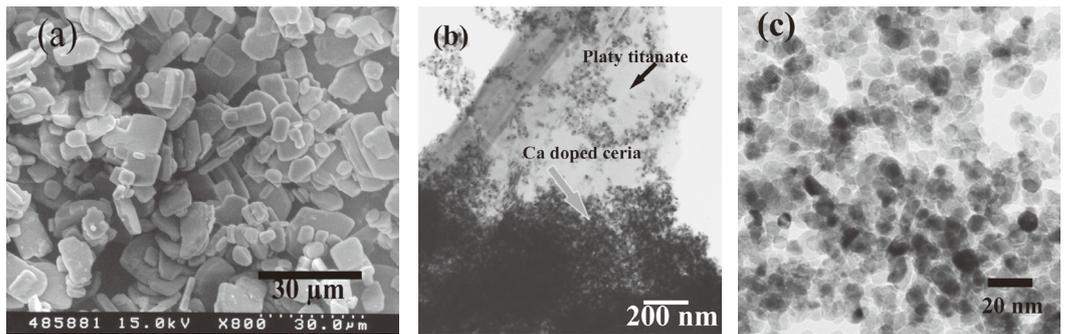


図6 $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ (K_2MoO_4 フラックス添加量 50wt%、950°C、2h)、30wt% $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ / 70wt% $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 複合体および複合体表面の $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ の SEM 写真

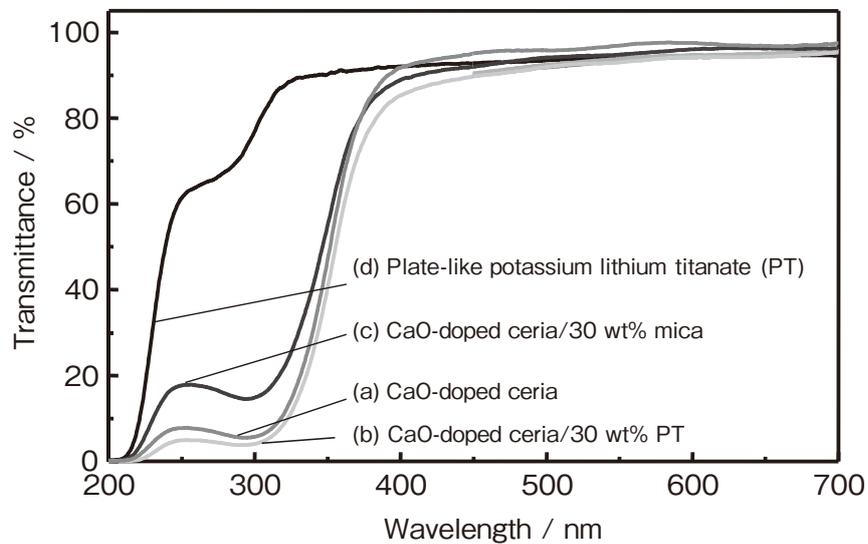


図7 a) $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 、(b) 30wt% $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ / 70wt% $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ 、(c) 30wt% Mica / 70wt% $Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ および (d) $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$ の薄膜透過スペクトル

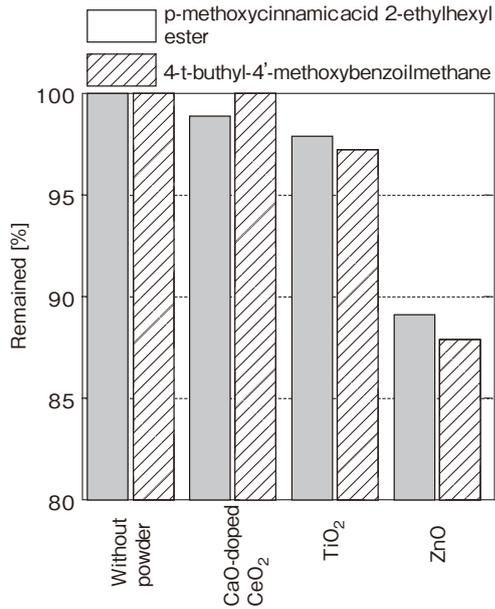


図8 太陽光1日照射後の(a)パラメトキシ桂皮酸オクチルおよび(b)4-t-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタンの残存量(溶液組成:61wt%デカメチルシクロペンタシロキサシ + 2 wt% + 16wt% 4-t-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタンパラメトキシ桂皮酸 + 1wt% トリオクタタン酸グリセリル)

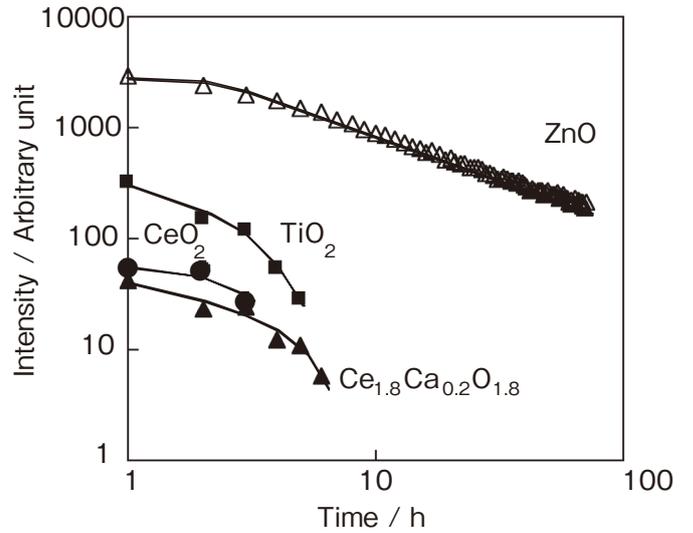


図9 紫外線励起による発光($\lambda > 600\text{nm}$)測定による一重項酸素生成量評価

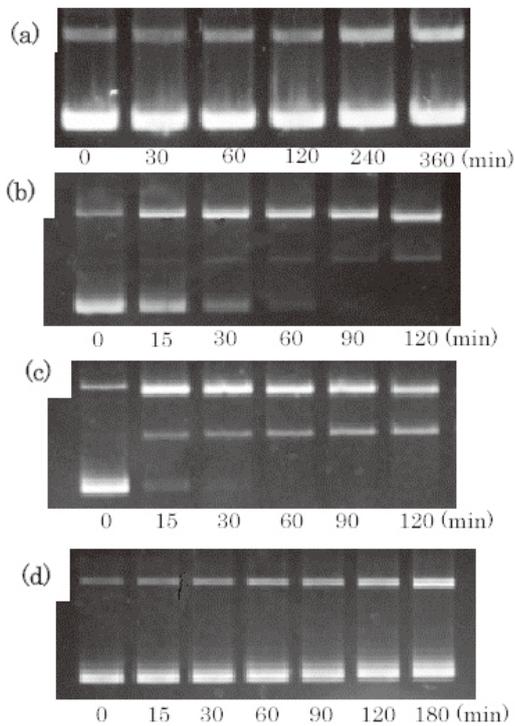


図10 (a) 試料無添加(Blank)、(b) TiO₂ (Degussa P25)、(c) ZnO (和光純薬) および(d) Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8} 存在下でDNAに紫外線照射した後のゲル電気泳動パターン

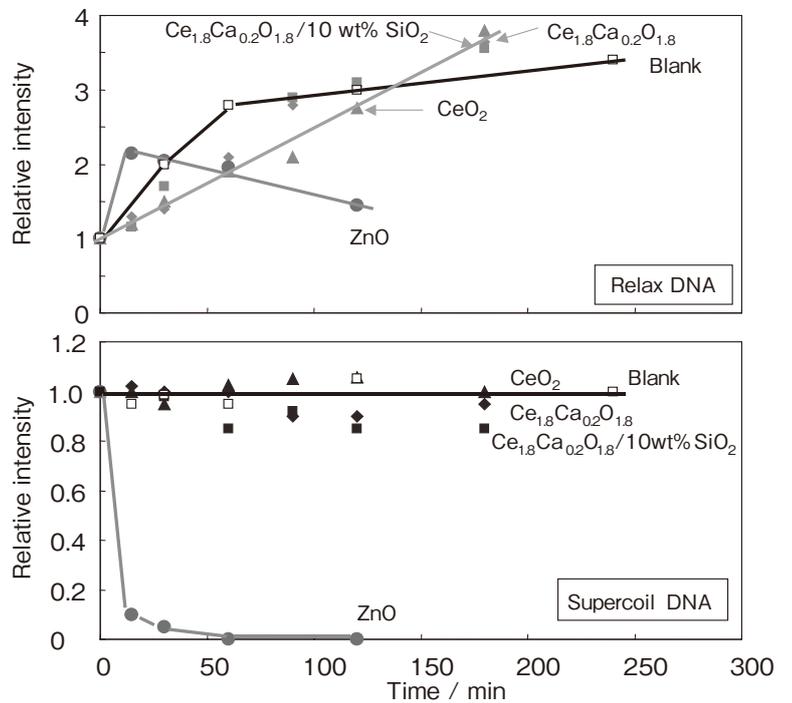


図11 (a) 試料無添加(Blank)、(b) ZnO (和光純薬)、(c) CeO₂、(d) Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8} および(e) Ce_{1.8}Ca_{0.2}O_{1.8}/10wt% SiO₂ 存在下で紫外線照射したDNAのSupercoilおよびRelax構造の相対変化

人体に対する安全性に優れているといえる。

3.5 シリカ被覆セリアの特性評価

アンモニアを触媒とする TEOS のシード重合 [Si(C₂H₅O)₄ + 2H₂O = SiO₂ + C₂H₅OH] により得られたシリカ被覆カルシア固溶セリアの TEM 写真を図 12 に示す。10 - 20nm 程度のセリア粒子状に数 nm のシリカ層が比較的均一に被覆されているのが観察される。

図 13 に XPS O1s スペクトルを示す。シリカ被覆前のカルシア固溶セリアには 2つのピークが観察され、528.8eV の強いピークは格子酸素、531eV の弱いピークは表面吸着酸素に起因すると考えられる。シリカ被覆試料に観察される 533.1eV ピークはシリカの格子酸素に起因し、529.5 eV のピークはカルシア固溶セリアの格子酸素に起因する。シリカの格子酸素に起因する 533.1eV のピークは、Na₂SiO₃ を用いたシリカ被覆の場合、TEOS を用いた場合より弱いことから、Na₂SiO₃ の酸加水分解では自発核の生成が多く、セリア表面に析出するシリカが TEOS のシード重合の場

合より少ないと予想される。また、セリアの格子酸素に起因するピークは、シリカ被覆により 528.8eV より 529.5eV に +0.7eV シフトした。これはセリア表面に被覆されたシリカは Ce-O-Si 結合を形成し、より電気陰性度の強い Si との結合による影響が現れたものと考えられる。

各試料の XPS Ce3d_{5/2} スペクトルを図 14 に示す。シリカ被覆によりピーク位置が 881.3eV から 882.5eV にピーク位置がシフトしており、この結果からも表面での Ce-O-Si 結合の形成が示唆される。

図 15 にランシマット法によるひまし油の酸化に対するカルシア固溶セリアの触媒活性評価結果を示す。シリカ被覆量の増加に伴い紫外線遮蔽能は低下したが、5 wt% 程度のシリカ被覆では紫外線遮蔽能の低下はわずかであった。シリカ被覆により酸化触媒活性が低減されたが、低減効果は、TEOS のシード重合による被覆の方が Na₂SiO₃ の酸加水分解による被覆より効果的であった。これは、本実験条件下では、TEOS のシード重合の方がシリカの生成速度が遅く、均一なシリカ薄膜が形成されたためと考えられる。

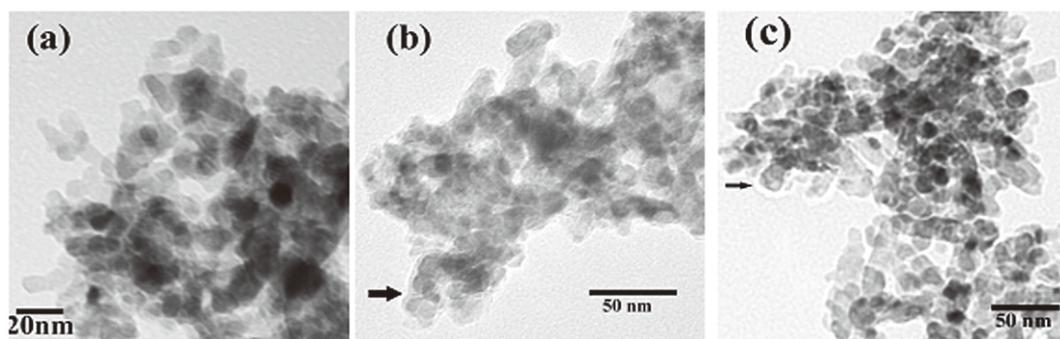


図 12 シリカ被覆カルシア固溶セリアの TEM 写真 (a) 被覆前 (b) 20wt% シリカ被覆 (45 min)、(c) 5 wt% シリカ被覆 (3 h)

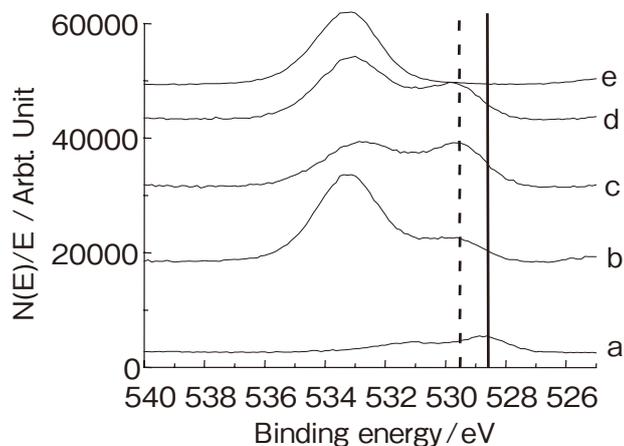


図 13 各試料 XPS O1s スペクトル、a: カルシア固溶セリア、b: 20wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (Na₂SiO₃, 45min)、c: 20wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (TEOS, 45min)、d: 20wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (TEOS, 3h)、e: シリカ

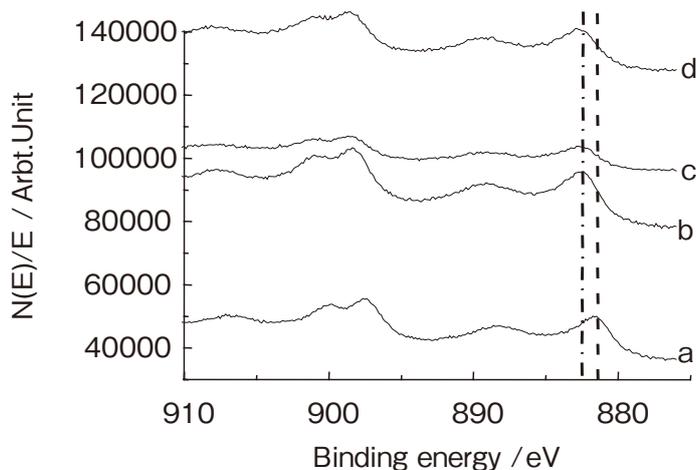


図 14 XPS Ce3d_{5/2} スペクトル、a: カルシア固溶セリア、b: 20wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (Na₂SiO₃, 45 min)、c: 20wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (TEOS, 45min)、d: 20 wt% シリカ被覆カルシア固溶セリア (TEOS, 3h)

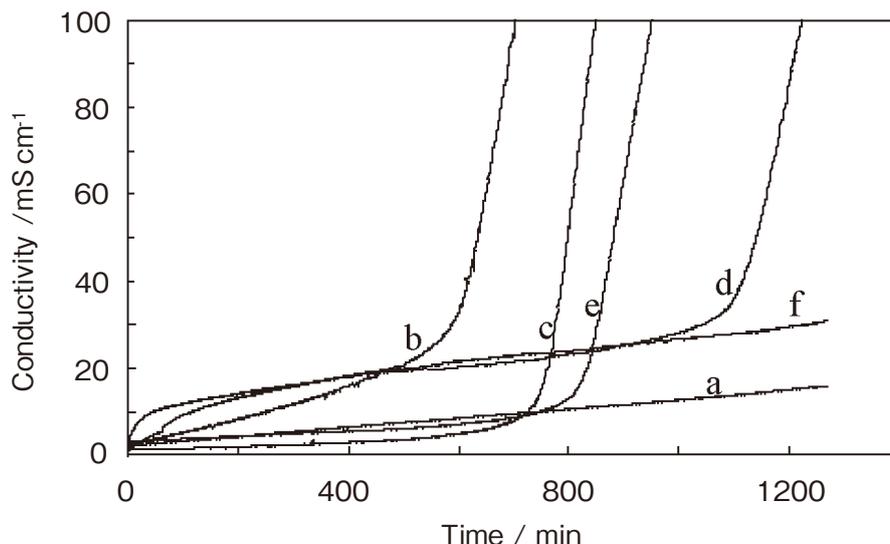


図 15 ランシマット法による酸化触媒活性評価 (酸化基質：ひまし油、温度：120°C)、a：ブランク、b：被覆無、c：10wt% SiO₂ (Na₂SiO₃)、d：20wt% SiO₂ (Na₂SiO₃)、e：10 wt% SiO₂ (TEOS)、f：20 wt% SiO₂ (TEOS)

4. まとめ

以上より、カルシア固溶セリアは、酸化チタンや酸化亜鉛と比較し光触媒活性、DNA 損傷促進および活性酸素の生成が少なく、人体に対する安全性に優れた紫外線遮蔽材料であることがわかった。また、セリアの有機物の酸化に対する触媒活性は、TEOS のシード重合によるシリカ被覆により効果的に低減可能であることがわかった。

(参考文献)

- 1) 矢部信良、百瀬禎一、佐藤次雄、藤本津佳、玉置篤、金属酸化物固溶酸化セリウム及びそれを配合した樹脂組成物又は化粧品、特願 2003-091584.
- 2) S. Yabe, T. Sato, Cerium Oxide for Sunscreen Cosmetics, *J. Solid State Chem.*, **171**, 7 (2003).
- 3) T. Sato, T. Katakura, S. Yin, T. Fujimoto, S. Yabe, Synthesis and UV-shielding Properties of Calcia-doped Ceria Nanoparticles Coated with Amorphous Silica, *Solid State Ionics*, **172**, 377 (2004).
- 4) 佐藤次雄、殷シュウ、藤代芳伸、長谷川恵、李鋭星、矢部信良、シリカ被覆セリアナノ複合体の合成と紫外線遮蔽特性、粉体および粉末冶金, **51**, 107 (2004).
- 5) 矢部信良、佐藤次雄、ナノサイズセリアを用いた新しい紫外線遮蔽剤の開発と応用, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **11**, 389 (2004).
- 6) A.M. El-Toni, S. Yin, Y. Hayasaka, T. Sato, Coating and Photochemical Properties of Calcina-doped Ceria with Amorphous Silica by a Seeded Polymerization Technique, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1293 (2005).
- 7) A.M. El-Toni, S. Yin, T. Sato, Particle Size Control of Plate-like Lepidocrocite-related Potassium Lithium Titanate Through Optimization of Synthesis Parameters, *Mater. Lett.*, **60**, 185 (2006).
- 8) A.M. El-Toni, S. Yin, Y. Hayasaka, T. Sato, Synthesis and UV-shielding Properties of Silica-coated Calcia-doped Ceria Nanoparticles via Soft Solution Processes, *J. Mater. Sci.*, (2006), in press.