

氏名	やべ しんりょう 矢部 信良
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成13年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	ソフト溶液反応による酸化セリウムナノ粒子の合成と紫外線遮断剤への応用に関する研究
指導教官	東北大学教授 佐藤 次雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 遠藤 忠

## 論文内容要旨

近年のオゾン層の減少に伴い、地上に到達する紫外線量の増加が報告されており、紫外線によるヒトへの影響に関しても盛んに研究が行われている。ヒトの皮膚を紫外線から防御する方法としては日焼け止め化粧品による方法が一般的であり、その有効成分として、有機系紫外線吸収剤や無機系紫外線遮断剤である、ナノメートルサイズの酸化チタンおよび酸化亜鉛の微粒子が用いられている。しかしながら、有機系紫外線吸収剤には安全性上の問題が指摘されており、酸化チタンや酸化亜鉛は光触媒活性が高く、老化の一因とされる一重項酸素の生成が報告されており、さらに酸化チタンにおいては可視光領域での透明性が低いという問題がある。したがって消費者からの、高い紫外線遮断効果と自然な化粧効果の両立という品質要求に十分対応する製品を提供するのは困難な状況にある。

酸化セリウムは、従来の無機系紫外線遮断剤に比べ可視光領域での透明性が高いという光学的特性から、紫外線遮蔽剤としての利用が期待されている。しかし、(1) ナノメートルサイズの酸化セリウムが持つ高い凝集性を制御した上での、工業的なナノメートルサイズの微粒子を製造するための技術が確立されているとは言えないこと、(2) 光触媒活性は持たないものの、高い酸化触媒活性を有すること、(3) 酸化チタンや酸化亜鉛が白色であるのに対し、 $\text{CeO}_2$  は淡黄色であること、等の問題点があった。本論文では、上記の問題点を解決した酸化セリウム系紫外線遮断剤の工業的な製造法の確立を目的とし、まず、結晶化学的な構造や表面状態の詳細な解析などを通じ、酸化セリウムのナノメートルサイズ化で起こる現象と、酸化触媒活性発現機構を本質的に理解する為の基礎的な検討を行った。さらに分散性を向上させる方法として酸化ケイ素による表面被覆、およびサンスクリーン製品への応用とその評価についても検討した。

### 第1章 緒論

太陽紫外線のヒトの皮膚に及ぼす影響、それを防御する化粧品製剤における紫外線遮断剤の問題点、酸化セリウム系紫外線遮断剤の特徴について述べる。また、酸化セリウムの応用例お

よび合成法などの研究動向について述べ、本論文の目的を明らかにした。

## 第2章 ソフト溶液反応による酸化セリウムナノ粒子の合成

本章では、常温、常圧下での水溶液中でのソフト溶液化学法を用い、塩化セリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液との中和反応により水酸化セリウムを調製し、これを過酸化水素で酸化することによる酸化セリウムを生成について、各反応過程における反応条件が、得られた酸化セリウムの粒子形状、微細構造、粒子の色調、光化学特性に及ぼす影響について比較検討した。その結果、(1)柱状の水酸化セリウム(III)を、塩基性条件下で酸化すると柱状の  $\text{CeO}_2$  (Fig.1) を生成し、酸性条件下で酸化すると不定形のナノメートルサイズ  $\text{CeO}_2$  微粒子が生成すること、(2)中和沈澱反応と同時に酸化反応を行うと、pHに依存せず不定形のナノメートルサイズ微粒子が生成すること、(3)柱状の酸化セリウムは微細な不定形粒子の集合体であることから、この反応は塩基性側ではトポクテリック反応、酸性側では溶解-析出反応で進行すると考えられたこと、(4)酸性領域で  $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{(IV)}$  の酸化反応を行うと白色の  $\text{CeO}_2$  が得られたこと、等の知見が得られ、ソフト溶液法を用いた微細構造制御の指針が明らかとなった。

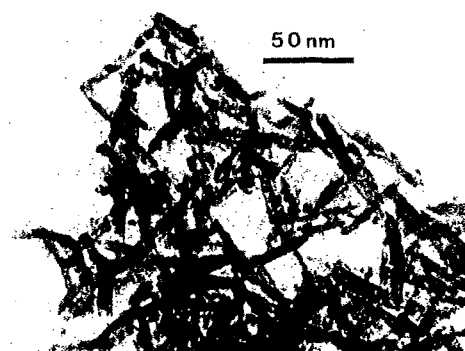


Fig.1 TEM micrograph of  $\text{CeO}_2$  formed by adjusting the solution pH above 11

## 第3章 金属イオン固溶による酸化セリウム酸化触媒活性の低減

本章では、酸化セリウム微粒子が、光触媒活性がないものの、油脂や皮脂を酸化する触媒活性を持ち化粧品原料としては配合に問題があることから、結晶化学的知見を応用しその酸化触媒活性を低減する方法について検討した。 $\text{CeO}_2$  は螢石構造をとるが、その8配位構造は  $\text{Ce}^{4+}$  のイオン半径が約4%程度理想状態より小さいために不安定である。そのため  $\text{Ce}^{4+}$  の一部が、よりイオン半径が大きい  $\text{Ce}^{3+}$  に還元され、安定な状態を取ろうとするため、この反応に伴い酸素欠陥の生成と共に酸素が放出され、このために高い酸化触媒活性を発現するという機構が考えられる。この反応を抑制するため、 $\text{Ce}^{4+}$  よりイオン半径の大きな金属イオン、あるいは低原子価のイオンとの固溶体の作成を検討した。その結果、(1)固溶限界はアルカリ土類金属では、Caが20 mol%、Srが10 mol%、MgとBaでは固溶しなかったが、希土類金属では検討した30mol%まで、すべて固溶すること、(2)CaOおよびSrOの固溶と、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の固溶により  $\text{CeO}_2$  の酸化触媒活性が抑制されること、(3)最も抑制効果が高かったのはCaO固溶の場合であり、 $\text{Ca}^{2+}$  の固溶が3価の希土類イオン固溶より効果が高い理由としては、 $\text{Ca}^{2+}$  固溶により固溶体結晶中に生



Fig.2 TEM micrograph of 20 mol% CaO doped  $\text{CeO}_2$  formed by adjusting the solution pH above 11

成される酸素欠陥量がより多く、酸素欠陥を形成する酸素放出反応が抑制されたためであると考えられること、(4)塩基性条件下で生成した柱状粒子の場合、無添加の  $\text{CeO}_2$  に比べ 20 mol%  $\text{CaO}$  固溶  $\text{CeO}_2$  (Fig.2) は、著しく粒子径が減少し、これに伴い、分散後に薄膜として評価した場合、可視光領域の透明性と、紫外光領域での遮断効果が共に向上すること、が明らかになった。

#### 第4章 $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ 固溶による酸化触媒活性の低減と光化学特性の制御

本章では第3章での知見を基に、皮膚への適用が可能な紫外線遮蔽材料として  $\text{CeO}_2$  に  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  を固溶した固溶体の調製をソフト溶液法を用いて検討した。その結果、(1)pH12で調製した場合の固溶限界は  $\text{Ca}$  が 20 mol%,  $\text{Zn}$  が 56 mol% であること、(2) $\text{Ca}$  固溶体の場合 pH11 以下で上澄み溶液中への  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出が見られ、pH7では仕込み量の約 90%の  $\text{Ca}^{2+}$  が溶出してしまうこと、(3) $\text{Zn}$  固溶体の場合 pH6 以下で上澄み溶液中への  $\text{Zn}^{2+}$  の溶出が見られること、(4)粒子形状は無添加の場合は酸性条件下でのみ不定形粒子が生成した (Fig.3a) が、酸化亜鉛固溶の場合、調製時の pH によらず不定形のナノメートルサイズ粒子 (Fig.3b) が得られること、(5)どちらの固溶体の場合も酸化触媒活性が著しく低下したが、その効果は  $\text{CaO}$  固溶の場合が、 $\text{ZnO}$  固溶の場合を上回ったこと、(6)光触媒活性は無添加の場合同様、 $\text{CaO}$  および  $\text{ZnO}$  固溶によっても、変化が見られず、実質的に活性はみられなかったこと、(7)光学的特性は紫外光領域での吸収は  $\text{ZnO}$  固溶の場合著しく増加し、 $\text{CaO}$  固溶の場合より遮断効果が高かったが、可視光領域での透過は共に無添加の場合より向上したが、 $\text{CaO}$  固溶の場合の方が透過率が高く、透明性が高いこと、を明らかにした。このように  $\text{CaO}$  および  $\text{ZnO}$  固溶  $\text{CeO}_2$  は紫外線遮蔽材料としての有用性が非常に向上していることを示した。さらに、 $\text{CaO}$  固溶の場合には置換固溶するが、 $\text{ZnO}$  固溶の場合には固溶量 10 mol% 未満の場合は置換固溶で、固溶量 10 mol% 以上では格子間に固溶することが推察された。

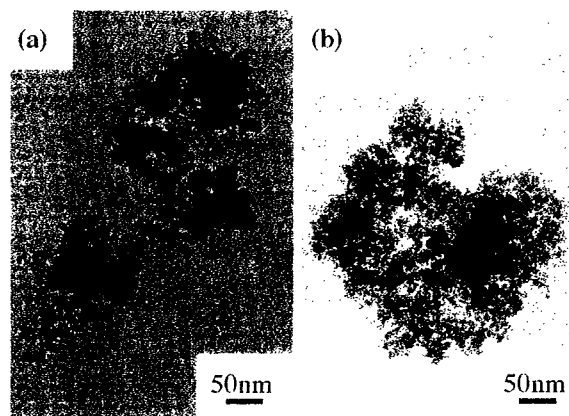


Fig.3 TEM micrographs of (a) undoped  $\text{CeO}_2$  and (b)  $\text{Ce}_{0.844}\text{Zn}_{0.156}\text{O}_{1.844}$  formed by adjusting the solution pH at 7

#### 第5章 酸化セリウム系ナノ粒子の酸化ケイ素被覆

本章では、触媒活性を持つ粒子の表面を不定形酸化ケイ素で被覆し活性を低下させることは、従来から行われているが、ナノ粒子表面に均一かつ効果的に不定形シリカを被覆するプロセスの検討を行った。 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  水溶液を用いて、酸化ケイ素被覆  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CaO}$  固溶  $\text{CeO}_2$  および  $\text{ZnO}$  固溶  $\text{CeO}_2$  の調製を検討した。その結果、酸化ケイ素被覆量の増加とともに酸化触媒活性が低下し、30 wt%の被覆では実質的に活性は消滅した。さらに、 $\text{CaO}$  または  $\text{ZnO}$  固溶と、酸化

ケイ素被覆を組み合わせると、材料としての有用性が向上した。また酸化ケイ素被覆により白色の  $\text{CeO}_{2-x}$  の酸化による黄変を防ぐ効果が見られた。酸化ケイ素被覆による紫外-可視領域の光学特性への影響は、被覆量 10~20wt%では、影響がほとんど見られなかった。また、不定形酸化ケイ素を被覆することにより、粒子を肌に塗布する際の感触が改良されることを明らかにした。

## 第 6 章 化粧品への応用とその評価

本章では、 $\text{CaO}$  および  $\text{ZnO}$  固溶酸化セリウムを酸化ケイ素被覆し、これの各種化粧品剤型への応用を検討した。その結果、(1)W/O エマルション系においては分散剤としてピロリドン変性アクリルシリコーン共重合体を併用することにより、分散処理物中の平均粒子径が著しく減少しており、このために高い SPF 値と同時に透明な仕上がりが得られること、(2)パウダーファンデーション系では微粒子酸化チタンを用いた場合に比べ、透明な仕上がりが得られること、(3)油性口紅系では製品本来の彩度を損なうことなく、高い SPF 値が得られること、(4)従来の酸化チタン、酸化亜鉛に比べ酸化セリウムおよびその酸化カルシウムおよび酸化亜鉛固溶体は、一重項酸素の発生が著しく少なく、よりヒフに対する安全性が高いことが示唆されること、を明らかにした。

## 第 7 章 結論

本論文を総括した。

# 論文審査結果の要旨

紫外線による皮膚障害の予防の重要性が高まる中、可視光領域で高い透明性を有する酸化セリウムの紫外線遮蔽剤としての効果が期待されているが、その微細構造制御や酸化触媒活性の低減化に関する知見は少ない。本論文は、酸化セリウムの合成法と紫外線遮断剤としての応用法の確立を目的として、反応過程、固溶種の影響などの諸因子が微細構造および物性に及ぼす影響を検討するとともに、サンスクリーン製品への応用とその評価についても検討したもので、全7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章は、ソフト溶液化学法を用いた酸化セリウムの合成法についてであり、塩化セリウム(III)水溶液から水酸化セリウム(III)を調製し、これを過酸化水素を用いて酸化し酸化セリウム(IV)を合成する反応に関する。結果として反応条件が、得られる酸化セリウム(IV)の粒子形状、粒子内部の微細構造、粒子の色調、光化学特性に及ぼす影響について明らかにしている。さらに、中和沈殿反応と酸化反応を同時に行うことにより、ナノメートルサイズの微粒子の得られることを初めて実証している。

第3章は、酸化セリウム微粒子が、光触媒活性がないものの、油脂や皮脂を酸化する触媒活性を持つことにより化粧品原料として配合することに問題があることから、結晶化学的知見を応用し、螢石構造の酸化セリウムの酸素8配位構造を安定化するため  $Ce^{4+}$  よりイオン半径の大きい金属イオンかつ/または低原子価を持つ金属イオンを固溶することに関する。その結果、酸化触媒活性の低減が可能なることを明らかにすると共に塩基性条件下で生成した  $Ca^{2+}$  固溶酸化セリウム(IV)では、粒子径が著しく減少し、紫外線遮蔽効果が向上することを示した。

第4章は、 $Ca^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  固溶酸化セリウム(IV)の調製に関する。その結果  $Zn^{2+}$  固溶体では反応のpHに依存せずナノメートルサイズの粒子が得られることを知見した。また、酸化触媒活性の低減効果は  $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  固溶体共に極めて高く、光触媒活性の発現しないことを明らかにした。

第5章は、触媒活性を持つ粒子の表面を非晶質酸化ケイ素で被覆し活性を低下させる方法に関する。ナノ粒子表面に均一かつ効果的に非晶質酸化ケイ素を被覆するプロセスに関する検討を行い、この方法により得られる粒子が肌に塗布される際の感触を改善できることを示した。

第6章は、化粧品製剤中において金属酸化物固溶酸化セリウム(IV)を応用することを目的に、グラフト型アクリルポリマーと処理することにより分散性を向上させ、各種剤型への配合を検討することに関する。その結果、製剤中に分散した金属酸化物固溶酸化セリウム(IV)が優れた紫外線遮断能力を持つことを明らかにすると共に、一重項酸素生成能が低く安全性が高いことを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上、本論文はソフト溶液反応による酸化セリウムナノ粒子の合成と紫外線遮断剤への応用において、反応条件および金属酸化物固溶の各要因の粒子形状、酸化触媒活性および光学的特性への影響を詳細に明らかにし、酸化セリウム系ナノ粒子の構造、機能および工業的な応用への指針を示したもので、無機酸化物材料化学および応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。