解説

色材, 73 [12], 615-623 (2000)

酸化セリウム系紫外線遮断剤の開発

矢部 信良*・佐藤 次雄**

1. はじめに

紫外線遮断剤は、大きく分けるとヒトの皮膚の紫外線への暴露を低減する目的と、材料の劣化を防止する目的で使用されるが、近年は、われわれの身の回りの様ざまな製品に付加価値として紫外線防御機能が要求されるようになり、紫外線遮断剤に対するニーズは広範化、多様化する一方である。とくに皮膚を紫外線から守る目的で使用される化粧品において、消費者の有機系化学物質の安全性に対する不安から無機系紫外線遮断剤が注目されている。このような背景のもと、現在も化粧品用途においては、微粒子酸化チタン、酸化亜鉛が汎用され、また新規開発も行われているが、ともに高い光触媒活性を持つこと、微粒子酸化チタンには肌上に使用した際の白浮き、また酸化亜鉛では短波長側での吸収能力の不足、といった問題が依然として解決されていない。そこでわれわれは、金属酸化物としては可視光領域での透明性が高いこと、光触媒活性が低いことから酸化セリウムを用いた無機系紫外線遮断剤に注目し開発を行っている。ここでは、紫外線の影響、化粧品市場における紫外線遮断剤の現状および問題点を述べた後、酸化セリウム系微粒子の開発について解説する。

2. 太陽光と紫外線の影響

太陽光とは太陽内部における水素原子どうしの衝突によりヘリウム原子が生成するときに生じる核融合エネルギーが放射されているもので、1億5千万km彼方から地表に降り注いでいる。とくに400nm以下の波長の光を紫外線と呼び、その生物への作用の違いにより320-400nmをUVA、290-320nmをUVB、190-290nmをUVCと分類されている。太陽光の分光エネルギー分布を図-1に示す。地球に降り注ぐ太陽エネルギーは電気エネルギーに換算すると1kW/m²、地球全体では1.77×10¹⁴kW程度となり、この総量の約6%（可視光52%、赤外線42%）を紫外線が占めるに過ぎないが、波長が短い

Fig. 1 Spectrum energy distribution of sunlight.
(a): Sunlight prior to contact with the atmosphere, (b): Unabsorbed sunlight after contact with the ozone layer, (c): Sunlight unscattered by molecules in the atmosphere, (d): Sunlight unscattered and unabsorbed by aerosols in the atmosphere, (e): Sunlight unabsorbed by aqueous vapor and oxygen molecules in the atmosphere.

めにきわめて大きな光エネルギーを有し、生物への影響がもっとも高い。波長による光エネルギーは280nm (4.4eV)、320nm (3.9eV)、400nm (3.1eV)となる。UVBとUVAの比率は1:10~20程度である。地上に届く光が減少するのは地球を取り巻く大気のためである。なかでも高度約10-35kmの成層圏に分布するオゾン層は、地球自身が備え持つ最も大切な紫外線のフィルターである。その光吸収スペクトルは、生体の正

〔氏名〕 やべ しんりょう
〔現職〕 株式会社コーセー
研究本部開発研究所
〔趣味〕 登山, ピアノ
〔経歴〕 1986年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程修了, 1986年より現職, 1999年より東北大学大学院工学研究科博士後期課程在学

〔氏名〕 さとう つぎお
〔現職〕 東北大学反応化学研究所教授
〔趣味〕 ハイキング, 園芸
〔経歴〕 1975年東北大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了, 1975年東北大学工学部応用化学科助手, 1987年東北大学工学部分子化学工学科講師, 1989年同助教授, 1994年より現職

平成12.6.5受理

Development of Cerium Dioxide as a Novel UV Filter
Shinryo YABE and Tsugio SATO

* 株式会社コーセー研究本部開発研究所
東京都板橋区小豆沢1-18-4 (〒174-0051)

** 東北大学反応化学研究所
宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 (〒980-8577)

常な生命維持および種の維持において最も重要な機能を果たす細胞内遺伝子 DNA の光吸収スペクトルにほぼ一致する。このフィルター作用 (210-310 nm の光吸収) により 290 nm 以下の UVC はまったく地表に到達せず、UVB もその一部が吸収される。

紫外線のヒトに対する直接的な影響としては、皮膚が悪影響を受けることが広く知られている²³⁾。血流量の増加によりみられる紅斑 (サンバーン)、皮膚中の色素形成細胞メラノサイトが紫外線に刺激されてメラニン色素を生成する黒化 (サンタン) は良く知られており、さらに皮膚の老化現象も生理的な影響より、環境、とくに紫外線の影響が大きいことが明らかになってきた。UVB による皮膚損傷はよく研究されているが、最近ではより皮膚の深いところ (真皮) まで到達する UVA がコラーゲンやエラスチン線維に作用し皮膚の老化を促進する光加齢という光化学反応を引き起こすことなどが報告されている。

皮膚には生理的に紫外線防御機能が備わっており、物理的作用としては先にあげたメラニンのほか表皮角質層中に含まれる trans-ウロカニン酸は UVB をきわめてよく吸収し、その結果 cis-ウロカニン酸へと異性化する⁴⁾。また UVB により DNA 分子中のプリン、ピリミジン塩基に起こる異常に対する、353 個のアミノ酸からなる p53 と呼ばれるたんぱく質の DNA 修復への関与や、活性酸素消去による防御機構も持っている。活性酸素は、たとえば補酵素 NADH などの色素団に吸収された光エネルギーが種々の活性酸素の形で放出されて発生する。皮膚内で活性酸素が発生するとスーパーオキシドデスムターゼ (SOD) が過酸化水素に還元し、これをカタラーゼなどの働きで水と酸素に分解する一連の反応が 10^{-9} 秒以内という速さで進行する。またケラチノサイト/メラノサイト連携による紫外線防御機能なども重要な働きをしている。以上述べたような数々の防御機能を上回る紫外線の照射によりサンバーンや、重篤な場合は皮膚ガンが引き起こされたりする。したがって生理的防御能だけでは、現代人の美しく、健康に、いつまでも、という要求に応えることは不可能で、人工的に皮膚を紫外線から守る必要性が生ずる。

一方、プラスチック、ゴム、色素などの有機材料が、太陽光線により、光劣化を起こすメカニズムについても、多数の報告があり、おもに、紫外線により化学結合が切断されて生じるラジカル種が劣化開始剤となり連続的に劣化が進行するといわれている。一般にある分子において吸収光のエネルギーが分子内の各結合の解離エネルギーにくらべて小さければ式 (1) のように電子が励起し、吸収光のエネルギーが分子内の最も弱い結合エネルギーより大きければラジカル解離になる。また酸素の存在下では次式のようにさらに分解が進む。

この一連の反応が高分子材料の光酸化劣化反応である。また紫外線領域に吸収をもたない高分子でも、微量の不純物 (または添

加物) の紫外線により生成するラジカル種等が劣化開始剤となり劣化が進行するといわれている。ポリエチレンテレフタレートやポリウレタンなどでは、ポリマーの基本骨格自体が紫外線領域に吸収をもち、ポリエチレン、ポリプロピレンなどでも弱い吸収がある。このような紫外線の影響を防ぐために各種の有機系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定化剤 (HALS) などが組み合わされて用いられている。

特許からみた新しい紫外線遮断剤の開発動向を示すものとして PATOLIS で 1994 年までの公開特許の件数をみると工業用の紫外線遮断剤より化粧品用のものが圧倒的に多く、国内の紫外線防御化粧料の公開件数は 1985 年から急激に増加した。以下に化粧品における紫外線遮断について述べる。

3. サンケア化粧品

3.1 評価方法

サンケア化粧品の UVB の防止効果を示す指標として、世界中で使われているのが “SPF” である。Sun Protection Factor の略記号で、日焼けのサンバーンをどの程度防止できるかという目安の数値である。1978 年米国食品医薬品局 (FDA) により確立された方法だが、世界統一基準ではない。日本では日焼けのしやすさで肌タイプを 6 種に分類し日本人の約 70% 程度を占めるどちらかという日焼けしやすい人を被験者として用いてサンスクリーン剤を塗らない皮膚と塗った皮膚に、キセノンアークシュミレーターを光源とした人口太陽光を一定時間ずつ照射し、翌日サンバーンの有無をしらべる。SPF とは紅斑ができる最小紫外線量が用いられたサンスクリーン剤によりどれだけ延長したかを比率によってあらわすものである。たとえば何も塗らない皮膚が照射時間 20 分で翌日サンバーンが観察され、一方サンスクリーン剤を塗った皮膚は 60 分照射により初めてサンバーンが観察されたとすると、この場合の SPF は $60/20=3$ となる。すなわち、この製品は何も塗らなかった場合よりも、時間にして 3 倍だけ長時間、サンバーンを起こさず日光浴ができるという目安となる。昨年 SPF が 100 を超える製品が発売されたが、高い SPF 領域では測定の実差が大きく信頼性が低下すること、米国や豪州では SPF の上限を設けており、国際的なレベルに合わせること等の理由により、日本でも 2000 年 4 月から 50 を上限とすることになった。その根拠としては、健康な日本人で紫外線に非常に敏感な人が、日本で最も紫外線の多い場所で、一日中日光浴をする場合でもサンバーンを起こさないために必要な SPF が 47 と計算されたことによる。ただし、それ以上の紫外線遮断効果を必要とする場合も考慮し、50 以上の SPF をもつものは、50+ と表示することになった。

これに対し UVA の防御効果を示す指標として 1996 年に日本で導入されたのが “PFA” Protection Factor of UVA である。UVA により惹起される持続型即時黒化反応を指標としたもので SPF の時と同様に人工太陽光を照射し、それぞれの 2~4 時間後の黒化が認められる最小の紫外線量をしらべる。これを SPF と同様の方法で比率にした上で (PFA) さらに換

算表により, これをPA (Protection grade of UVA) とし
て+, ++, +++の3分類で表示し, +が多いほどその防止
効果は高くなる。

3.2 サンスクリーン化粧品に求められる条件

紫外線吸収剤や紫外線散乱剤を配合した製品をサンケア製品
という。これらを剤型タイプ別に見ると, W/O エマルジョン
タイプ, O/W エマルジョンタイプ, パウダーファンデーション
などの固形タイプの3種類が主流で, その他, 油性の口紅や
可溶化型化粧水などでも紫外線遮断機能をもったものがある。
乳化タイプは紫外線吸収剤の溶解性に優れ, 紫外線散乱剤も多
量に配合され, 塗布してもほぼ透明なので, 紫外線防止用化粧
品の代表タイプとして市場に出回っている。このなかで W/O
タイプは皮膜形成剤の併用により皮脂や汗に強い化粧膜をつ
くる化粧もちを重視した製品に多く, O/W タイプのものは比較
的さっぱりとした使用感を重視した製品に多い。製品化に使用
される製造機器としてはエマルジョンの場合, ディスパー, ホ
モミキサーが汎用されるが, 最近さらに高せん断力をもつウル
トラミキサーが紹介されている⁵⁾。粉体製品の製造機器は, 化
粧品用の粉体はすでに微粉碎されたものを用いることが多いの
で, 粉碎を第一の目的に使うことは少なく, 凝集粒子をほぐ
し, 混合を速やかに行わせる目的で選択される。サンスクリー
ン化粧品開発の際に必要な条件としては, (1) UVA から
UVB までの広いスペクトルに対して紫外線遮断効果が高いこ
と。(2) なによりも皮膚に対する安全性が高いこと。(3) 熱,
光, 化学的に安定であること。(4) 皮膚上に塗布したときに透
明性が高いこと。(5) 官能すなわち肌に使用したときに不快感
の無いこと。(6) においが無いことなどが挙げられる。以下
に, これらの品質要求を具現化するために, サンスクリーン化
粧品に用いられる紫外線遮断剤について述べる。

3.3 有機系紫外線吸収剤

現在, 化粧品に配合されている紫外線吸収剤は 60 種を超え,
化粧品原料基準には 28 種類の紫外線吸収剤が収載されている。
表-1 にモル吸光係数 ϵ が 10000 以上で汎用される物質とその
構造式を示す。これに各社が独自に開発した吸収剤が加わる。
ほとんどが UVB に吸収極大を有するもので, 現在使用できる
UVA 吸収剤は少なく, 最近開発された UVA の吸収に効果の
ある 4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタンに注目が集
まっている。

3.4 無機系紫外線遮断剤

化粧品用途の紫外線遮断剤として汎用されているのは微粒子
の酸化チタンと酸化亜鉛で, 複合化, 形態の制御など現在も活
発な原料開発が行われているが, 微粒子酸化チタンは肌上で
Mie 散乱により青白く見えるため, 自然な化粧効果を損なうこ
とになり好ましくない。さらに微粒子酸化チタンはその高い光
酸化触媒活性により一重項酸素等の Reactive Oxygen Species
(ROS) を生成することが報告されており⁶⁾, 老化との関連が
指摘されている。このような状況のもと, 可視光領域での透明
性が高いこと, そして光触媒活性が低いこと等から酸化セリウ
ムに注目が集まっている。無機系紫外線遮断剤による紫外線の

Table 1 Structure of typical UV absorbers.

(1) 2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone
$C_{14}H_{12}O_3 : 228.25$
(2) Dihydroxy dimethoxy benzophenone disulfonic acid sodium salt	$C_{15}H_{12}O_{11}S_2Na_2 : 478.36$

(3) 2-Ethyl hexyl p-methoxy cinnamic acid
$C_{16}H_{26}O_3 : 290.40$
(4) 4-tert-butyl-4'-methoxy benzoin methaan
$C_{20}H_{22}O_3 : 310.39$

Fig. 2 Theory of photocatalytic reaction of semiconductors.

吸収, 散乱は光の波長, 粒子の屈折率, 粒子径, 分散媒体, 分散状態などの項目に大きく依存する。CeO₂ や TiO₂ のような結晶性化合物の電子構造は, 図-2 のように電子の充滿した価電子帯と電子の存在しない空の軌道である伝導帯からなるというモデルであらわせる⁷⁾。価電子帯の上端と伝導帯の下端のエネルギー差をバンドギャップという。固体に光を照射すると, バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光だけが吸収されて価電子帯の電子が伝導帯に励起される。その結果, 価電子帯には電子の欠陥, すなわち正孔が生じる ((5)式)。このようにして生成した電子と正孔は固体内を容易に移動でき, 固体表面で導電帯の電子は他の分子を還元し, 価電子帯の正孔は他の分子を酸化することができる ((6)式)。これが光-化学エネルギー変換, すなわち光触媒活性の原理ということになる。また, これ

Fig. 3 UV-Vis transmittance spectra of thin films with UV filters.

□ : 30 wt% SiO₂ coated CeO₂, ○ : 4 wt% TiO₂,
△ : 10 wt% ZnO

らの酸化・還元反応と同時に電子と正孔の再結合も起こり、その場合には熱あるいは光としてエネルギーが放出される ((7) および(8)式)。これが光吸収の原理であると考えられる。

酸化物のバンドギャップエネルギーはCeO₂が3.1 eV, TiO₂ (Anatase) が3.2 eV, ZnOが3.2 eVである⁸⁾。CeO₂のバンドギャップエネルギーがUVA吸収帯に含まれるためTiO₂より長波長側の吸収が期待される。図-3に微粒子酸化チタン、酸化亜鉛および酸化セリウムの分光特性の比較を示す。ジグリセリルトリイソステアレートと合成炭化水素(融点: 95°C)の9:1の混合物に試料をロールミルで分散し石英板上に厚さ25 μmの薄膜として塗布し、分光光度計で透過率を評価した。薄膜中の試料濃度は可視光領域での透明性を同程度とするために、微粒子酸化チタン4 wt%, 酸化亜鉛10 wt%, 30 wt%酸化ケイ素被覆酸化セリウム20 wt%とした。また屈折率はCeO₂が2.1, TiO₂ (Rutile) が2.72, TiO₂ (Anatase) が2.5, ZnOが2.2であり、このCeO₂の屈折率の低さにより可視光領域で散乱光の影響が少なく、微粒子酸化チタンのように青白い膜を形成することなく、透明性を確保することが可能となる。

紫外線を遮断するための最適粒子径については、酸化チタンでは理論的にStamatakisらにより求められ、UVAに対しては75-100 nm, UVBに対しては20-40 nmと報告されている。また酸化亜鉛に関しては60 nm以下であると報告されているが、酸化セリウムに関してはこのような検討はいまのところみあたらない。粒子径が小さくなると表面エネルギーが増大し、

粒子同士の凝集力が大きくなる。したがって理想的な紫外線遮断効果を得るためには、どのような媒質中で、またどのような方法で粒子の分散性を向上させるかが最適粒子径の選択と同様に重要である。さらに粒子径の減少による表面積の増加に伴いその触媒活性の増加が問題となってくる。酸化セリウムも微粒子化すると高い酸素酸化触媒活性をもつという問題があり、油脂の酸化劣化を促進する。このため酸化セリウム単体としては、紫外線遮断剤としての応用は紫外線カットガラスなどでなされているが、サンスクリーン化粧料での使用には問題があった。

4. 酸化セリウム系紫外線遮断剤

4.1 酸化セリウム微粒子の合成

ナノメートルサイズの微粒子は特異な物理的・化学的性質を持ち注目を集めている。ここでは化粧品用途の紫外線遮断剤に限らず様々な目的をもった酸化セリウム微粒子の合成例のいくつかについて簡単に触れる。

均一沈殿法やゾル-ゲル法、電気化学法等の湿式合成法は、比較的穏和な条件で反応が進行し、化学組成や形態が制御された単分散粒子の合成が容易であることから多くの研究が行われている⁹⁾¹⁰⁾が、生成物はアモルファスで結晶化のために熱処理を必要とし、この時粒子の凝集をとまなうことが多い。これに対して高温高压水を反応媒体とする水熱合成では結晶性化合物を直接、短時間で合成できる。水熱法による合成例としては、硫酸セリウム水溶液にアンモニア水を加え、これを180°C/5h処理し、3 nmの一次粒子径の酸化セリウムが得られたという報告¹¹⁾、過酸化水素水を加えた塩化セリウム水溶液にアンモニア水を加え酸化セリウムゲルを沈殿させこれを150°C/24h処理することで、平均粒径は20 nmだが結晶性の高い酸化セリウムが得られた例¹²⁾、などがある。

Relaxative auto-dispersion (RAD) 法により、3-6 nmの平均粒子径を持つ酸化セリウム超微粒子を合成したとの報告もある¹³⁾。RAD法とは熱力学的に準安定な状態に固定されたナイロンに接触したセリウム金属が、ナイロンを熱緩和することにより微粒子化し、これを空気酸化する方法である。ただし、粒子は高分子マトリックス中に保持された特殊な状態で存在している。

またシクロヘキサン中で非イオン性界面活性剤の逆ミセル内に硝酸セリウム水溶液を可溶化し、これとアンモニア水を可溶化した逆ミセルの衝突を反応場として利用すると、活性剤の吸着層による立体障害により粒子の成長が抑制されるため平均粒径2.6 nmの酸化セリウムが得られることが報告されている¹⁴⁾。

微粒子ではないが、酸化セリウム中の不純物であるPr₆O₁₁の含有量が10 ppm以下であると1000°C以上の高温で処理した時の変色が防げる¹⁵⁾という。また酸化セリウムのもつ触媒活性を低下させるために比表面積が理論比表面積の10倍以下にするという例¹⁶⁾もあるが、この場合は必然的に粒子径が大きくなり、高い紫外線遮断効果は期待できない。触媒活性を低減し、

なおかつ微粒子を分散させた状態で固定する方法として、無機物との複合化が盛んに検討されている¹⁷⁾¹⁸⁾。以下にそのいくつか例を紹介する。

4.2 母粉体を用いる酸化セリウム複合体

硝酸セリウムとアンモニア水を微粒子酸化チタンに加えた後600°Cで焼成する方法¹⁹⁾、また天然および合成シリカ、さらに層状のマイカ、タルク、セリサイト等の化合物などの母粉体を不溶性セリウム化合物とアモルファスシリカで被覆しこれを500°C以上で焼成する方法²⁰⁾²¹⁾などが知られており、とくに酸化チタンとの複合化は数多くの例がある²²⁾²³⁾。これらの方法は母粉体の表面を利用するために本質的に粒子中の酸化セリウム重量%を高くできないために、製品に応用した場合、透明性は高いが紫外線遮断能力が不足するか、あるいは母粉体の特性に影響され酸化セリウムの特徴が発揮しづらいという問題がある。しかし最近、一次粒子径が8-10 nmの酸化セリウムをホウ酸と尿素が溶解したエタノール溶液に超音波分散し溶媒除去後、窒化、焼成処理し酸化セリウムの粉末表面に均一な低結晶性窒素ホウ素被覆を行うことで化粧品への応用性を向上させたとの報告がある²⁴⁾。酸化セリウムに限らず金属酸化物に対する官能上の評価は低い、最近の市場の傾向として、窒素ホウ素の滑沢性の高さは非常に好まれており、複合化により工業材料としての開発が期待される。また酸化セリウムではないが、最近リン酸セリウムの合成例がいくつか見られる²⁵⁾²⁶⁾。このような状況のなかで、われわれは、非常に穏和な条件下で反応が進行するソフト溶液化学反応を用いて、酸化ケイ素により被覆した酸化セリウム微粒子の開発に成功し、これを配合した製品が上市されている。次項にそれについて述べる。

4.3 ソフト溶液反応を用いた酸化ケイ素被覆酸化セリウムの合成と形態制御²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾

4.3.1 合成

40°Cの水をよくかくはんしながら、NaOH水溶液と、炭酸セリウムを塩酸で溶解して調製したCeCl₃溶液を、pHが11以下にならないよう同時に滴下した後、さらに過酸化水素水溶液を滴下して（これを操作Aとする）酸化セリウムを生成し、これを水で洗浄後90°Cの水に分散し、ケイ酸ナトリウム水溶液と、希硫酸を加えよくかくはんした後、pHを中性に調整し、濾過、水洗後、110°Cで乾燥した。図-4に反応途中の水酸化セリウム、図-5に30 wt%酸化ケイ素被覆をした酸化セリウム粒子のTEM写真をそれぞれ示す。

この柱状粒子は単結晶ではなく、微細な不定形結晶の集合体であった。この反応の中間生成物であるCe(OH)₃の粒子も、柱状だが単結晶ではなく、同様に微細な不定形結晶の集合体であり、粒子径も酸化反応の前後でほとんど変化が見られなかった。ここで酸化セリウムの粒子形態を制御する目的でCe(OH)₃の柱状結晶の成長を抑制するために上記の反応においてNaOH水溶液とCeCl₃溶液の滴下開始と同時にpH 11を保って過酸化水素水溶液も滴下する（これを操作Bとする）と、平均粒子径2-4 nmのsphericalな酸化セリウム微粒子が得られる（図-6）。いずれの場合もXRDにより立方晶CeO₂が確

Fig. 4 TEM micrograph of Ce(OH)₃.

Fig. 5 TEM micrograph of 30 wt% SiO₂ coated CeO₂ via method A.

Fig. 6 TEM micrograph of 30 wt% SiO₂ coated CeO₂ via method B.

認されたが、微小なCe(OH)₃のピークも存在し、これらの合成条件下では酸化反応が完全には進行しないことを示唆している。ここで興味深いことに操作AでpHを6に保って過酸化水素水による酸化反応を行うと操作Bの生成物と同様に平均粒子径2-4 nmのsphericalな微粒子を得る。操作AでのpH 6における酸化反応を20分間で行った反応経過をTEMで追うと、柱状粒子の割合の減少と共に、不定形の微粒子が混在しはじめ、やがてすべてspherical微粒子となっていく過程が観察された（図-7）。同じCe(OH)₃を経由する反応でもpH条件

Fig. 7 TEM micrograph during the oxidation reaction of $\text{Ce}(\text{OH})_3$.
 (a) Before the beginning of oxidation reaction, (b) 2 minutes after initiation of the reaction,
 (c) 8 minutes after initiation of the reaction, (d) 16 minutes after initiation of the reaction.

Table 2 Color of 30 wt% SiO_2 coated CeO_2 particles.

	L*	a*	b*
pH 6	93.2	-1.6	6.9
pH 11	96.3	-7.5	22.2

により CeO_2 粒子生成機構が異なると考えられる。なお操作 B の反応系においては pH によらず spherical な微粒子を得るがその粒子径は微妙に異なる。さらに興味深いことに操作 A および B の何れの方法においても酸化時の pH を酸性領域にすると、生成物として白色の酸化セリウムが得られた。金皿にプレス成形した 30 wt % 酸化ケイ素被覆酸化セリウム粉末を $L^*a^*b^*$ 系の測色器で測定したときの色調と、酸化時の pH との関係を表-2 に示す。どちらの生成物も XRD では、従来の淡黄色の酸化ケイ素被覆酸化セリウムと差はなかった。

4.3.2 光学特性評価

紫外線遮断剤の性能は、最終製品に配合した上で、ヒト皮膚上での SPF として評価されなければならない。しかし、すべての試料に関して *in vivo* での評価を行うのは莫大な時間と費用がかかるので *in vitro* での代替評価法が開発されている。その中で *in vivo* との相関が高いとされているのが Diffey 法³⁰⁾で、サージカルテープに測定したい試料を塗布し、これに紫外

光を照射し透過光を測定する方法がある。さらに簡便な方法として石英板法がある。これは紫外線遮断剤を適当な基剤中に分散し、これを石英板上に均一な厚さに塗布し分光光度計で測定するものである。ここでの評価は、8 wt % の試料を硝化綿の酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール混合溶液に加え ペイントシェーカーで ZrO_2 ビーズと共に 10~20 時間分散し乾燥後、試料濃度 34 wt %、厚さ $3\mu\text{m}$ の薄膜として、透過率を測定して行った (図-8)。操作 A および B を経由して生成した白色の spherical 酸化ケイ素被覆酸化セリウムの光学的特性は、335 nm 以下の領域では操作 A 経由の粒子の透過率が低く、335 nm より長波長側では操作 B 経由の方が透過率が低かった。操作 A で塩基性条件下で合成した柱状酸化ケイ素被覆酸化セリウム粒子は spherical な粒子にくらべ UV-A 領域では吸収が強く、粒子径が大きいほうが紫外線遮蔽効果が高いという結果を報告しているが、spherical な粒子どうしの比較では、粒子径がほとんど同じでも紫外線の透過効果に差が見られた。以上の結果からも紫外線遮蔽効果は、酸化セリウム粒子の凝集性・分散性に大きく影響されると考えられ、粒子径による最適な吸収波長の存在や、散乱と吸収の寄与する割合を今後検討する必要があることを示唆していると考えられる。

以上述べてきた方法により、われわれは実質的な紫外線遮断効果をもった原料を開発することに成功したが、原料として利

Fig. 8 UV-Vis transmittance spectra of thin films with ceria particles.

■ : CeO_2 prepared via method A (white), ○ : CeO_2 prepared via method B (white), △ : CeO_2 prepared via method A (yellow).

Fig. 9 Illustration of fluorite structure of CeO_2 .

用可能な程度に酸化触媒活性を低下させるのに相当量のシリカを必要とし酸化セリウム濃度としては 70 wt % 程度まで低下してしまい、そのため紫外線遮断効果が十分とはいえなかった。そこで、異種金属イオンの置換固溶により高い紫外線遮断効果と酸化触媒活性の低減を両立させることを検討したので、以下にそれについて述べる。

4.4 ソフト溶液反応を用いた酸化物固溶酸化セリウムの合成²⁹⁾³¹⁾³²⁾

一般に希土類の金属は 3 価の価数をとるがセリウムはプラセオジム、テルビウムとともに CeO_x ($1.6 < x \leq 2$) で表わされる不定比酸化物となる³³⁾。最も酸化された状態である CeO_2 は図-9 に示すような螢石 (fluorite) 構造をとる³⁴⁾。螢石構造中には 8 個の酸素原子があり、どれもエネルギー的には等価である。螢石構造をとる化合物中では、2 個の酸素欠陥が起こり得るが、3 個の酸素欠陥が存在するとその構造はきわめて不安定

Fig. 10 TEM micrograph of CeO_2 .

Fig. 11 TEM micrograph of 20 mol% CaO doped CeO_2 .

Fig. 12 TEM micrograph of 30 mol% Eu_2O_3 doped CeO_2 .

であるため、そのような欠陥は生成しない。螢石構造を取る低次酸化物は単位格子の化学式としては Ce_7O_{12} 、O/Ce 比 1.714 のものが報告されている。酸化セリウムの酸化力は Ce^{4+} が 8 配位をとるのに十分なイオン半径をもたないことから (イオン半径比 $r(\text{Ce}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) < 0.732$)、酸素を放出し酸素欠陥を形成し、 Ce^{4+} の一部をイオン半径の大きな Ce^{3+} に還元し 8 配位構造を安定化させることに起因すると考えられる。そこで Ce^{4+} よりイオン半径が大きく、かつ/または低原子価をもつ金属イオンの固溶による酸化セリウムの酸化触媒活性の低減を検討した。各種固溶体の合成は 4.3.1 に準じ、操作 A の方法で

CeCl₃ 溶液と各種塩化物溶液を同時に滴下し、塩基性条件において酸化をおこなった。酸化触媒活性の測定は Contactometric Determination Method の一種であるランシマット法を用い、ひまし油中 10wt % の試料をかくはん後、130°C で 20 L/h の空気をバブリングさせ、ヘッドスペースの空気を水に導入し、トラップされた揮発性のひまし油分解生成物による水の導電率の時間による変化の度合を酸化触媒活性の高さとみなして評価を行った。さらに空気存在下、pH 3、40°C でフェノール水溶液に試料を加え波長 290 nm 以上の UV 光を照射して、酸化セリウムの光触媒活性を測定した。

合成した粒子の TEM 写真を示す。固溶していない酸化セリウム (図-10) と 20 mol % 酸化カルシウム固溶酸化セリウム (図-11) を比較すると Ca²⁺ の固溶により粒子径がいちじるしく減少していることがわかる。なお図-12 に見られるように Eu³⁺ の固溶によっても粒子形状が変化している。図-10 から 12 に示した試料はすべて塩基性条件下で H₂O₂ を用い酸化反応を行い調製した。さらに、図-13 と図-14 に、それぞれ塩基性条件と酸性条件で H₂O₂ を用い酸化反応を行い調製した 20 mol % 酸化カルシウム固溶酸化セリウムを 300 kv 超高圧 TEM により観察した微構造を示す。塩基性条件下で酸化を行った試料で観察される柱状の粒子は、結晶格子の方向性から、酸性条件下で酸化を行った試料とほぼ同じ粒子径の spherical な超微粒子の集合体であることがわかる。

Eu³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Ca²⁺ の固溶により CeO₂ のヒマシ油に対する酸化触媒活性が抑制されたが、とくに図-15 に示すように Ca²⁺ の 20 mol % 固溶場合の効果が高かった。Ca²⁺ を固溶した場合のほうが 3 価の希土類イオンを固溶するよりも効果が高かったのは、Ca²⁺ の固溶により生成される酸素欠陥量がより多いために、下記の反応式における平衡が左に移行し酸素放出反応が抑制されたことによると考えられる。ここで □ は酸素欠陥をあらわす。

酸化セリウムに光触媒活性がみられたとの報告¹⁵⁾もあるが、フェノールの分解を見る限り酸化セリウムおよび 20 mol % 酸化カルシウム固溶酸化セリウムともに光酸化触媒活性は非常に低いことが明らかになった (図-16)。これは CeO₂ 結晶中の酸素欠陥サイトが電子と正孔の再結合中心となり、光励起により生成される電子と正孔の寿命が短いためと思われる。図-17 に CeO₂ と CaO 20 mol % 固溶 CeO₂ の UV 遮断効果比較を示す。Ca 固溶体は可視光領域から 350 nm 付近までは透明性が高く、それより短波長側で吸収効果が優れていた。吸収能のある CeO₂ 濃度が 20 % も減少しているにもかかわらず、効果が向上した理由は、CaO 固溶体の粒子径がいちじるしく減少したため、分散性が向上し紫外光領域での吸収効率が向上したと考えられる。また可視光領域での透明性が向上したのも同様に粒子径の減少により散乱の影響が減少したことによるためであると考えられる。

Fig. 13 TEM micrograph of 20 mol% CaO doped CeO₂ formed by adjusting the solution pH above 8 during oxidation reaction.

Fig. 14 TEM micrograph of 20 mol% CaO doped CeO₂ formed by adjusting the solution pH below 7 during oxidation reaction.

Fig. 15 Evaluation of the catalytic activity at 120°C with Rancimat System.
 × : Blank (without catalyst), ■ : Undoped CeO₂, □ : 5 mol% CaO doped ceria, ▲ : 10 mol% CaO doped ceria, ● : 20 mol% CaO doped ceria.

5. おわりに

酸化セリウムを用いた紫外線遮断剤の開発は、まだまだ始ま

Fig. 16 Photocatalytic activity for the decomposition of phenol by irradiating UV rays.

◆ : Commercial undoped ceria, ▲ : 20 mol% CaO doped ceria and ○ : TiO_2

Fig. 17 UV-Vis transmittance spectra of thin films with undoped ceria and doped ceria.

△ : Undoped ceria, ● : 20 mol% CaO doped ceria, □ : 30 mol% Eu_2O_3 doped ceria.

ったばかりであるように感じる。本稿では化粧品での応用を目的とした開発を中心に述べてきたが、この分野では市販されている無機系粉体が、何らかの表面処理をされずに製品中に配合されることは稀であり、各社独自の表面処理技術を駆使して、各社独自の分散媒中に分散することで製品への配合検討を行っている。つまり開発した素材の評価が一般化しづらいという問題があり、ここに汎用性の高い無機系紫外線遮断剤を開発する際のむずかしさがある。材料の紫外線防止についてはあまり触れることができなかったが、この分野ではとくにコスト面での制約が大きく、ここでも汎用性の高い紫外線遮断剤を開発し、これを大量に製造することが求められるであろう。いずれにしろ、酸化セリウムの特徴を生かした紫外線遮断剤の開発が今後より一層盛んになるためには、メーカー、ユーザーそれに学会の連携が非常に重要である³⁵⁾。

文 献

- 1) 「先端材料応用事典」編集委員会編, (株)産業調査会, 先端材料応用事典, p 361.
- 2) 光井武夫編: “新化粧品学”, p 32, 南山堂.
- 3) 浅野 新: 表面化学, **15**, 173 (1994).
- 4) I. Kurimoto, R. Streilein: *J. Immunol.*, **148**, 3072 (1992).
- 5) K. Takagi: *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **30**, 36 (1996).
- 6) R. Cai, K. Hashimoto, K. Ito, Y. Kubota, A. Fujishima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1268 (1991).
- 7) 佐藤次雄: 表面, **31**[3], 252 (1993).
- 8) J. I. Pankove: “Optical Processes in Semiconductors”, p 412, Dover Publications, New York (1971).
- 9) P. Chen, I. Chen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[6] 1577 (1993).
- 10) Y. Zhou, R. Phillips, J. Switzer: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] 981 (1995).
- 11) M. Hirano, E. Kato: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[3] 777 (1996).
- 12) 特開平 11-228135.
- 13) T. Masui, K. Machida, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi: *J. Alloys and Compounds*, **127** (1997).
- 14) T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, T. Sakata, H. Mori, G. Adachi: *Chem. Mater.*, **9**, 2197 (1997).
- 15) 特開平 9-67121.
- 16) 特開平 9-67120.
- 17) フィラー研究会編: フィラー活用事典, 大成社, 207, (1994).
- 18) 紫外線遮蔽素材の特性と応用, 技術情報協会, 41 (1997).
- 19) 特許第 2635073 号.
- 20) 特許第 2576824 号.
- 21) 特許第 2635278 号.
- 22) 特許第 2895419 号.
- 23) 特開平 11-180829.
- 24) 増井敏行, 山元美佐, 足立吟也: 第 16 回希土類討論会要旨集, 60 (1999).
- 25) 特開平 11-209108.
- 26) 特開平 11-189766.
- 27) S. Yabe, S. Momose: *J. Soc. Cosmet. Chem. Japan*, **32**, 372 (1998).
- 28) 矢部信良, 百瀬重禎, 吉田栄, 佐藤次雄: 第 37 回セラミックス基礎科学討論会 講演要旨集, 128 (1999).
- 29) 矢部信良, 百瀬重禎, 山下美香, 吉田栄, 佐藤次雄: 第 16 回希土類討論会 要旨集, 124 (1999).
- 30) B. Diffey, J. Robson: *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **40**, 127 (1989).
- 31) 矢部信良, 百瀬重禎, 山下美香, 吉田栄, 川合辰也, 佐藤次雄: 第 10 回固体の反応性討論会 講演要旨集 (1999).
- 32) 山下美香, 亀山浩一, 矢部信良, 吉田栄, 藤代芳伸, 佐藤次雄: 日本化学会第 77 回秋季年会 要旨集 (1999).
- 33) L. Eyring: “Synthesis of Lanthanide and Actinide Compound,” ed. by G. Mayer, L. R. Morss, p 187, Kluwer Academic Publisher, Netherland (1991).
- 34) 足立吟也 編著: “希土類の科学”, p 270, 化学同人 (1999).
- 35) 矢部信良: 希土類, No.35, 47 (1999).