

# 紫外線遮蔽剤用単分散板状酸化セリウムマイクロ粒子の合成 及びその形態に由来する付加機能性の実現

東北大学多元物質科学研究所

殷 澍、佐藤 次雄

Monodispersed spherical, rod-like, and plate-like cerium oxide particles were successfully synthesized by homogeneous precipitation process followed by calcination in air at 400 °C. Monodispersed rod-like cerium carbonate precursor was produced at 70 °C for 2 h using the solution without pre-aging treatment, while monodispersed spherical precursor and plate-like precursor were obtained under the same conditions after pre-aging the solution at 25 °C for 72 and 144 h, respectively. In addition, micrometer sized plate-like cerium carbonate hydrate single crystal,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , was successfully prepared by another facile precipitation-aging process at room temperature using sodium hydrogencarbonate as precipitate reagent, and could be converted to plate-like cerium oxide  $\text{CeO}_2$  by calcination in air at 400 °C. The particle size of  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  could be controlled by precisely adjusting pH value of the solution and/or adding organic solvents such as ethylene glycol and various alcohols.  $\text{CeO}_2$  particles showed the same morphology and slightly decreased particle size compare with those of rod-like, spherical and plate-like precursors. In comparison with commercial  $\text{CeO}_2$  nanoparticles, the synthesized plate-like  $\text{CeO}_2$  particles showed lower photocatalytic and oxidation catalytic activity, higher slipping characteristic (comfort of use) and higher pearlescent (gloss value) as well as excellent UV-shielding ability, indicating the potential applications as a new type of multifunctional cosmetic materials.

## 1. 緒 言

無機材料による光吸収は、バンド間遷移が利用され、波長 400 nm 以下の紫外線の吸収には、バンドギャップエネルギー  $E_g$  が 3 eV 程度の半導体を用いることが必要である。チタニアや酸化亜鉛は既に紫外線遮蔽材料として利用されているが、高い光触媒活性を有し、活性酸素の生成による化粧品母材や有機成分の光分解、DNA の損傷、皮膚の老化促進などとの関連が指摘されている<sup>1), 2)</sup>。更に、ナノ粒子の安全性、酸化亜鉛には短波長側での吸収能力の不足、チタニアには大きな屈折率に起因する肌上に使用した際の白浮き現象などの問題がある<sup>3), 4)</sup>。酸化セリウムは可視光領域における透明性が高く、光触媒活性が低いという特長があり、新規無機紫外線遮蔽剤として注目されている<sup>5)–10)</sup>。無機系紫外線遮蔽剤ナノ粒子は凝集しやすく、肌上に塗布したときの使用感が劣るため、使用感の優れた雲母等の板状ミクロン粒子との複合化が行われている。しかし、雲母やタルクは紫外線遮蔽能を有しないため、この様な複合化は紫外線遮蔽能を低下させる<sup>11), 12)</sup>。本研究では、新規体質顔料  $\text{CeO}_2$  の合成技術の開発を目標とし、マイクロサイズセリア粒子の形態制御を行い、棒状、球状及び板状の単分散セリア粒子を合成し、特性評価を行うと共に、セリア粒子特性の形態依存性及び形態に由来する付加機能性に

いて検討した。

## 2. 実験方法

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を出発原料として用い、尿素、エタノールアミン、ヘキサメチレンテトラミン (HMT) などを沈殿剤として用いた。0.008 M の Ce 塩と沈殿剤を一定の割合で混合した溶液を調製し 50 °C 以下の低温でエージングを行った後、耐圧瓶に入れ密封し所定温度 (70–150 °C) で 2 h 反応を行い、反応後、濾過により沈殿物を回収し、蒸留水及びアセトンを用い洗浄した。低温エージング処理及び反応時間の影響などについて検討を行い、回収した沈殿物を 400 °C で 2 h 焼成し、形態が転写された酸化セリウムを得た。

更に、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤として用い、低温でエージングを行い、その後の熱処理プロセス無で、板状粒子前駆体の合成を行った。0.008 M–0.2 M の硝酸セリウム溶液に 0.1–0.5 M の炭酸水素ナトリウム溶液とアルコール類有機溶媒 (体積比は 0–30 vol%) をゆっくり混合させ、得られた沈殿物を 25–75 °C で 1–3 日エージングすることによって大きく成長した炭酸セリウム水和物が得られ、溶媒組成を変化させることによって粒子サイズ及び形態に及ぼす影響を検討した。前駆体を空气中 400 °C で 2 h 焼成し、形態が転写された酸化セリウムを得た。得られた試料の形態、組成、SEM, XRD, 粒子サイズ分布、拡散反射スペクトル、光沢度、酸化触媒活性、滑り性などを評価し、その機能性について検証した。

## 3. 結果及び考察

0.008 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と 0.5 M 尿素的混合水溶液を、25 °C でのエージングを基準として、反応条件の一部を変化さ



Synthesis of Monodispersed Cerium Oxide UV-Shielding Material with Plate-like Micro-size Particles and Their Additional Functions Related to Their Morphologies

Shu Yin\*, Tsugio Sato

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

せることにより、粒子形態やサイズに及ぼす反応条件の影響を調べた。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -尿素水溶液をエージング無しで直接70℃、2hの反応で生成された粒子は、ロッド状であり (Fig. 1-a)、25℃で72hエージングを行った後、70℃で2h加熱処理をすると均一な球状前駆体が得られた (Fig. 1-b)。

更にエージング時間を144hに延ばし、70℃で2h加熱処理を行うと、薄い板状炭酸塩前駆体が生成された (Fig. 1-c)。これらの前駆体は、400℃で2h焼成すると形状を保持したまま $\text{CeO}_2$ に転化した (Fig. 2)。Fig. 3にはロッド状及び球状前駆体粒子及び400℃の空气中で仮焼処理したものの

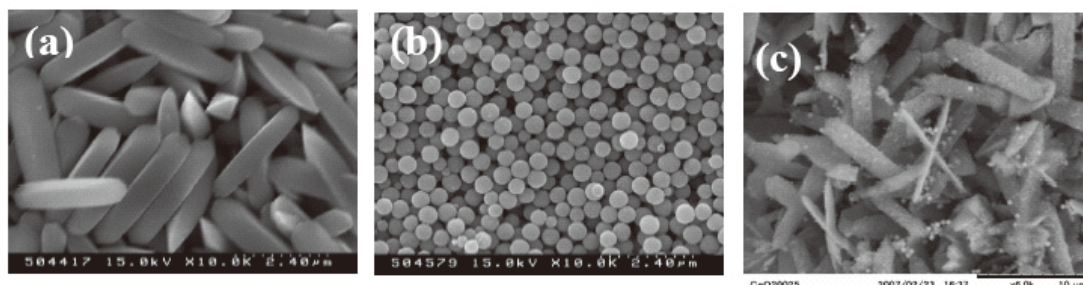


Fig.1 SEM photographs of cerium carbonate precursors synthesized in 0.5M urea aqueous solution at 25℃ with various pre-aging time of (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h, followed by heat treatment at 70℃ for 2h.

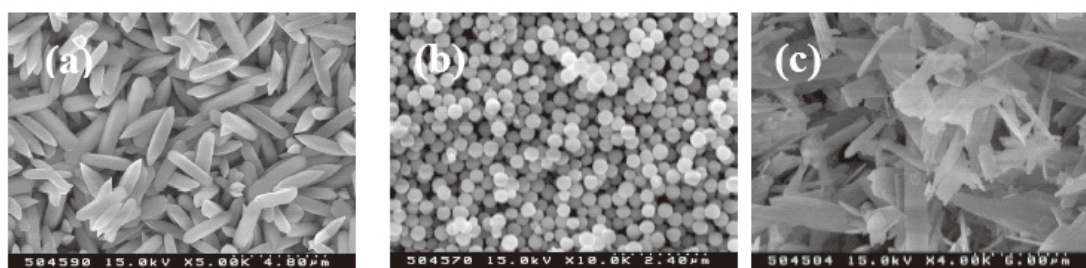


Fig.2 SEM photographs of the (a) rod-like; (b) spherical, and (c) plate-like  $\text{CeO}_2$  particles prepared by calcination of cerium carbonate precursors with various morphologies in air at 400℃ for 1h.

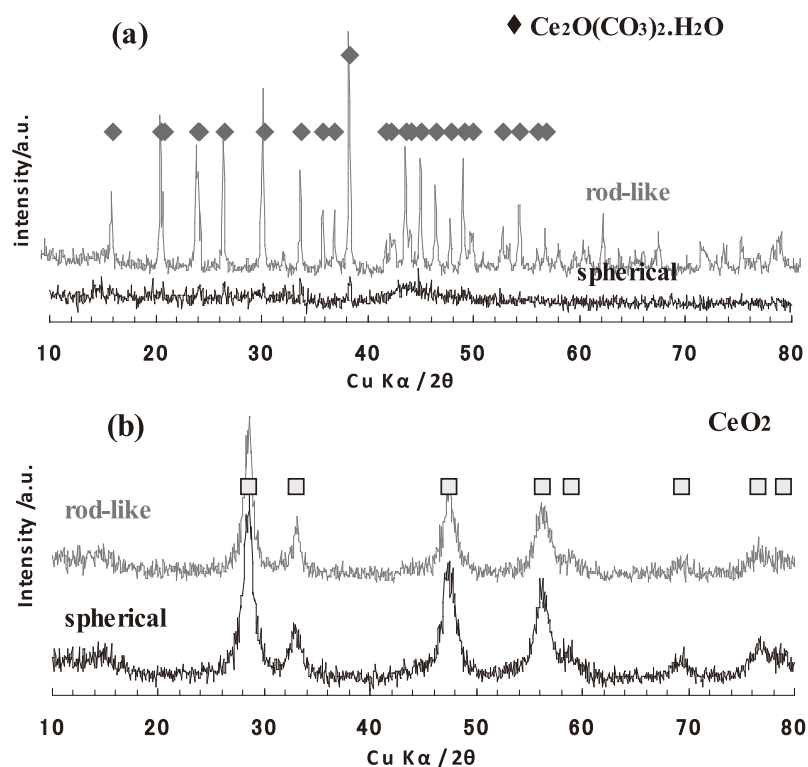


Fig.3 XRD patterns of (a) as-prepared rod-like and spherical cerium carbonate precursors and those of (b) ceria particles obtained after calcination at 400 °C for 1h. Rod-like sample was prepared without low-temperature pre-aging ; spherical sample was prepared with low-temperature pre-aging at 25℃ for 72h.

XRDパターンを示す。棒状粒子前駆体は炭酸塩 $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であるに対し、球状前駆体は結晶度が低く、非晶質に近い状態を示した。また焼成後の生成物はいずれも立方晶ホタル石型 $\text{CeO}_2$ であることを確認した。仮焼処理することによって、粒子形態を前駆体形態のまま残すことができ、粒子サイズは僅かに減少した。Fig. 4に球状前駆体粒子と酸化物の粒子サイズ分布を示す。非常に狭い粒径分布を示し、優れた単分散性を有することがわかる。粒子サイズは仮焼前の570nmより仮焼後488 nmに減少し、SEM写真と良く一致した。

また、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0.008 Mと0.5M トリエタノールアミンの水溶液をエージング無しで90℃で2 h処理した場合、65

%の収率で150nm程度のナノサイズ棒状前駆体を得た (Fig. 5)。前駆体の組成は水酸化セリウムであった。尿素水溶液では70–150℃で尿素の加水分解が進行し、アンモニアと炭酸ガスが放出されることによって、pHが上昇し、異なる形態を有する塩基性炭酸セリウム前駆体を得られる。トリエタノールアミンを沈殿剤として用いた場合、炭酸イオンが放出されないため、炭酸塩前駆体の代わりに水酸化物前駆体が生成され、異なる形態の前駆体を得られたと考えられる。低温エージングを行うことによって、溶液中に微細な核が生成され、僅かなpH変化でも生成した核の形態が変化するため、その後高温で速やかに反応を進行させると核成長が進行し、形態の異なる炭酸塩マイクロ粒子が

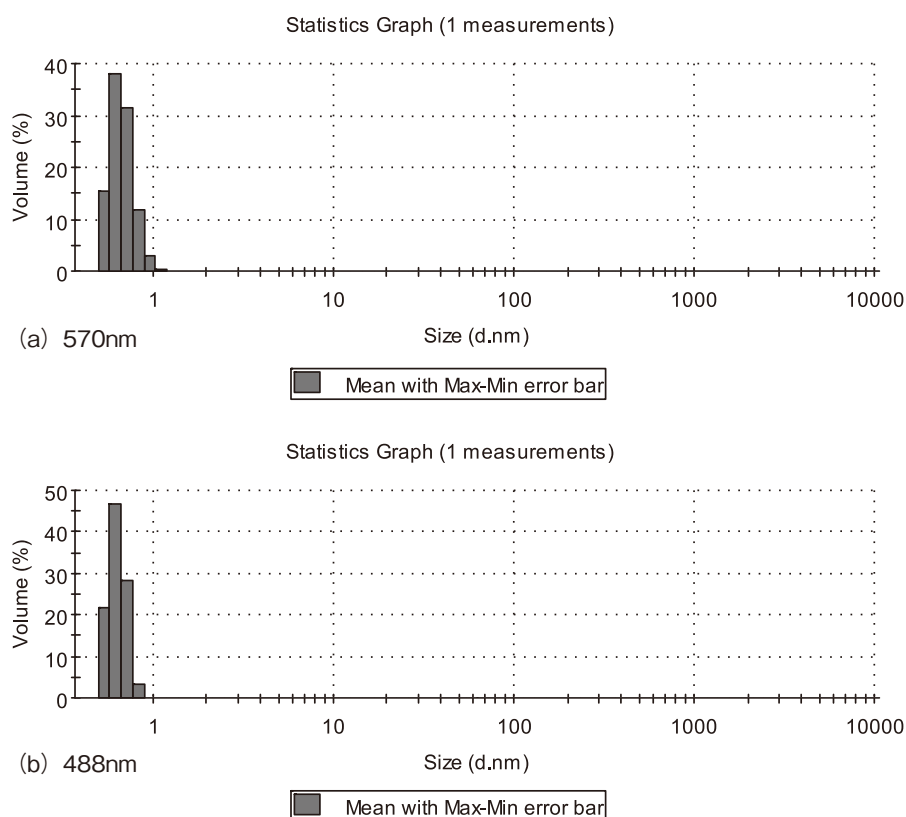


Fig.4 Size distributions of (a) as prepared spherical carbonate precursor and (b)spherical ceria particles prepared by calcination of carbonate in air at 400°C for 1h.

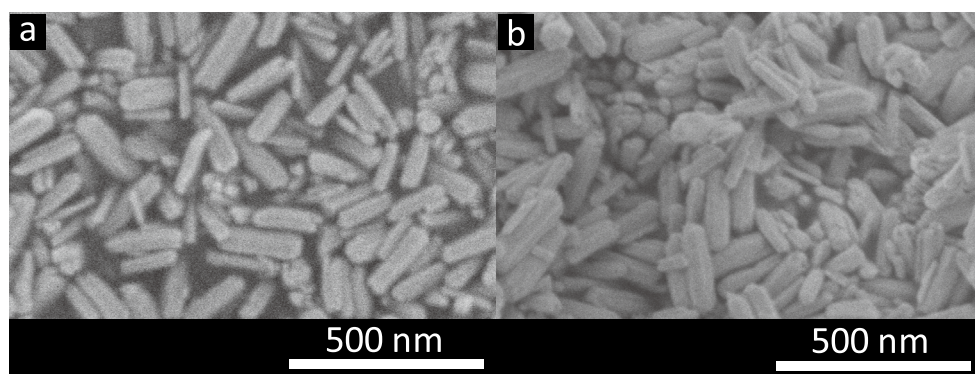


Fig.5 SEM photographs of (a) rod-like precursor synthesized in the presence of triethanolamine, followed by (b) calcination in air at 400°C for 1h.



成長したと考えられる。尚、沈殿剤として炭酸イオンを生成しないヘキサメチレンテトラアミンを用いた場合、不定形水酸化セリウムとなった。これより、粒子サイズはエージング温度、時間及び反応温度を変化させることによって制御することができた。例えば0.008 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と0.5 M 尿素の水溶液を50℃で24hのエージングを行い、90℃で2 h処理することにより、95%の収率で100～500nmの球状前駆体を得ることができた。さらに400℃で仮焼し前駆体を分解すると、前駆体の形態が転写された $\text{CeO}_2$ を合成す

ることができた。

生成した棒状 $\text{CeO}_2$ 粒子と球状 $\text{CeO}_2$ 粒子の特性評価を行い、形態の変化による粒子特性への影響を調べた。ゼータ電位測定により、棒状 $\text{CeO}_2$ 、球状 $\text{CeO}_2$ の等電点はpH 8.06、6.07となった。この等電点の差は、粒子表面の結晶面の違いによるものと考えられる。Fig. 6に示されるように、薄膜透過スペクトルの測定（膜厚12.5  $\mu\text{m}$ ）では棒状粒子に比べ球状粒子の透過率が全体的に減少していることが分かった。350 – 400 nmの吸収端はセリアのバンドギャップ構造に由来するものであり、吸収端の変化は粒子サイズの影響と考えられる。

尚、尿素を使う均一沈殿法の代わりに、炭酸水素ナトリウムを沈殿剤として用い、低温でエージングを行うと、直接板状炭酸セリウム水和物前駆体粒子を効率的に合成することが分かった。

Fig. 7に0.1 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を出発原料として用い、0.3 M  $\text{NaHCO}_3$ 溶液中25℃で24hエージングし合成した炭酸塩前駆体及び更にそれを400℃で仮焼し生成した酸化物のSEM写真を示す。仮焼処理する前の炭酸塩前駆体はEDパターンより単結晶であることが分かる（Fig. 7-a）。仮焼処理によって、粒子サイズが若干減少したものの、形態が保持されていた（Fig. 7-b）。尚、溶媒に20vol%のエタノールを加えた場合、類似した形態が得られ、粒子サイズは水溶液系に比べ減少した（Fig. 7-c, d）。これは溶液中粒子の生成は溶解再析出メカニズムによって進行するため、有機溶媒を

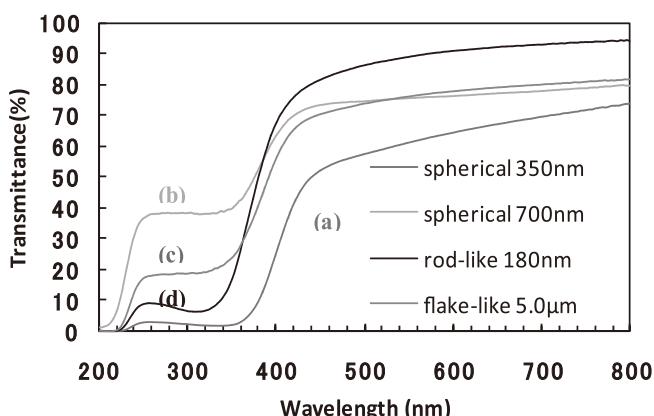


Fig.6 UV-Vis transmittance spectra of ceria thin film consisted of particles with various morphologies. (a) and (b) spherical morphology with particle size of 350nm and 700nm, respectively, (c) rod-like morphology with particle size of 180 nm, and (d) flake-like morphology with particle size of 5.0 $\mu\text{m}$ .

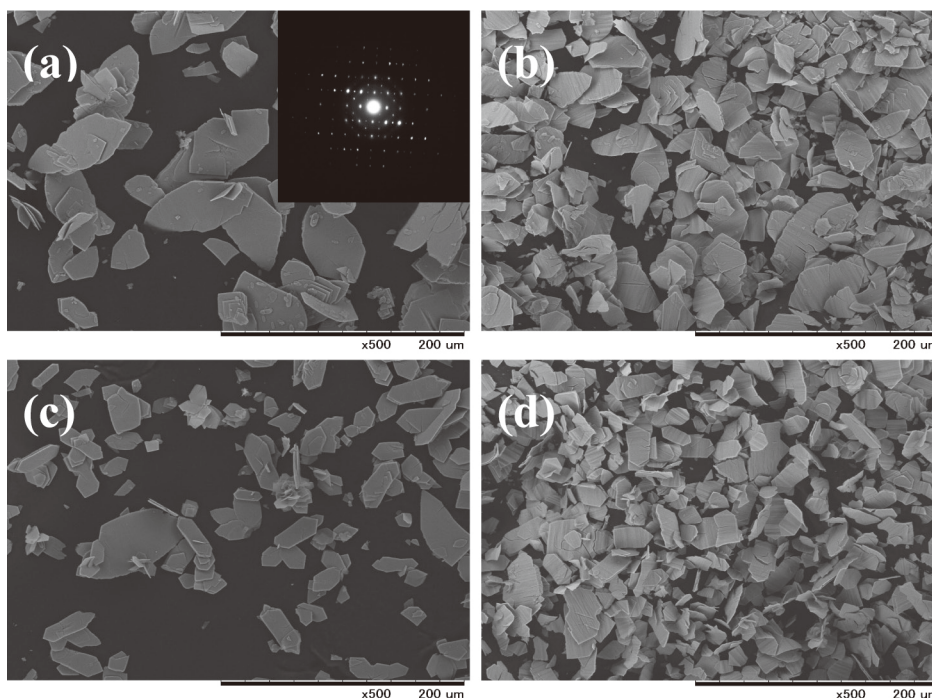


Fig.7 SEM photographs and ED pattern of (a)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  synthesized in  $\text{NaHCO}_3$  aqueous solution, (b) ceria particles synthesized by calcination of (a) in air at 400 °C for 1h; (c)  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  synthesized in  $\text{NaHCO}_3$  -20vol% EtOH solution, and (d) ceria particles synthesized by calcination of (c) in air at 400°C for 1h.

加えると、溶媒の誘電率が減少し、溶解度が減少したためと考えられる。エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの有機溶媒の添加も同様の効果が確認された。

Fig. 8に前駆体及び酸化物のXRDパターンを示す。前駆体サンプルの配性向性が高く、 $20^\circ$  付近の(004)ピークが非常に高い強度を示した。尚、 $10^\circ$  付近のピークは層状化合物であることを示唆し、リートベルト解析により試料が層状構造を有することが分かった。

Fig. 9は沈殿剤の影響を示す。炭酸水素ナトリウムの代わりに、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムを沈殿剤として

添加した場合、板状と針状粒子の混合物となった。尚、塩化セリウムを出発原料として利用すると、細長い板状粒子になり、硫酸セリウムを出発原料として利用すると、均一性が若干落ち、硝酸アンモニウムセリウムを出発原料とした場合、不定形になった。

尚、Fig. 10に示されるように、 $\text{NaHCO}_3$ 濃度と反応温度も生成物の形態に対し大きく影響を与え、高い処理温度では板状ではなく、ナノサイズ八面体或いはファイバー粒子に成長した。これより、板状粒子を作成するため、温度とpHの精密制御が必要であることが示唆された。

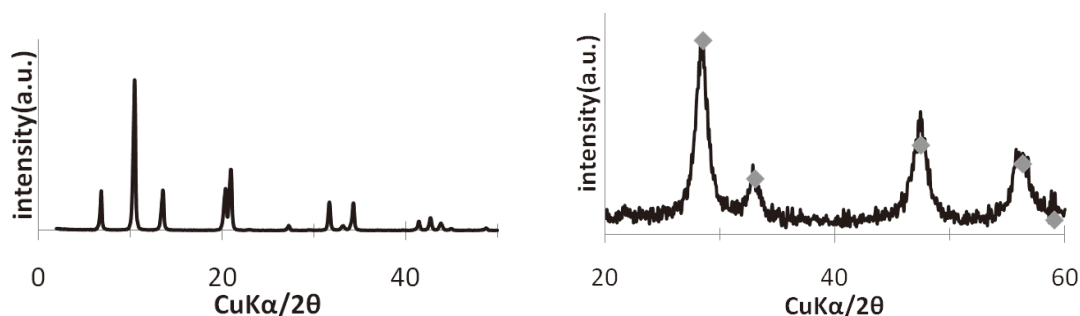


Fig.8 XRD patterns of (a) plate-like  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and (b) plate-like  $\text{CeO}_2$  particles.

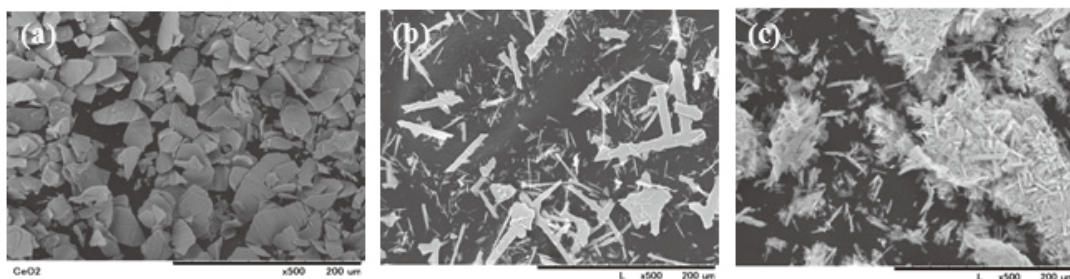


Fig.9 Effect of precipitation reagents on the morphology of the products. (a)  $\text{NaHCO}_3$ ; (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (c)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;

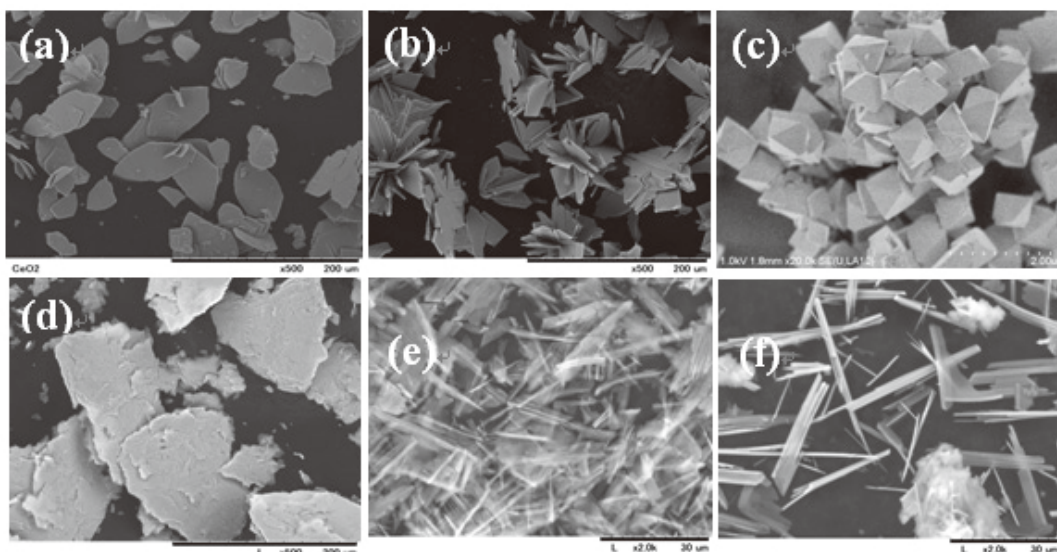


Fig.10 Effect of  $\text{NaHCO}_3$  concentration and reaction temperature on the morphology of the products. (a) 0.3M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; (b) 0.3M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $75^\circ\text{C}$ ; (c) 0.3M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $150^\circ\text{C}$ ; (d) 0.45M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; (e) 0.45M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ ; (f) 0.45M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $75^\circ\text{C}$ .

マイクロサイズ板状セリア粒子はその大きなサイズに由来する付加機能が確認できる。板状セリア粒子をアセトン中に分散し、真空ろ過装置に設置したメンブレンフィルター上に流し込み、ろ過し、乾燥することによって、平坦な表面を持つ試料を調製し、光沢計（日本電色工業社製PG-1M）を用いて、試料表面での20度、60度及び80度鏡面の光沢度を測定したところ、Table 1に示されるように、市販雲母粒子（Yamaguchi Mica Y-3000）よりも高い光輝性を示すことが分かった。

形態制御された単分散均一サブミクロン及びミクロンサイズ酸化セリウムについて、体質顔料として利用するための特性評価として、ランシマツ（Rancimate）法による酸化触媒活性評価を行った。10gヒマシ油にサンプル0.5gを入れ、120℃で、空気10L/minの流速でバブリングさせ、油中の揮発成分を運んで、100mlの水にトラップさせ、水の電気伝導性を測定することによって酸化触媒活性を評価した結果をFig. 11に示す。比較としてTiO<sub>2</sub>、ZnO、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子も用いた。これらの結果からCeO<sub>2</sub>ナノ粒子はTiO<sub>2</sub>やZnOと比べ、短い誘導時間を有し、非常に高い酸化触媒活性を示したが、板状炭酸塩前駆体と板状CeO<sub>2</sub>粒子は誘導時間が長く、低い酸化触媒活性を示した。尚、光照射による溶液中フェノールの光触媒酸化分解について検討を行ったところ、光触媒活性は殆どなく、化粧品として十

分利用できると考えられる。これは板状粒子のサイズが大きいため、表面積が小さくなり、低い触媒活性をもたらしたためと考えられる。

化粧品として使用される際の使用感を評価するため、動摩擦係数（滑り性）測定を行った結果をFig. 12に示す。板状酸化セリウムは市販化粧品材料と同程度の動摩擦係数が得られ、化粧品としての利用が可能であると考えられる。

4. 総 括

環境に優しいソフト溶液プロセスによって、粒子形態および粒子サイズを精密に制御することに成功した。単分散酸化セリウムマイクロ粒子はUV遮蔽能、光沢性のみならず、低い酸化触媒活性・光触媒活性、優れた摩擦感を示し、材料の形態・サイズに由来する新規機能性を見出した。人体に対する高い「安全性」を有し、優れた紫外線遮蔽機能及び様々な機能性を有する「マルチ機能性体質顔料」としての応用が可能である。

5. 謝 辞

本研究は、平成20年度コスメトロジー研究振興財団の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

Table 1 Physical properties of plate-like cerium carbonate and ceria particles.

	Plate-like cerium carbonate*	Plate-like cerium oxide**	Commercial mica powders (Y-3000)
20° Average gloss level (GU)	5.8	2.3	1.9
60° Average gloss level (GU)	18.0	12.0	7.2
80° Average gloss level (GU)	8.9	15.4	0.8
Average size (μm)	65	60	23
Average thickness (μm)	1.2	1.2	0.33
Aspect ratio	55	50	70

\* Synthesized in 0.008M Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O and 0.1M NaHCO<sub>3</sub> solution.  
\*\* Synthesized by calcination of cerium carbonate in air at 400℃ for 1h.

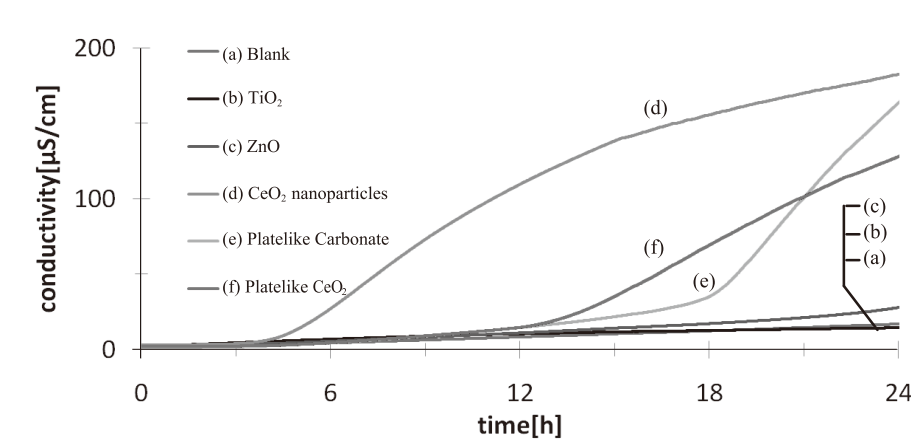


Fig.11 Results of Ranshimat test at 120℃ for various nanoparticles and plate-like samples.

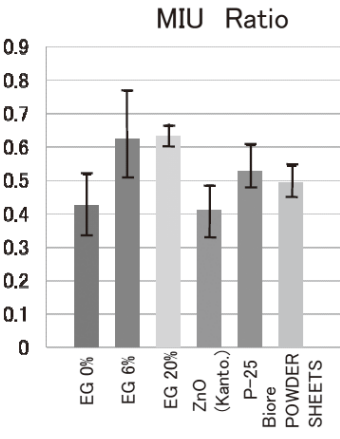


Fig.12 Dynamic friction coefficients of various samples.



## (参考文献)

- 1) G.WAKEFIELD, M.GREEN, S.LIPSCOMB, 他, Modified Titania Nanomaterials for Sunscreen Applications - Reducing Free Radical Generation and DNA Damage, *Mater. Sci. Technol.*, **20**, 985-988, 2004.
- 2) T.SATO, A.M.EL-TONI, S.YIN, 他, DNA Damage upon UV Illumination in the Presence of Inorganic UV-shielding Materials, *Key Engineering Materials*, **352** 293-296, 2007.
- 3) T.MEYER, D.BEASLEY, At Common Usage Levels Titanium Dioxide is Not a Substitute for Avobenzone or Zinc Oxide for Broad-spectrum Protection in Sunscreen Products, *J.Am. Acad. Dermatol.*, **56**, AB164-AB164, 2007.
- 4) M.NEWMAN, M.STOTLAND, J.ELLIS, The Safety of Nanosized Particles in Titanium Dioxide- and Zinc Oxide-Based Sunscreens, *J.Am. Acad. Dermatol.*, **61**, 685-692, 2009.
- 5) R.LI, S.YABE, M.YAMASHITA, 他, UV-Shielding Properties of Zinc Oxide Doped Ceria Fine Powders via Soft Solution Chemical Routes, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 39-44, 2002.
- 6) 佐藤次雄、殷 澍、矢部信良, セリア系新規紫外線しゃへい剤の開発, *J Soc. Inorg. Mater. Jpn*, **9**, 67-75, 2002.
- 7) 佐藤次雄、殷 澍、矢部信良, 非晶質シリカ被覆カルシア固溶セリアナノ粒子の合成と光化学特性, *工業材料*, **50**, 45-48, 2002.
- 8) T. MASUI, R. HAMADA, G. ADACHI, 他, New method to synthesize BN-coated cerium oxide using condensation of boric acid and 2,2'-iminodiethanol, *J.Alloys Comp.*, **344**, 148-151, 2002.
- 9) L. SRONEK, J. MAJIMEL, Y. KIHN, 他, New Highly Divided Ce-Ca-Based Oxyfluorides with UV-Shielding Properties: Study of the  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  and  $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x-y/2}F_y$  Series, *Chem. Mater.*, **19**, 5110-5121, 2007.
- 10) 佐藤次雄、殷 澍、藤代芳伸、他、シリカ被覆セリアナノ複合体の合成と紫外線遮蔽特性, *粉体及び粉体冶金*, **51**, 107-112, 2004.
- 11) A. M. EL-TONI, S. YIN, and T. SATO, Synthesis and silica coating of calcia-doped ceria/plate-like titanate ( $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ ) nanocomposite by seeded polymerization technique, *Mater. Chem. Phys.*, **103**, 345-350, 2007.
- 12) T. SATO, A. M. EL-TONI, S. YIN, 他, Synthesis and UV-shielding Property of Plate-like Potassium Lithium Titanate Coated with Calcia-doped Ceria Nanoparticles, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 571-576, 2007.