

実施課題番号：2005B0837

実施課題名：XAFSによるUV防御用化粧品合成時の微量不純物の影響解明と含有微量元素の状態解析

実験責任者所属機関及び氏名：(株)資生堂 マテリアルサイエンス研究センター

副主幹研究員，塩 庄一郎

ビームライン：BL01B1

実験結果：

紫外線防御には無機材料が適しているためTiO₂などの無機材料系ナノ微粒子をベースとしたUV防御化粧品の開発研究は重要なテーマとなっている。TiO₂は、それぞれUV吸収能（防御能）、透明性、吸湿性、溶解性などの目的を果たすべく多様な要望に応じて様々に原料製造が行われるが、その結晶形態の最適化が不備の場合は材料の具備すべき特性の低下を招くことが生産ラインで問題となっている。このような結晶の形態やサイズなどの変化を引き起こす主要原因としては、合成時の原料中に含まれる金属不純物、例えばPb、Fe、Caなどが、溶液反応時、TiO₂の核発生と結晶成長に影響し、それが最終製品の結晶形態・サイズに影響を与えると従来から経験的には判明しているが、その詳細は不明であった。上記問題の解決には、TiO₂の中でのPbの存在状態の解明が肝要であるが、現実には十分解明されていない現状であった。今回提案したテーマにより、放射光によるTiO₂中でのPb局所構造の解明は、上記製造分野での問題点解明の糸口をつかむ上でも、また、製造プロセスの改良を進める上でも極めて重要である。

実験は、モデル材料となる典型的なTiO₂粉末にPbCl₂を所定量加え、エタノール中にて十分に攪拌・混合した粉末スラリーを乾燥した。乾燥後、アルミナ乳鉢にて解砕した後、粉末を焼成炉に入れ、300～500℃で大気中にて焼成した。焼成し得られた粉末を用いて、SPring8のBL01B1にて蛍光XAFSによりPb-K殻のXANESを測定し、解析はRIGAKU社のREX-2000にて行った。比較のためReference試料として、PbO、PbCl₂、金属Pb箔を用いて、Pb-K殻のXANESを測定した。

図1に、Pbを加えたTiO₂試料を300℃で処理した試料およびPbを加えたTiO₂試料を500℃で処理した試料のPb-K殻のXANESを示す。図1にはReference試料のXANESの結果も示す。Pbを加えて300℃で処理した試料およびPbを加えて500℃で処理した試料は、13052eV付近に吸収ピークが認められたが、PbCl₂試料の吸収ピークは、Pbを加えたTiO₂試料より低エネルギーであった。また、PbO試料の吸収ピークは、Pbを加えたTiO₂試料の場合より高エネルギーに観測された。また、Pbを加えたTiO₂試料は、金属PbのXANESとも明らかに異なった吸収プロファイルを示した。Pbを加えたTiO₂試料のXANESとの比較から形状的には、PbCl₂とは大きく異なっていた。一方、PbO試料のXANESはPbを加えたTiO₂試料のXANESにやや類似しているが、エネルギー位置はずれが認められた。したがって、Pbを加えたTiO₂試料のPb局所構造は、PbCl₂ともPbOとも異なっていることが判明した。

今回のTiO₂製品中のPb不純物がどのようなTi状態 で存在しているのかを明らかにし、その知見を基に不純物濃度を低減すべく現在の粉末合成のプロセス改良に活かすためにSPring8での測定が極めて有用であった。今回の放射光実験は、初めての放射光実験のtrialであり、実際の実験の概要の理解、実験の操作に加え、当初予定したTiO₂中でのPb局所構造の解明のモデル実験としては十分な成果を挙げた。今回の成果を基にして次回のマシンタイムには、より実際の製造現場の製品を準備して同様の実験を進める予定である。

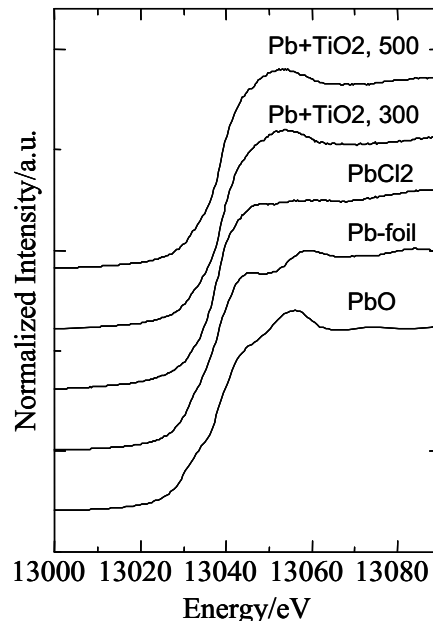


Fig. 1 XANES of Pb-K edge.