

実施課題番号：2006A0125

実施課題名：XAFS による UV 防御用粉末合成時の微小局所構造解明と結晶構造の違いによる粉末表面の状態解析

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

塩 庄一郎

ビームライン：BL01B1

目的

UV 防御用化粧品には有機化合物と無機化合物が使用されるが、安全性や安定性の観点から、無機化合物（粉末）が汎用されており、酸化亜鉛や二酸化チタンはその代表である。無機化合物の UV 防御能は基本的にはバンドギャップにより決定されるが、さらに粉末の粒子径、結晶構造、表面状態等に左右される。これらの要因が UV 防御用化粧品の機能性（UV 防御能や透明性）に影響を及ぼし、PFA や SPF（いずれも化粧品業界における UV 防御能を示す指標）に大きな差異が生じる原因となっている。特に酸化亜鉛は表面状態に伴う表面処理による影響が大きい、明確な表面分析手段が無く、表面処理剤が異なるたびに試行錯誤で対応しているのが現状である。また、一般的に UV 防御剤として用いられる酸化亜鉛はハイドロジンサイト ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) を 400°C前後で焼成し脱炭酸することで得られるが、同一の粒子径や結晶型 (XRD) であっても、機能性に違いが生じ、現在のところ、その原因は明確ではない。

本課題では、XAFS により、機能性の異なる酸化亜鉛の合成プロセスにおけるハイドロジンサイト及び酸化亜鉛の結晶構造の違いが粉末表面状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

実験

酸化亜鉛は塩化亜鉛水溶液を炭酸ナトリウムで攪拌翼またはスター攪拌子を用いて 8.0 まで pH 調整した後、水洗、乾燥して得られたハイドロジンサイトを 400°Cで焼成して合成した。得られた酸化亜鉛をそれぞれ Sample1、Sample2 とした。測定試料は粉末を窒化ホウ素で希釈した後、ディスク状に成型し、測定はビームライン BL01B1 にて透過 XAFS により Zn-K 殻吸収端で行った。

結果

得られた酸化亜鉛の透過率を測定すると、Sample1 は Sample2 に比較して UV 防御能は同等であったが、400nm 以上の可視領域の透過率が高く、透明性の高い粉末であった。図 1 に Sample1 及び Sample2 の合成段階 (pH : 5.7、6.0、6.5、8.0) におけるハイドロジンサイトの動径構造係数を示す。図 1 において 1.6Å 付近のピークは第 1 配位である Zn-O 間距離に対応する。Sample1 は各 pH においてほとんど同一のピークパターンを示した。Sample2 は pH が 5.7 及び 8.0 においては Sample1 と同等のピークパターンであったが、6.0 及び 6.5 において第 1 配位ピーク強度に対する第 2 配位ピーク強度が低減した。図 2 に Sample2 の pH が 6.0 及び 8.0 のハイドロジンサイトの XANES スペクトルを示す。これより pH が 6.0 の吸

収端近傍のピークがブロードになっており、図1の結果からも、このpH領域において、ハイドロジンサイトの局所結晶構造が異なっていることが類推できる。最終的（pHが8.0）には Sample1 及び Sample2 とも同一のピークパターンを呈していることから、反応過程における局所結晶構造のゆがみが最終品である酸化亜鉛の機能性の違いとなって現れていると考える。今回の測定では粉末の表面状態に関する解析には及ばなかったが、今後、今回の知見を基にさらに詳細な検討を進めることにより、安定した機能性の酸化亜鉛の合成方法を確立する一助としたい。

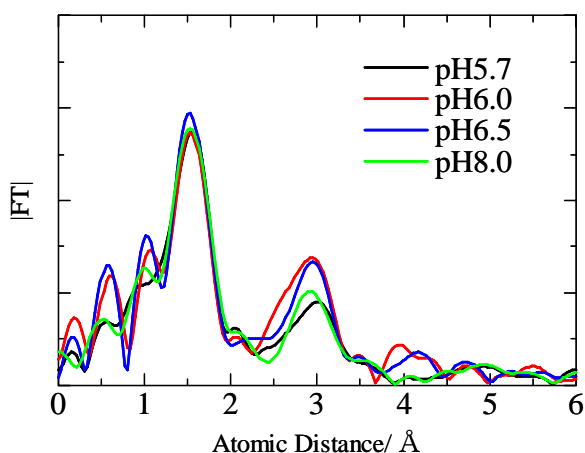


図1-1 Sample1の動径構造係数

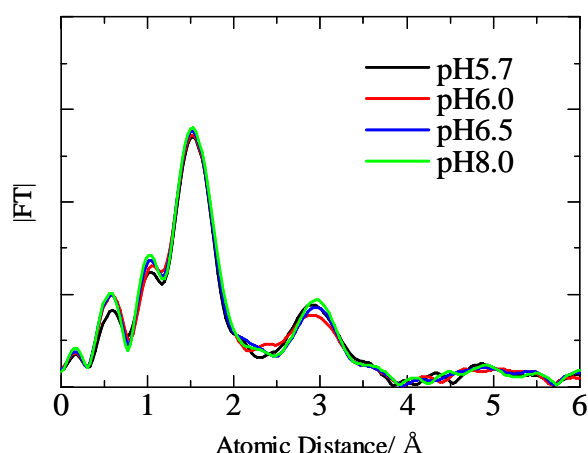


図1-2 Sample2の動径構造係数

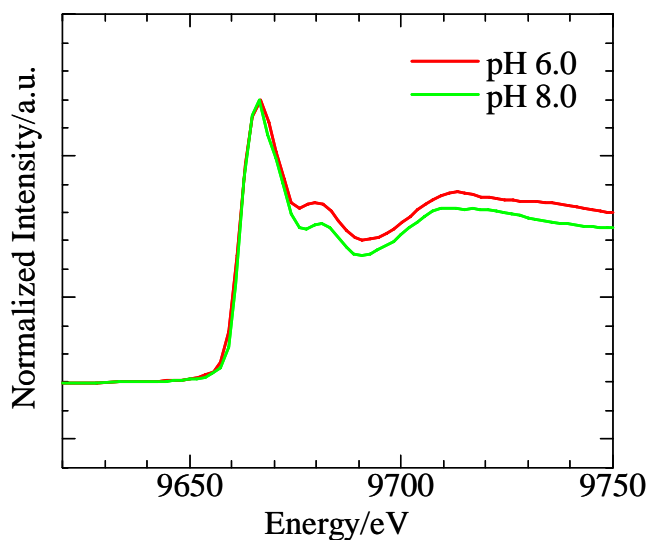


図2 Sample2のZn-K殻のXANES