



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월25일
 (11) 등록번호 10-1258190
 (24) 등록일자 2013년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/19 (2006.01) **A61K 8/02** (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) **A61Q 19/00** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0125107
 (22) 출원일자 2011년11월28일
 심사청구일자 2011년11월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002160920 A
 JP2002293726 A
 JP02895419 B2
 JP2006306641 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
장한권
 대전광역시 서구 만년로 45, 101동 1013호 (만년동, 초원아파트)
장희동
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 507동 1302호 (전민동, 엑스포아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김순웅

전체 청구항 수 : 총 6 항

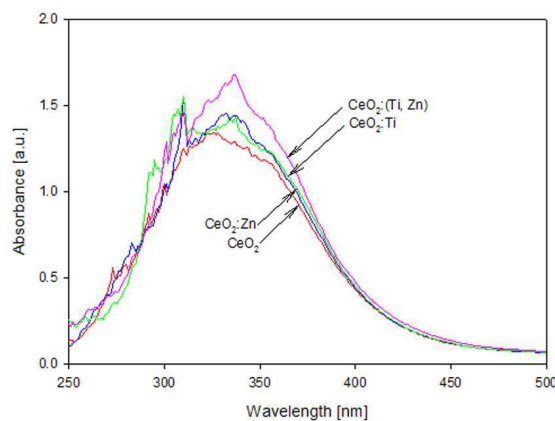
심사관 : 이재석

(54) 발명의 명칭 **전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물**

(57) 요약

본 발명은 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화세륨 복합 초미분체는 이산화세륨에 전이금속을 도핑시킴으로써, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 자외선 흡수능이 우수하고 촉매활성의 저감 효과가 우수하다. 따라서 본 발명에 따른 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체는 무기계 자외선 차단제로서, 자외선 차단용 화장료 조성물에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

길대섭

대전광역시 서구 청사로 65, 112동 702호 (월평동,
황실타운)

조성욱

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 104동 100
6호 (전민동, 나래아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-018

부처명 지식경제부

연구사업명 기본사업

연구과제명 전략금속 산업원료화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, M은 Ti 또는 Ti,Zn 이며, 전이금속(M)과 세륨(Ce)의 몰 농도비(M/Ce)는 0.005~0.02 이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 이산화세륨 복합 초미분체는 세륨 화합물을 유기용매에 0.01~0.1M의 농도로 용해하고, 여기에 도핑할 전이금속 화합물을 첨가한 다음, 반응물질 용액을 화염 분무 열분해법을 이용하여 이산화세륨에 전이금속을 도핑하여 제조된 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 세륨 화합물은 질산세륨, 염화세륨, 황산세륨, 초산세륨 및 탄산세륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 이산화세륨 복합 초미분체는 비표면적이 110.0~133.0 m²/g 이며, 평균입자크기가 5.0~10.0 nm 이고, Fluorite 결정구조인 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 이산화세륨 복합 초미분체의 함량은 화장료 조성물 총 중량에 대하여 0.01~20 중량%인 것을 특징으로 하는, 자외선 차단용 화장료 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화세륨(cerium dioxide)은 세리아(ceria) 또는 산화세륨이라고 불리우고, 입방형의 결정구조를 가지며, 희토류 산화물 중에서 응용성이 매우 높은 매력적인 재료 중 하나이다. 따라서 이산화세륨은 연료전지, 절연체, 연마제, 가스센서, 고온 산화저항재료 등 산업적으로 다양한 활용 가능성을 지니고 있고, 또한 자동차 머플러의 3원계 촉매, 촉매 활성제 또는 촉매의 지지체로 사용된다.

[0003] 특히, 이산화세륨 초미분체 분말은 가시광에 대한 투명성이 높을 뿐만 아니라 자외선에 대한 흡수능이 뛰어나, 많은 양을 발랐을 경우 쉽게 나타날 수 있는 창백한 피부톤, 즉 백탁현상에 대한 우려가 적어 자연스러운 피부색을 나타낼 수 있으므로, 썬크림 또는 썬블록으로 불리우는 자외선 차단용 화장료의 무기계 자외선 차단제로서 사용하기에 이상적인 특징을 가지고 있다. 그러나, 이산화세륨 초미분체 분말은 유기계 물질을 쉽게 산화시키는 촉매 특성을 가지고 있어 자외선 차단용 화장료에 거의 사용되지 못하고 있다.

[0004] 따라서 티타니아(TiO_2) 또는 산화아연(ZnO) 초미분체가 유효 자외선 차단제로서 널리 사용되고 있다. 그러나 티타니아 및 산화아연은 굴절율이 높고 광촉매 특성이 우수하여 백탁현상을 일으킬 뿐만 아니라 활성산소를 발생시키는 단점이 있다. 이러한 활성산소는 자외선 차단용 화장료의 다른 첨가제를 산화 또는 분해시키고 안전 문제를 야기시킨다.

[0005] 따라서 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여, 무정형 실리카(SiO_2)를 이산화세륨 표면에 코팅하여 이산화세륨의 촉매 활성을 감소시키려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 무정형 실리카를 이산화세륨 표면에 코팅할 경우 자외선 차단효과도 함께 저감되는 단점이 있었다. 이러한 단점을 보완하고자, 이후에는 다양한 금속 (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)을 이산화세륨에 약 20%의 농도로 첨가하여 이산화세륨 복합 분말을 제조하여 이산화세륨의 촉매활성을 감소시키려는 연구를 꾸준히 진행하여 왔다. 그러나 아직까지 자외선 차단효과와 촉매 활성의 감소 효과를 동시에 나타내는 이산화세륨 복합 분말에 대한 연구는 미미한 실정이다.

[0006] 따라서 자외선 차단효과와 촉매 활성의 감소 효과를 동시에 나타낼 수 있는 이산화세륨 복합 분말의 개발 및 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 자외선 차단효과와 촉매 활성의 감소 효과를 동시에 나타낼 수 있는 이산화세륨 복합 분말에 대해 연구하던 중, 화염 분무 열분해법을 이용하여 이산화세륨에 전이금속을 도핑할 경우, 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체가 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 자외선 흡수능이 우수하고 촉매활성의 저감 효과가 우수함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서 본 발명은 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 유효성분으로 함유하는 자외선 차단용 화장료 조성물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $CeO_2 \cdot M$

[0012] 상기 화학식 1에서, M은 Ti 또는 Ti, Zn 이며, 전이금속(M)과 세륨(Ce)의 몰 농도비(M/Ce)는 0.005~0.02 이다.

[0013] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체는, 고순도 및 복합 초미분체를 연속적으로 대량 합성할 수 있는 장점을 지닌 건식 분말 제조 공정 중 하나인 화염 분무 열분해법(FSP; flame spray pyrolysis)을 이용하여 제조될 수 있다.

[0015] 구체적으로는, 세륨 화합물을 유기용매에 0.01~0.1 M의 농도로 용해하고, 여기에 도핑할 전이금속 화합물을 첨가하여 반응물질 용액을 준비한다. 이때, 도핑할 전이금속의 첨가량은 전이금속(M)과 세륨(Ce)의 몰 농도비(M/Ce)가 0.005~0.02, 바람직하게는 0.01이 되도록 한다.

[0016] 상기 세륨 화합물은 질산세륨, 염화세륨, 황산세륨, 초산세륨, 탄산세륨 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0017] 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0018] 그 다음, 초음파 분무기, 고온 확산 화염 버너 및 분말 포집 장치로 구성되어 있는 화염 분무 열분해 실험장치를 이용하여 상기 제조한 반응물질 용액으로부터 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체를 제조한다. 즉, 상기 제조한 반응물질 용액을 주사펌프를 이용하여 분무량을 일정하게 유지하면서 초음파 분무기로 주입하여 반응물질 용액을 마이크론 크기의 미세액적으로 분무한 다음, 미세액적을 운반가스인 아르곤 가스와 함께 고온 확산 화염 버너의 중심관을 거쳐 고온 확산 화염 버너 중심부로 이송시킨다. 고온 확산 화염 버너 내로 이송된 액적은 화염에서 열분해 및 산화반응을 거쳐 나노분말로 형성되고, 합성된 나노분말은 열영동력(thermophoresis)

에 의해 분말 포집기에 포집된다.

- [0019] 상기 방법으로 제조된 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체는, 형상이 입방형이고, 비표면적은 110.0~133.0 m²/g 이며, 평균입자크기는 5.0~10.0 nm, 바람직하게는 6.0~8.0 nm 이고, Fluorite 결정구조를 나타낸다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체는, 전이금속으로 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 자외선 흡수능이 우수하며, 특히 Ti와 Zn을 동시에 도핑한 이산화세륨 복합 초미분체 [CeO₂:(Ti,Zn)]의 자외선 흡수능이 가장 우수하게 나타난다. 또한, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체 [CeO₂]의 촉매 활성이 가장 높게 나타나며, CeO₂:Zn > CeO₂:Ti > CeO₂:(Ti,Zn) 순으로 촉매 활성이 낮아진다.
- [0021] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화세륨 복합 초미분체는 이산화세륨에 전이금속을 도핑시킴으로써, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 자외선 흡수능이 우수하고 촉매활성의 저감 효과가 우수하다. 따라서 본 발명에 따른 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체는 무기계 자외선 차단제로서, 자외선 차단용 화장품 조성물에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 화장품 조성물은 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체와 함께 자외선 차단 활성을 갖는 공지의 유효성분을 1종 이상 함유할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 화장품 조성물은 상기 기재한 유효성분 이외에 추가로 화장품학적으로 허용가능한 담체를 1종 이상 포함하여 당업계에서 통상적으로 제조되는 화장품 제형으로 제조될 수 있다. 구체적으로는, 지방 물질, 유기 용매, 용해제, 농축제, 겔화제, 연화제, 향산화제, 현탁화제, 안정화제, 발포제, 방향제, 계면활성제, 물, 이온형 또는 비이온형 유화제, 충전제, 금속이온 봉쇄제 및 킬레이트화제, 보존제, 비타민, 차단제, 습윤화제, 필수 오일, 염료, 안료, 친수성 또는 친유성 활성제, 지질 소낭 또는 화장품에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 성분과, 화장품 분야에서 통상적으로 사용되는 보조제를 함유하여, 용액, 현탁액, 유탁액, 페이스트, 겔, 크림, 로션, 파우더, 비누, 계면활성제-함유 클렌징 오일, 분말 파운데이션, 유탁액 파운데이션, 왁스 파운데이션 및 스프레이 등으로 제형화될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 상세하게는, 유연 화장수, 영양 화장수, 밀크로션, 영양 크림, 마사지 크림, 에센스, 아이 크림, 클렌징 크림, 클렌징 폼, 클렌징 워터, 팩, 스프레이 또는 파우더의 제형으로 제조될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 화장품 조성물에서 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 함량은 화장품 조성물 총 중량에 대하여 0.01~20 중량%, 바람직하게는 0.1~5 중량%를 포함할 수 있다. 만일, 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 함량이 0.01 중량% 미만이면 자외선 차단 효과가 나타나기 어렵고, 20 중량%를 초과하면 피부에 자극을 유발할 가능성이 높으며, 제형의 안정화에도 크게 영향을 미칠 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 이산화세륨 복합 초미분체는 이산화세륨에 전이금속을 도핑시킴으로써, 전이금속으로 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 자외선 흡수능이 우수하고 촉매활성의 저감 효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 형상을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 도이다.
- 도 2는 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 X-선 회절 스펙트럼을 나타낸 도이다.
- 도 3은 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 자외선 흡수능을 나타낸 도이다.
- 도 4는 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 촉매 활성 평가 시스템을 나타낸 도이다.
- 도 5는 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 촉매 활성을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0028] **실시예 1 : 전이금속(Ti)이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 제조 [CeO₂:Ti]**

[0029] 질산세륨(Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Aldrich, 99%)을 에탄올에 0.1 M의 농도로 용해하고, 여기에 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTIP; titanium(IV) isopropoxide, Aldrich, 97%)를 첨가하여 반응물질 용액을 준비하였다. 이때, 도핑할 전이금속 (Ti)의 첨가량은 전이금속(Ti)과 세륨(Ce)의 몰 농도비(Ti/Ce)가 0.01이 되도록 하였다. 그 다음, 초음파 분무기, 고온 확산 화염 버너 및 분말 포집 장치로 구성되어 있는 화염 분무 열분해 실험장치를 이용하여 상기 제조한 반응물질 용액으로부터 전이금속(Ti)이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 [CeO₂:Ti]를 제조하였다.

[0030] 구체적으로는, 상기 제조한 반응물질 용액을 주사펌프를 이용하여 분무량을 일정하게 유지하면서 초음파 분무기 (Nescosonic UN-15, Alfresa; 진동수: 1.60~1.72 MHz)로 주입하여 반응물질 용액을 마이크론 크기의 미세액적으로 분무하였다. 그 다음, 미세액적을 운반가스인 아르곤 가스와 함께 고온 확산 화염 버너의 중심관을 거쳐 고온 확산 화염 버너 중심부로 이송시켰다. 고온 확산 화염 버너 내로 이송된 액적은 화염에서 열분해 및 산화 반응을 거쳐 나노분말로 형성되었고, 합성된 나노분말은 열영동력(thermophoresis)에 의해 분말 포집기에 포집되었다.

[0031] 화염 분무 열분해 실험장치에서, 고온 확산 화염 버너(외경 36 mm, 길이 300 mm)는 5개의 스테인리스 재질 동심관으로 이루어지며, 중심관으로부터 각 관을 통하여 아르곤 가스(Ar, 99.95%) 및 반응물질 액적, 아르곤 가스, 수소 가스(H₂, 99.995%), 산소 가스(O₂, 99.95%), 공기(air)의 순으로 주입하였다. 이때, 가스 유량은 중심관을 통하여 이송가스인 Ar: 2 ℓ/min, 제 2관 sheath Ar: 1 ℓ/min, 제 3관 H₂: 5 ℓ/min, 제 4관 O₂: 6 ℓ/min, 제 5관 sheath air: 15 ℓ/min 으로 고정하였다. 주위 공기흐름으로부터 안정된 연소환경을 확보하기 위하여, 고온 확산 화염 버너 상부에 내경 38 mm, 길이 100 mm의 스테인리스 튜브를 설치하였다.

[0032] 열영동 분말 포집기는 유리 재질로 직경 100 mm, 길이 300 mm 이며, 고온 확산 화염 버너 상부 150 mm 지점에 위치되어 있고, 튜브 내부로 냉각수를 흘려주면서 약 12℃의 온도를 유지하였다.

[0033] **실시예 2 : 전이금속(Ti,Zn)이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 제조 [CeO₂:(Ti,Zn)]**

[0034] 질산세륨(Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Aldrich, 99%)을 에탄올에 0.1 M의 농도로 용해하고, 여기에 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTIP; titanium(IV) isopropoxide, Aldrich, 97%)와 질산아연(Zn(NO₃)₃ · 6H₂O, Junsei, 95%)을 첨가하였다. 이때, 도핑할 전이금속(Ti,Zn)의 첨가량은 전이금속(Ti,Zn)과 세륨(Ce)의 몰 농도비 (Ti,Zn/Ce)가 0.01이 되도록 하였다. 이후 화염 분무 열분해 실험장치를 이용하는 단계는 실시예 1과 동일하게 하여 전이금속(Ti,Zn)이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 [CeO₂:(Ti,Zn)]를 제조하였다.

[0035] **비교예 1 : 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 제조 [CeO₂]**

[0036] 상기 실시예 1에서 전이금속을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체 [CeO₂]를 제조하였다.

[0037] **비교예 2 : 전이금속(Zn)이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 제조 [CeO₂:Zn]**

[0038] 상기 실시예 1에서 전이금속으로 Ti(티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTIP)) 대신 Zn(질산아연(Zn(NO₃)₃ · 6H₂O))을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전이금속(Zn)으로 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 [CeO₂:Zn]를 제조하였다.

[0039] **실험예 1 : 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 형상, 비표면적 및 평균입자크기 측정**

[0040] **1. 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 형상 관찰**

[0041] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속으로 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 형상을 인가전압 120kV의 투과전자현미경(TEM, CM12, Philips)을 사용하여 관찰하였다.

[0042] 결과는 도 1에 나타내었다.

[0043] 도 1에 나타난 바와 같이, 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속으로 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 형상은 모두 입방형이고, 입자크기가 10 nm 이하임을 확인하였다.

[0044] **2. 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 비표면적과 평균입자크기**

[0045] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속으로 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 비표면적은 질소 흡-탈착법을 이용하여 분석하였다. 즉, 시료를 200℃에서 2 시간 동안 탈기시킨 후, 비표면적 분석기(Quadrasorb SI, Quantachrome)를 사용하여 질소 흡-탈착 등온곡선을 얻었다. 초미분체의 비표면적은 질소 흡-탈착 등온곡선으로부터 상대압력 0.05~0.3 범위에서 7개 지점의 값을 이용하여 다중 BET(barratt-emmett-teller) 법으로 구하였으며, 상관계수는 0.9999 이상이었다. 초미분체의 평균입도는 하기 수학적 식 1로 계산하였다.

[0046] [수학적 식 1]

[0047] 초미분체의 평균입도(d_p) = $[6 / (\rho_p \times A)] \times 1000$

[0048] ※ ρ_p : 입자의 밀도(단위:g/cm³, Fluorite 구조의 CeO₂의 경우 7.215 g/cm³),

[0049] A: 입자의 비표면적(단위:m²/g).

[0050] 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0051] 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체, 및 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 비표면적과 평균입자크기

시료	비표면적(m ² /g)	평균입자크기(nm)
CeO ₂	206.9	4.0
CeO ₂ :Ti	132.8	6.3
CeO ₂ :Zn	131.2	6.4
CeO ₂ :(Ti, Zn)	110.4	7.5

[0052] 표 1에 나타난 바와 같이, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체 [CeO₂]의 비표면적과 평균입자크기는 각각 206.9 m²/g과 4.0 nm이고, 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 비표면적과 평균입자크기는 각각 110.0~133.0 m²/g과 6.0~8.0 nm로 나타났다.

[0053] **실험예 2 : 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 결정상 분석**

[0054] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 결정상 분석은, CuKα 타겟, 40 kV 및 30 mA의 조건에서 X선 회절분석기(XRD, RTP 300 RC, Rigaku)를 이용하여 10° ~ 80°(2θ) 범위에서 측정하였다.

[0055] 결과는 도 2에 나타내었다.

[0056] 도 2에 나타난 바와 같이, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체, 및 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 모두 Fluorite 결정구조임을 확인하였다.

[0057] **실험예 3 : 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 자외선 흡수능 측정**

[0058] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체의 자외선 흡수능은 확산반사기(diffuse reflector, SA-13.1, Scinco Co.)가 부착된 UV-Vis 분광기 (S-4100, Scinco Co.)를 이용하여 측정하였다.

[0059] 결과는 도 3에 나타내었다.

[0060] 도 3에 나타난 바와 같이, 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 자외선 흡수능은 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체에 비해 증가하였으며, 특히 Ti와 Zn를 동시에 도핑한 이산화세륨 복합 초미분체 [CeO₂:(Ti,Zn)]의 자외선 흡수능이 가장 우수하게 나타났다.

[0061] **실험예 4 : 본 발명의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체의 촉매 활성 측정**

[0062] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체 및 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체 0.1g과 피마자 오일(caster oil) 30 g을 100 ml 용량의 플라스크에 담고, 실리콘 오일로 채워진 증탕기에 위치시킨 다음 120℃로 가열한 후 공기를 0.5 l/min의 유량으로 공급하여 버블링(bubbling) 하였다. 그 다음, 초미분체에 의하여 분해된 피마자 오일의 증기가 별도로 설치된 용기 내의 증류수에 녹을 수 있도록 하였다(도 4 참조). 시간에 따른 증류수의 전기전도도(electric conductivity)를 전기화학분석기 (potentiostat, VSP, Bio-Logic, SAS)를 이용하여 측정함으로써 상대적인 촉매활성을 비교하였다.

[0063] 결과는 도 5에 나타내었다.

[0064] 도 5에 나타난 바와 같이, 전이금속이 도핑되지 않은 이산화세륨 초미분체 [CeO₂]의 촉매 활성이 가장 높게 나타났다. 따라서 이산화세륨에 전이금속을 도핑시킴으로써 초미분체의 촉매활성이 낮아짐을 알 수 있다.

[0065] 하기에 본 발명의 화장료 조성물을 위한 제제예를 예시한다.

[0066] **제제예 1 : 유연 화장수의 제조**

표 2

[0067]

성분	합량(중량%)
화학식 1의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체	0.5
1,3-부틸렌글리콜	5.2
올레일알콜	1.5
에탄올	3.2
폴리소르베이트 20	3.2
벤조페논-9	2.0
카복실비닐폴리머	1.0
글리세린	3.5
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

[0068] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 유연 화장수의 제조방법에 따라 제조하였다.

[0069] **제제예 2 : 밀크로션의 제조**

표 3

[0070]

성분	합량(중량%)
화학식 1의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체	0.6

글리세린	5.1
프로필렌글리콜	4.2
토코페릴아세테이트	3.0
유동과라핀	4.6
트리에탄올아민	1.0
스쿠알란	3.1
마카다미아너트오일	2.5
폴리소르베이트60	1.6
소르비탄세스퀴올리에이트	1.6
프로필파라벤	0.6
카복실비닐폴리머	1.5
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

[0071] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 마이크로션의 제조방법에 따라 제조하였다.

[0072] **제제예 3 : 영양크림의 제조**

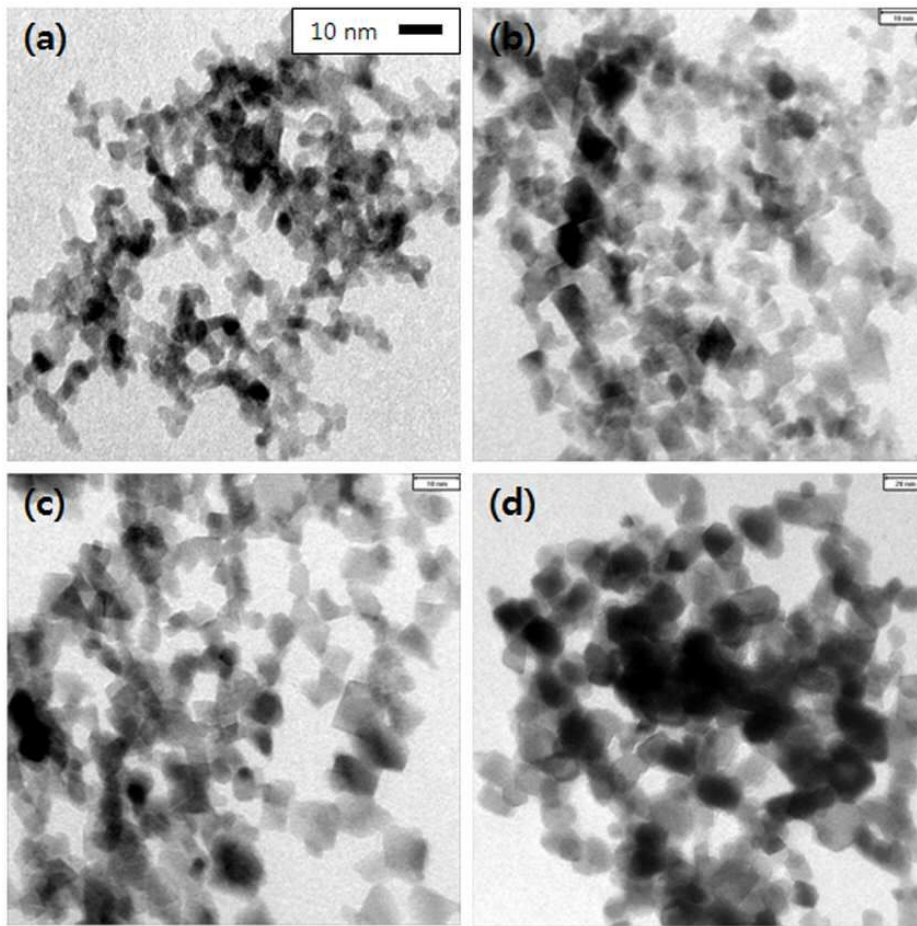
표 4

성분	합량(중량%)
화학식 1의 전이금속이 도핑된 이산화세륨 복합 초미분체	1.0
글리세린	4.0
바셀린	3.5
트리에탄올아민	2.1
유동과라핀	5.3
스쿠알란	3.0
밀납	2.6
코토펜아세테이트	5.4
폴리소르베이트60	3.2
카복실비닐폴리머	1.0
소르비탄세스퀴올리에이트	3.1
향	미량
방부제	미량
정제수	잔량
계	100

[0074] 상기의 성분을 혼합한 후, 통상의 영양크림의 제조방법에 따라 제조하였다.

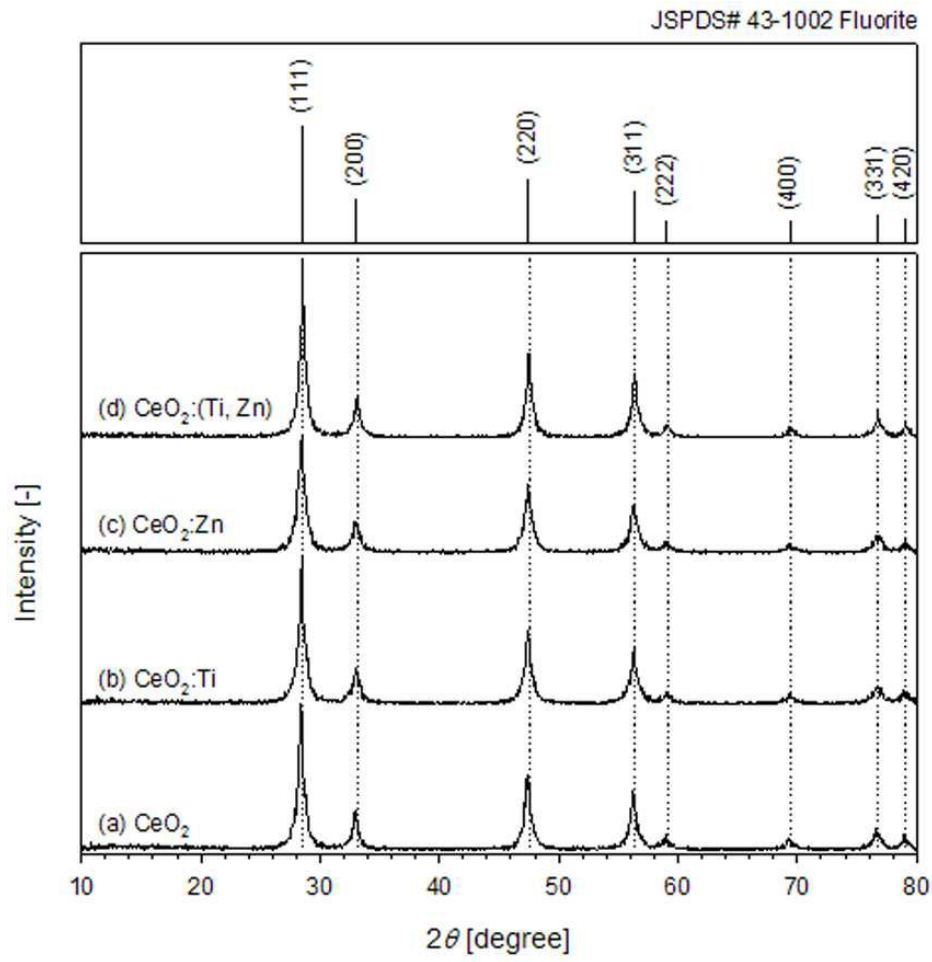
도면

도면1

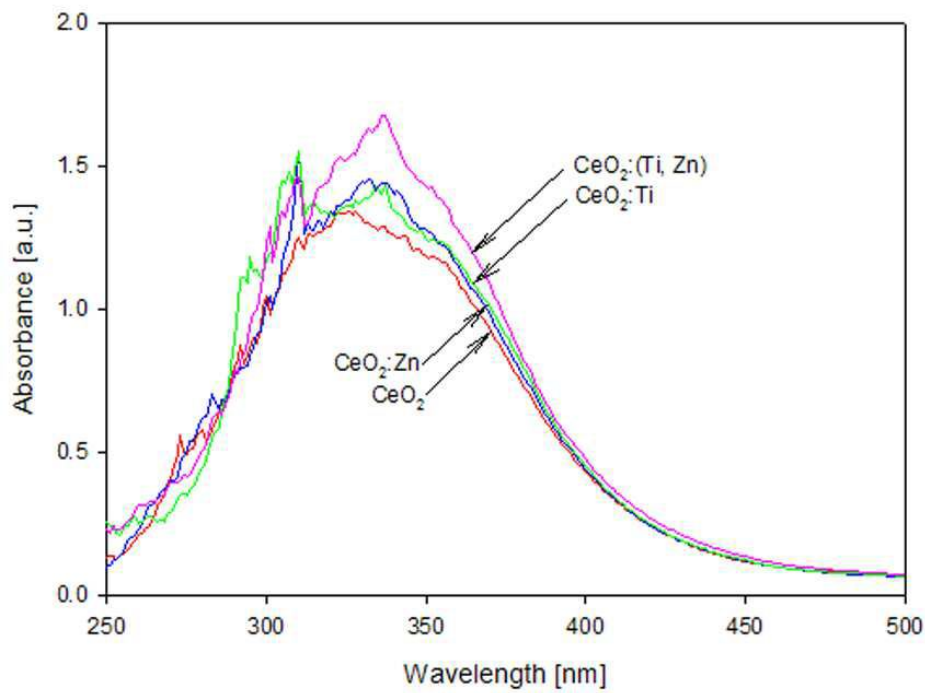


(a) CeO₂, (b) CeO₂:Ti, (c) CeO₂:Zn, (d) CeO₂:(Ti, Zn)

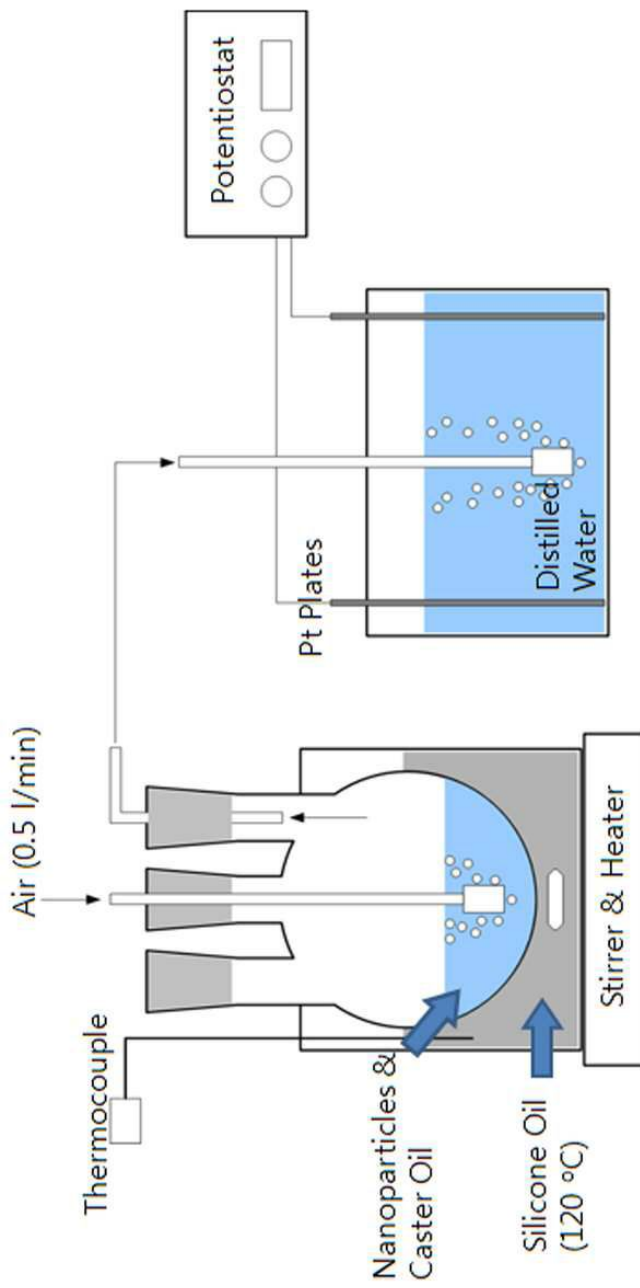
도면2



도면3



도면4



도면5

