

重点共同研究（環境・新素材）

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを用いた 透明樹脂用紫外線遮蔽材の開発

飯塚 一智* 石田 莉菜* 加藤 栄* 清水 智弥** 石川 剛**

Preparation of Zeolites Dispersed Ceria Nanoparticles
as a UV-shielding Material for Transparent Resins

IIZUKA Kazutomo, ISHIDA Rina, KATO Sakae, SHIMIZU Tomoya and ISHIKAWA Tsuyoshi

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの透明樹脂用紫外線遮蔽材としての応用展開を図るため、ビーズミルによって、粒子内部に存在する酸化セリウムを露出させずに微粒子化するマイルド粉砕を検討した。その結果、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの約200nmの微粒子化に成功し、その微粒子は粉砕前の結晶構造を維持し、粉砕前と同等の紫外線吸収性を示した。さらに、粉砕による酸化セリウムナノ粒子の脱離は見られず、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は酸化セリウムが有する酸化触媒活性を低減していることが分かった。酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子をシリカ系のコーティング液に分散させて成膜したコーティング膜には紫外線遮蔽性があり、可視光透過性に優れた紫外線遮蔽材としての活用が期待できることが分かった。

Key words: 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト, ビーズミル, 紫外線遮蔽材, ポリカーボネート

1 はじめに

プラスチックなどの樹脂（高分子材料）は、太陽光などに含まれる紫外線の照射によって劣化し、その結果、材料強度の低下や色調の黄変曇化などが起こる¹⁾。この対策として、樹脂に紫外線吸収材等が添加されている。主な紫外線吸収材として、ベンゾトリアゾール系などの有機系材料や、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどの無機系材料が用いられている^{2),3)}。有機系材料は、樹脂との相溶性が良く、分散が容易であるが、耐久性が低く、また、その脱離により効果が低下する。一方、無機系材料は、耐久性は高いが、可視光透過率が低下するため透明性の高い樹脂には適用できない、触媒活性を有し樹脂を分解するなどの課題がある。

栃木県産業技術センターは、板状ゼオライト中にナノサイズの酸化セリウム粒子が均一に分散した新規材料を開発している⁴⁾。この酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトは、酸化セリウムがナノサイズであり、かつ酸化セリウムがゼオライト内部に均一分散していることから、紫外線を効率良く吸収し、また、酸化セリウムがゼオライト粒子内に存在するため、樹脂に対する酸化触媒活性を示さない優位性もある。大森らは、酸化セリウム

ナノ粒子分散ゼオライトのポリカーボネート樹脂への混合を検討し、その紫外線吸収性について評価したところ、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト混合ポリカーボネートは良好な紫外線吸収性を示すことを明らかにしている⁵⁾。さらに、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの配合量が増加すると、紫外線吸収性は向上するが、可視光透過性が低下することが分かった。この問題については、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを200nm以下に微粒子化し、高分散性の混合試料を調製することで可視光透過性を向上させ、解決できると考えられる。

本研究では、当センターのシーズである酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを用いて、酸化セリウムを表層部に露出させることなく、試料を微粒子化する粉砕方法を検討し、紫外線吸収性、可視光透過性を有し、酸化触媒活性が発現しない透明樹脂用紫外線遮蔽材の開発を目指す。

2 研究の方法

2.1 試料

K型リンデQ ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$) は粒子径約1 μ m、厚さが約100nmの試料を合成した。

ポリプロピレン容器にK型リンデQを200g量り取り、

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** アシザワ・ファインテック株式会社

0.15, 0.20 mol・dm⁻³ Ce(NO₃)₃水溶液を 1.5L 加え、90℃の恒温槽中にて 24 時間イオン交換処理を行った。イオン交換試料は濾過、洗浄後、40℃で乾燥した。

イオン交換によって得られたイオン交換試料を、大気中、850～950℃で、1～3 時間加熱し、加熱試料（酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト）を得た。

2. 2 試料の粉碎

加熱試料（酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト）の粉碎には、マイルドな粉碎処理が可能なビーズミル装置（アシザワ・ファインテック DMS65）を使用した。粉碎試料の粒子径は、レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル MT3300 (LOW-WET)）により測定した。

2. 3 コーティング試料の調製

試料濃度が 2mass%となるよう加熱試料及び粉碎試料をゾルゲル液に混合してシリカ系のコーティング液を作製した。使用したゾルゲル液は、既往の研究を参考として⁶⁾、4.7ml のメチルトリメトキシシラン、0.54ml のトリメトキシボロン、0.095ml の酢酸、2ml の水を混合し、50℃で加熱しながら 5g まで濃縮した液とした。

成膜方法は、既往の研究を参考として⁷⁾、上記コーティング液を回転速度 500rpm としたスピコート装置（サンヨー電子 SS-1）で石英ガラス板上に塗布し、乾燥機内で 120℃の加熱乾燥を 2 時間行い、コーティング試料とした。

2. 4 評価

2. 4. 1 キャラクターゼーション

イオン交換試料を塩酸で酸分解し、誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所 ICPS-8100CL）で Ce 及び K を定量し、Ce イオン交換率を求めた。

加熱試料及び粉碎試料は、粉末 X 線回折 (XRD)（理学電機 RINT2550H）で結晶相を同定し、酸化セリウムのピーク強度比から試料間における酸化セリウム生成量を評価し、Scherrer 法から酸化セリウムの結晶子サイズを算出した。走査型電子顕微鏡 (SEM)（日本電子 JSM-7400F）により形態、透過型電子顕微鏡 (TEM)（日本電子 JEM-2010）により透過像を観察した。

2. 4. 2 酸化触媒活性評価

加熱試料及び粉碎試料を CeO₂含有量が 30mg になるよう、ひまし油に分散し、乾燥空気 300ml/min でバブリングしながら 120℃に加熱して酸化促進試験を行った。発生するひまし油の酸化生成物を蒸留水に捕集し、その導電率を測定することにより、酸化触媒活性を評価した（ランシマツト法）。

2. 4. 3 紫外線遮蔽特性評価

加熱試料及び粉碎試料を粉末セルに充填し、自記分

光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散反射スペクトルを測定した。

コーティング試料については、自記分光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定した。

さらに、このコーティング試料で覆ったポリカーボネート板 (PC 板) に、275nm 以下カットフィルターを付けたキセノンテスター（岩崎電気 XER-W83-T02）で疑似太陽光を照射し、PC 板の劣化評価からコーティング試料の紫外線遮蔽効果を確認した。この照射試験では放射照度を 180W/m²として約 337 時間の照射を行い、試料への露光量を 218MJ/m²とした。PC 板の劣化は、自記分光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定することにより、PC 板の黄変について評価した。

3 結果及び考察

3. 1 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの調製

イオン交換に使用した Ce(NO₃)₃溶液の濃度は、既往の研究⁴⁾を参考に 2 種類とし、Ce イオン交換率の違いによる酸化セリウム生成量、及び加熱したときの構造安定性（焼結性）への影響の違いを調べた。イオン交換溶液濃度とイオン交換試料の化学分析結果を表 1 に示す。

表 1 イオン交換溶液濃度とイオン交換試料の化学分析結果

試料名 (Ce-Q)	Ce(NO ₃) ₃ 溶液 mol・dm ⁻³	Ce 含有量 mass%	K 含有量 mass%	Ce イオン交換率%
A	0.20	16.7	3.9	78.2
B	0.15	14.3	5.9	66.7
C		13.7	6.5	63.9

次に、イオン交換試料 (Ce-Q:A, B, C) を、表 2 に示す条件で加熱し、それぞれの加熱試料 (CeO₂-Q : A 加熱, B 加熱, C 加熱) を得た。それぞれ加熱処理は、加熱試料の母材の構造がビーズミル粉碎に及ぼす影響を調べるため、既往の研究⁴⁾を参考に、A, B は母材を非晶質とする条件、C は母材にゼオライト構造を維持する条件で行った。

図 1 に、加熱試料の XRD パターンを示す。母材は、A 加熱, B 加熱がほぼ完全な非晶質構造、C 加熱はゼオライト構造が残る構造となった。

すべての加熱試料から、28.4°、47.4°、56.2°等に加熱前のイオン交換試料ではみられない回折ピークが出現し、酸化セリウムナノ粒子の生成を示した。表 2 に、酸化セリウムのピーク強度について、A 加熱を 1 としたときの強度比と、Scherrer 法により算出した結晶子サイズ

ズを示す。

酸化セリウムのピークの積分強度を比較すると、A加熱、B加熱がC加熱よりも大きく、A加熱、B加熱が酸化セリウムの生成量が多いことを示唆している。酸化セリウム粒子の結晶子サイズは約14~19nmであると算出され、試料間に大きな差は見られなかった。

表2 加熱処理条件と加熱試料の構造

試料名 (CeO ₂ -Q)	加熱処理 条件	母材	酸化セリウム	
			XRD ピーク強度比 ※ A加熱を1としたとき	結晶子 サイズ nm
A加熱	900℃ 3h	非晶質	1	17
B加熱	950℃ 1h	非晶質	0.97	19
C加熱	850℃ 3h	ゼオライト	0.36	14

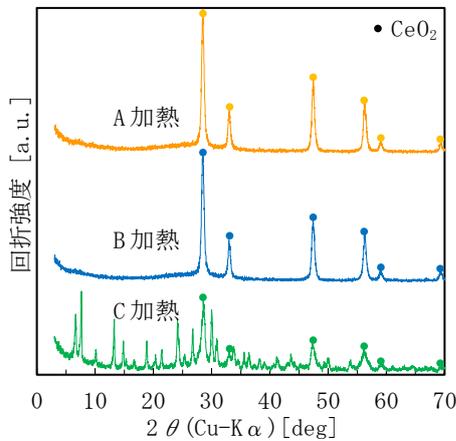
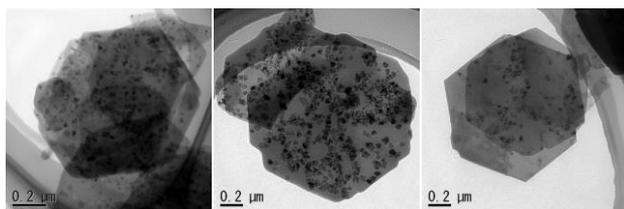


図1 加熱試料のXRDパターン

また、図2に加熱試料のTEM像を示す。全ての加熱試料で六角板状粒子内に酸化セリウムナノ粒子が分散して存在することが観察された。



(a)A加熱 (b)B加熱 (c)C加熱

図2 加熱試料のTEM像

3.2 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのビーズミルによる粉砕

表3に、ビーズミルを用いた粉砕実験条件を示す。Ceイオン交換率の高いA加熱の一部に焼結がみられたことから、A加熱の粉砕には前処理としてメノウ乳鉢で粗粉砕し、ビーズミル処理も、B加熱、C加熱より大きな粒子径のビーズを使用する等、強いエネルギー条件で処理した。

図3に、粉砕前の加熱試料(A加熱、B加熱、C加熱)と粉砕試料(nanoCeO₂-Q:A粉砕、B粉砕、C粉砕)の粒

子径分布測定結果を示す。ビーズミル粉砕により、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトが微粒子化することが確認された。

粉砕試料について、粒子径分布測定により算出された粒子径のd50(中央値)はA粉砕:265nm、B粉砕:266nm、C粉砕:246nmであった。

レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置では粒子を球形として粒子径を算出するため、試料形状によって誤差が生じる可能性があることから、粒子径の詳細な評価はSEM観察によって行った。図4に粉砕試料のSEM像を示す。粉砕試料に凝集が見られたが、ほとんどの粒子が約200nmの微粒子であることが確認できた。

表3 ビーズミル粉砕実験条件

試料名 (nano CeO ₂ -Q)	ビーズ	スラリー	スラリー 供給 L/min	周速 m/s	処理 時間 min
A粉砕	ZrO ₂ (Φ0.3mm)	20%水溶液	0.1	12	150
B粉砕	ZrO ₂ (Φ0.1mm)	17%エタノール溶液	0.05	8	180
C粉砕	ZrO ₂ (Φ0.1mm)	20%エタノール溶液	0.05	8	150

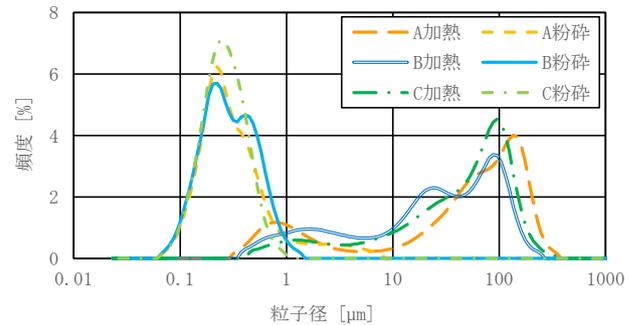
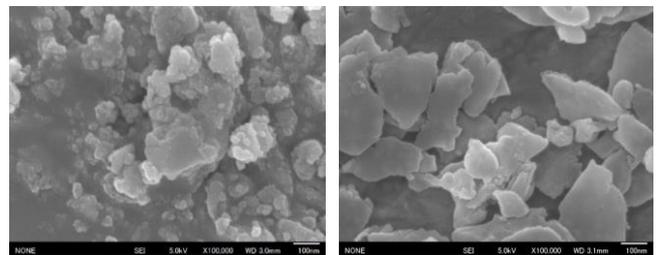
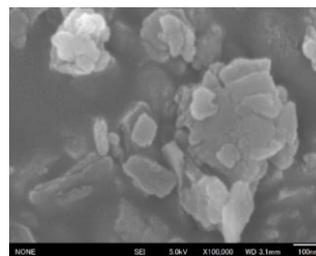


図3 ビーズミル粉砕前後の粒子径分布



(a)A粉砕

(b)B粉砕



(c)C粉砕

100nm

図4 粉砕試料のSEM像

ビーズミル粉砕により、約 200nm まで酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを微粒化できることが分かった。

3.3 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子の評価

3.3.1 キャラクターゼーション

図 5 に、粉砕試料の XRD パターンを示す。全ての粉砕試料から酸化セリウムを示すピークがみられ、C 粉砕からはゼオライト構造を示すピークがみられた。このことから、表 3 に示した粉砕条件では、ビーズミル処理後も粉砕前の結晶構造を維持することが分かった。

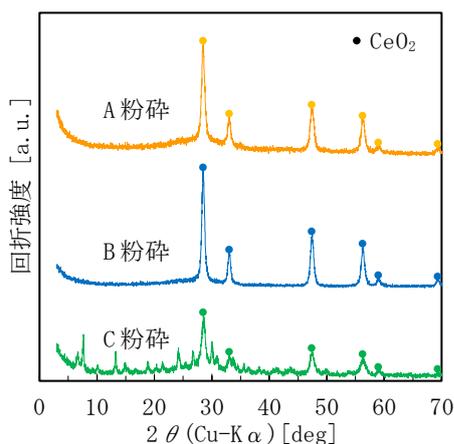


図 5 粉砕試料の XRD パターン

図 6 に、加熱試料及び粉砕試料の拡散反射スペクトルを示す。比較として、酸化セリウム試薬 (CeO₂) のデータを合わせて示す。すべての試料が紫外線吸収性を示した。そのなかでも、A 加熱、A 粉砕、B 加熱、B 粉砕は C 加熱、C 粉砕よりも紫外領域の吸収が大きく、酸化セリウムの生成量が多い試料の紫外線吸収性が高い結果を示した。粉砕前後の反射率に大きな差はなく、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は、粉砕前と同等の紫外線吸収性を示した。

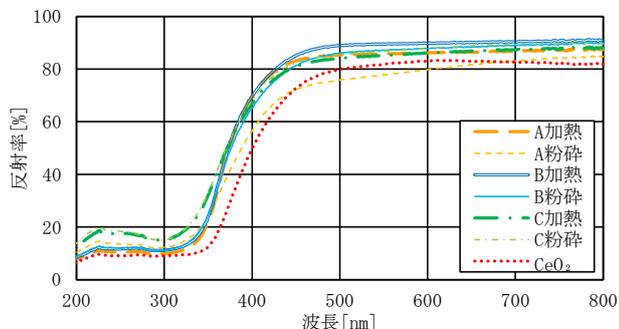


図 6 加熱試料及び粉砕試料の拡散反射スペクトル

3.3.2 酸化触媒活性

ランシマット法により、加熱試料及び粉砕試料の酸化触媒活性を評価した。ひまし油に添加する試料が酸化触

媒活性を有すると、ひまし油の劣化が促進され、発生する酸化物質を吸収した水の導電率が急激に上昇するまでの経過時間 (誘導時間) が短くなる。図 7 に、吸収液の導電率変化を示す。本実験条件におけるひまし油 (ブランク) の誘導時間は約 40h であった。一方、酸化セリウム試薬を添加した系 (CeO₂) では、酸化セリウムの酸化触媒活性発現により、誘導時間は約 13h と短くなった。

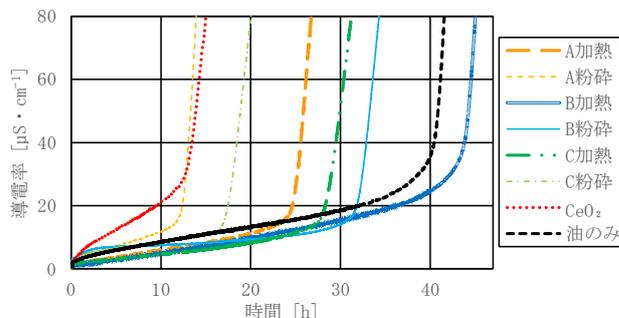


図 7 加熱試料及び粉砕試料の酸化触媒活性評価

A 粉砕の誘導時間は約 12h となり、酸化セリウム試薬と同程度の誘導時間の短縮があった。図 8 に、粉砕試料の TEM 像を示す。A 粉砕では、図 8 (a) のとおり、酸化セリウムナノ粒子が表層部に露出している様子が観察された。このことにより、酸化触媒活性が発現したと考えられる。A 粉砕における酸化セリウムナノ粒子の露出は、前処理としてメノウ乳鉢で粗粉砕し、さらに、B 粉砕、C 粉砕よりも強いエネルギーでビーズミル処理を行ったことが一因と考えられる。

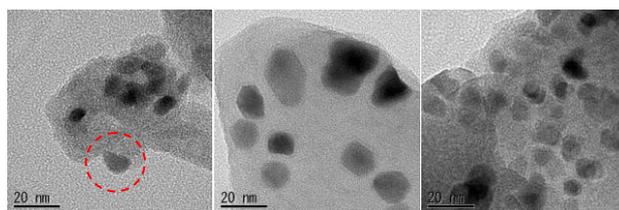


図 8 粉砕試料の TEM 像

A 粉砕を除いた試料の誘導時間は約 17~31h で、酸化セリウム試薬よりも長く、酸化セリウムが有する酸化触媒活性の低減が認められた。ゼオライト構造を有する C 粉砕よりも、母材が非晶質である B 粉砕の方が長い誘導時間を示し (約 31h)、ブランク (ひまし油のみ) と比較しても大きな差がなかった。なお、B 粉砕及び C 粉砕の TEM 像からは、明確な酸化セリウムナノ粒子の露出は確認されなかった (図 8)。これまでの研究から、母材の結晶構造は、加熱温度、加熱時間、イオン交換率で制御できることが分かっている。母材を非晶質に調製した酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトをビーズミルで

マイルドな条件を選択して粉碎することで、酸化触媒活性を低減できることが分かった。

3. 4 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト含有コーティング試料の作製と評価

3. 4. 1 コーティング試料の作製

酸化触媒活性の低減が認められた B 加熱, C 加熱, B 粉碎及び C 粉碎を用いて, 試料を分散させたシリカ系のコーティング液を作製した。また, 酸化セリウム試薬を粉碎試料の酸化セリウム量と同等量を加えたコーティング液を比較試料 (CeO₂) とした。

C 加熱, C 粉碎のコーティング試料の外観を図 9 に示す。B 加熱, C 加熱のコーティング試料は, 目視で粒子の凝集が見られ, 均一に粒子が分散したコーティング膜は作製できなかった。C 粉碎のコーティング試料の外観は無色透明, B 粉碎は薄い白色であり, 両試料とも目視で粒子の凝集は確認できなかった。微粒子化により, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト含有コーティング試料の可視光透過性の向上が確認できたが, 透明性の高い試料調製には, コーティング試料の調製と粒子の分散が課題と考えられた。



図 9 コーティング試料の外観

3. 4. 2 コーティング試料の評価

B 粉碎, C 粉碎及び比較試料 (CeO₂) のコーティング試料について, 自記分光光度計で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定し, その紫外線吸収性を評価した。

それぞれの拡散透過スペクトルを図 10 に示す。なお, 図 10 には, 試料を加えずにゾルゲル液とエタノールから作製したコーティング試料 (ブランク) も併せて示した。粉碎試料を加えたコーティング試料には紫外線領域に吸収があり, 紫外線吸収性が認められた。

コーティング試料の酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子の含有量を多くすることで, より紫外線吸収性を高くできると考えられるが, コーティング試料の紫外線吸収性と可視光透過性はトレードオフの関係があるため, 目的に合わせた試料を調製する必要があると考えられる。

B 粉碎, C 粉碎のコーティング試料で PC 板を覆い, 275nm 以下カットフィルターを付けたキセノンテスターで疑似太陽光にさらしてコーティング試料の紫外線遮蔽特性を確認した。照射試験前後の PC 板について, 自記分光光度計で積分球を用いて測定した拡散透過スペクトルを図 11 に示す。すべての照射試験後の PC 板で, 照射試験前より 400~500nm 付近の可視光吸収が見られた。これは照射試験による PC 板の黄変を示している。B 粉碎, C 粉碎のコーティング試料の可視光吸収は, ブランク試料よりも小さく, コーティング試料の紫外線遮蔽効果が確認できた。

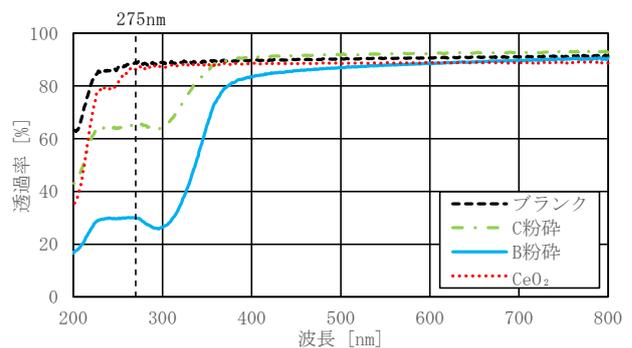


図 10 コーティング試料の拡散透過スペクトル

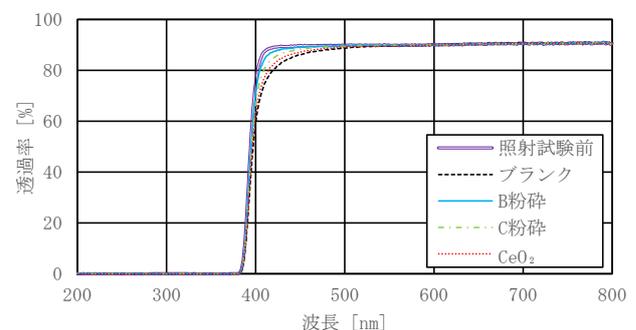


図 11 照射試験後の PC 板の拡散透過スペクトル

4 おわりに

ビーズミルを用いた粉碎により, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを約 200nm に微粒子化した。酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は, 粉碎前の結晶構造を維持し, 粉碎前と同等の紫外線吸収性を示した。さらに, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子では酸化セリウムナノ粒子の表面露出が確認されず, 酸化セリウムが有する酸化触媒活性の低減を示した。

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの微粒子は, コーティング液等に良好に分散させることで, 可視光透過性に優れた紫外線遮蔽材料としての活用が期待できる。

参考文献

- 1) 村上小枝子ら: "KISTEC 研究報告", 60-62, (2019)

- 2) 佐藤次雄ら：“セラミックス”, No. 1, 39-44, (2011)
- 3) 増井敏行ら：“セラミックス”, No. 11, 851-855, (2007)
- 4) 加藤栄, 松本泰治：特許 5750662, (2015)
- 5) 大森和宏, 山畑雅之, 松本泰治, 加藤栄：“栃木県産業技術センター研究報告書”, No. 13, 61-64, (2016)
- 6) 小島洋治ら：“広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告”, No. 59, 13-16, (2016)
- 7) 小島洋治ら：“広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告”, No. 55, 21-24, (2012)