

令和 5 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02439

研究課題名（和文）安全・安心な物質とプロセスで合成可能な新規金属酸窒化物系無機顔料の開発

研究課題名（英文）Development of novel metal oxynitride inorganic pigments preparable by safe materials and processes

研究代表者

片桐 清文（KATAGIRI, Kiyofumi）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・教授

研究者番号：30432248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：無機顔料において、有害元素を含む従来型の材料から、安全な物質とプロセスで合成された材料への転換を求める機運が高まっている。しかし、その有力な候補の一つである金属酸窒化物材料においても解決すべき課題が多く存在する。そこで本研究課題では、研究代表者が開発した固体窒素源による金属酸窒化物合成法を活用することで安全な物質とプロセスで多彩な色を発現する新規金属酸窒化物系無機顔料の開発を目的として研究を進めた。その結果、尿素を固体窒素源に用いることで、安全なプロセスで様々なペロブスカイト型酸窒化物を合成することができた。さらに酸化物との固溶体とすること色彩を自在に制御できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉛などの重金属を含む無機顔料は、人の健康や環境に及ぼす悪影響への懸念から使用が制限されつつあり、代替材料の開発は急務である。金属酸窒化物は、毒性の懸念のない金属元素を用いて鮮やかな色を呈する物質が得られることからその有力な候補であるが、その合成過程で毒性の高いアンモニアガスを必要とすることが大きな欠点であった。本研究課題ではアンモニアガスの代わりに安全性の高い固体窒素源を用いて様々なペロブスカイト型酸窒化物の合成を達成しており、用いる物質と合成プロセスいずれにおいても安全性を確保できることから持続可能な色材利用に向けて社会的意義がある。また固体窒素源から窒化過程の解析の成果は学術的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：In the field of inorganic pigments, one of the research goals is to replace conventional materials containing toxic elements with materials synthesized with safe materials and processes. However, there are many issues to be solved even in metal oxynitride materials, one of the most promising candidates. Therefore, in this research project, new metal oxynitride-based inorganic pigments that express a variety of colors with safe materials and processes was developed by utilizing the metal oxynitride synthesis method using solid nitriding agents. By using urea as a solid nitriding agent, synthesis of various perovskite-type oxynitrides in a safe process was achieved. Furthermore, it was found that the color of perovskite oxynitrides can be controlled by solid solution with perovskite oxides.

研究分野：無機材料科学

キーワード：複合アニオン化合物 金属酸窒化物 無機顔料 色材 固体窒素源

1. 研究開始当初の背景

アフリカのヨハネスブルグで2002年に開催された「持続可能な開発に関する世界首脳会議」において、「化学物質が人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用、生産されることを2020年までに達成する」という目標が採択された。また、2009年に開催された「第2回国際化学物質管理会議」では、塗料などに含まれる鉛の人への害の問題が焦眉の課題として挙げられ、先進国のほとんどが2020年までに鉛系顔料を廃絶する目標を掲げた。現在、塗料に用いられている代表的な無機顔料には、黄鉛(PbCrO₄)、カドミウムイエロー(CdS・ZnS)、パーミリオン(HgS)などがあり、鉛以外にもこれらに含まれるクロム、カドミウム、水銀などもRoHS指令等で規制が強化され、今後の使用が制限または禁止される傾向にある。我が国でも、鉛・カドミウム含有顔料を用いた食器等がメーカーによって自主回収される事案などが報道されている。有機系の染料や顔料で代替することも検討されているが、これらは太陽光への曝露や酸化による分解に起因する色褪せが起りやすく耐久性が無機顔料に比べて劣るうえ、アゾ染料では発ガン性を示す可能性も指摘されており課題がある。一方、近年、複合アニオン化合物[1]における代表的な物質群である金属酸窒化物が鮮やかな色彩を呈する材料として注目されている。これらにおいては、カチオン(金属)として毒性の懸念の少ないチタン、ニオブ、タンタルなどを用いることができ、アニオンとして窒素が加わることで、価電子帯形成にN 2p軌道が関与するため、酸化物より価電子帯上端が引き上げられ、結果としてバンドギャップが狭小化し、可視光吸収する(図1)。さらに、アニオン中のO/N比を変化させることでバンドギャップ幅がチューニングできるため、様々な色を発現させることができる点でもメリットがある。しかし、その合成プロセスに重大な課題が残されている。金属酸窒化物は、一般的には金属酸化物を前駆体を用い、これをアンモニア雰囲気中で焼成することで合成される。その際に用いるアンモニアガスは毒性が非常に高いため、安全に合成するためには電気炉に様々な対策を施す必要がある。また、その焼成は1000℃以上の高温で長時間行う必要があり、合成のスケールアップは容易ではなく、工業化への障壁となっている。

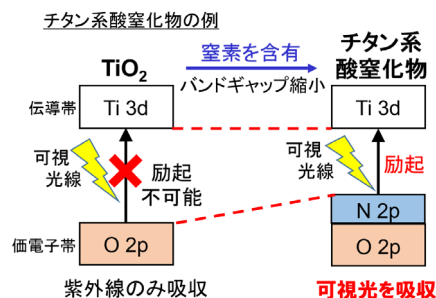


図1. 酸化物と酸窒化物のバンド構造 (チタン系での比較)

2. 研究の目的

研究代表者は、アンモニアガスを用いないプロセスによる金属酸窒化物合成に関する研究を以前より行っており、固体窒素源として尿素を用いた GaN:ZnO 固溶体[2]や LaTiO₂N[3]の合成とその窒化メカニズムの解明に成功している。これらは主に水分解光触媒への応用を意図して検討を行ってきたが、そのなかで得られる試料が合成条件の違いで様々な色になることに着目し、研究を新たに無機顔料としての解析や設計へと戦略的に展開し、安全な物質とプロセスによる新規酸窒化物系無機顔料の開発へと研究を展開することとした。具体的には、ペロブスカイト型酸窒化物(ABO₃N_{3-x})を基本となる物質に定め、A、B 両サイトのカチオンの組み合わせによって多様な色を発現する固溶体を尿素などの固体窒素源で合成するための方法論を確立することを目指す。

3. 研究の方法

Jansen らは、ペロブスカイト構造を有するタンタル含有酸窒化物である CaTaO₂N と LaTaO₂N₂の固溶体を合成し、結晶中の酸素と窒素の割合を変化させることで黄色から赤色まで様々な色調に制御することが可能なことを報告し、有害元素を含有しない無機顔料の候補として有望であることを示している[4]。その他の報告でも、鮮やかな色彩を有する金属酸窒化物の多くはタンタル系ペロブスカイト型酸窒化物である[5]。よって、本研究でもタンタル系ペロブスカイト型酸窒化物をメインのターゲットとした。

タンタル源には、市販の Ta₂O₅ 結晶とゾルゲル法によって得られる酸化タンタルゲルを用いた。酸化タンタルゲルは、タンタル(V)エトキシドをエタノールに溶解させ、これに純水を加えて加水分解・重縮合させることで得た。A サイト金属の前駆体にはアルカリ土類金属の炭酸塩あるいは水酸化物を選択した。例えば、Sr-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物の合成の場合は SrCO₃ とタンタル源を混合し、これに固体窒素源として尿素を加えたものを前駆体とし、窒素気流中で焼成することで試料を得た。Ca-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物の場合では、CaCO₃ あるいは Ca(OH)₂ を用いて、同様のプロセスで合成した。ペロブスカイト型酸窒化物と酸化物の固溶体、具体的には SrTaO₂N-SrTaO₃ 固溶体の合成においては、ゾルゲル法によって得られる2種類の酸化物ゲル前駆体を用いた。1つは、タンタル、チタンそれぞれのアルコキシドを別々に加水分解・重縮合させて得られたゲルを混合したもの、もう1つは、タンタル、チタンのアルコキシドを共重合させたに複合酸化物ゲルである。得られた試料は X 線回折(XRD)測定、紫外可視光拡散反射スペクトル(UV-vis DRS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)測定、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定などにより評価した。色彩特性は L*a*b*表色系に基づく色度座標で評価した。

4. 研究成果

(1) 尿素を固体窒素源として用いた Sr-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物の合成と色彩評価 [6]

まず Ta の前駆体として市販の Ta₂O₅ 結晶とゾルーゲル法によって得られる酸化タンタルゲルをそれぞれ用いて比較を行った。XRD 測定の結果、Ta₂O₅ 結晶を前駆体を用いて調製した試料では、その回折パターンにペロブスカイト構造である SrTaO₂N に帰属される相のみならず、SrTa₂O₆ に帰属される相も確認され、ピークはブロードで結晶性も高くなかった。これに対し、酸化タンタルゲルを前駆体を用いて調製した試料では SrTaO₂N 結晶に帰属される回折ピークのみが得られ、そのピーク幅も非常にシャープであったことから、結晶性が高い試料が得られた

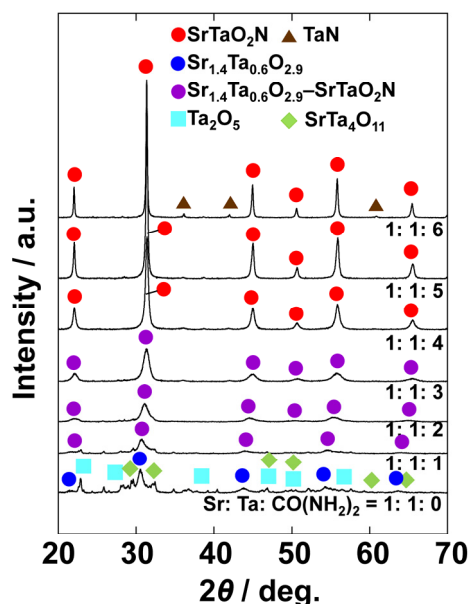


図 3. SrCO₃, Ta₂O₅ および尿素混合物を 900 °C で 2 時間熱処理した試料の XRD パターン (様々な尿素比での比較)

にピークが現れていることから、Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.9} と SrTaO₂N の固溶体が生成していると考えられる。それらのピークは、尿素比が増加するにつれ高角側にシフトし、SrTaO₂N に帰属されるピーク位置に近づいていた。これにより、尿素比が少ないほど、固溶体中の Sr の存在割合が増加、すなわちアニオンサイトにおける N の存在割合が低下していることが示唆された。これらの試料の UV-vis DRS 測定をしたところ、図 4 に示すように高い尿素比で合成した試料のスペクトルほど、吸収端が長波長側にあることが分かった。実際の色も黄色から茶色へと変化していた。したがって、Sr-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物試料は、その合成時の尿素添加量によって生成物に含まれる N 量をチューニングでき、色彩を変化させることができることがわかった。

(2) 尿素を用いた Sr-Ta-Ti 系ペロブスカイト型酸窒化物の合成とその色彩評価 [7]

前述のとおり、Sr-Ta 系試料においては、合成時に添加する尿素的量で Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.9} と SrTaO₂N の固溶体における N 量の制御が可能であることを示した。ここでは、合成時に添加する尿素的量ではなく、同じペロブスカイト構造を有する酸窒化物である SrTiO₃ と酸窒化物である SrTaO₂N の固溶体とすることでペロブスカイト構造の試料のアニオンサイトにおける O/N 比を制御して色をチューニングすることを新たに試みた。この系ではペロ

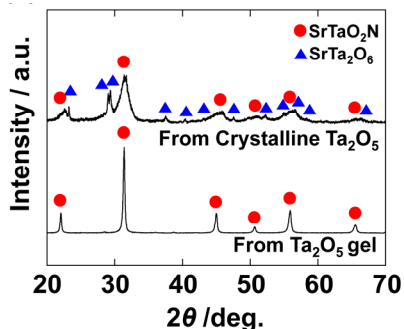


図 2. SrCO₃, Ta₂O₅ および尿素混合物を 900 °C で 2 時間熱処理した試料の XRD パターン (Ta₂O₅ 結晶と Ta₂O₅ ゲルの比較)

を用いることの有意性が確認された。次に、熱処理時間を 2 時間に固定し、熱処理温度を検討したところ、500 °C までは原料の SrCO₃ に帰属されるピークのみが XRD パターンにみられ、700 °C ならびに 800 °C で熱処理したものでは SrCN₂ に帰属されるピークが確認された。これに対し 900 °C で熱処理を行うと、回折パターンにはほぼ SrTaO₂N に帰属されるピークのみが現れた。したがって熱処理温度は 900 °C が最適であることが分かった。そこで、この熱処理条件において前駆体の原料の仕込みモル比 (Sr : Ta : CO(NH₂)₂ = x : y : z) が生成物の結晶相に及ぼす影響について調査した。Sr と Ta のモル比 (x : y) を 1 : 1 に固定し、尿素比 (z) を変化させたところ、XRD 測定において、z = 1 では Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.9} に、一方で、z = 4 以上では SrTaO₂N に帰属されるピークが確認された (図 3)。Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.9} と SrTaO₂N はともにペロブスカイト構造を有しており、z = 2, 3 で合成した試料では両者の中間位置

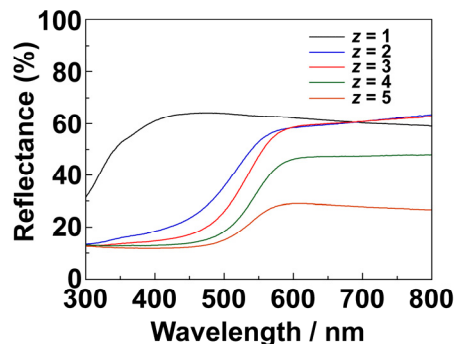


図 4. SrCO₃, Ta₂O₅ および尿素混合物を 900 °C で 2 時間熱処理した試料の UV-vis 拡散反射スペクトル (様々な尿素比での比較)

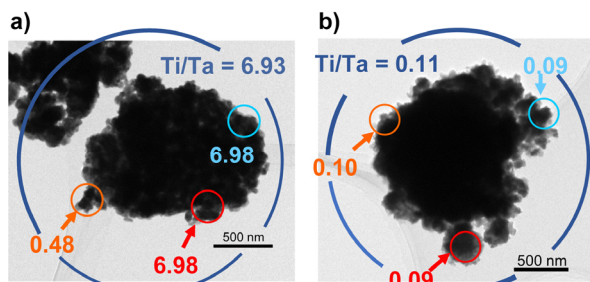


図 5. SrTaO₂N-SrTiO₃ 固溶体の TEM-EDX 測定結果。a)は Ta₂O₅ ゲル-TiO₂ ゲル混合物、b)は Ta-Ti 複合酸窒化物ゲルを前駆体として使用。図中の数値は Ti/Ta 比を示す。

ブスカイト構造($AB(O,N)_3$)における A サイトの金属は Sr で共通となり、 B サイトの金属を Ta と Ti で組み合わせる必要がある。先の $Sr-Ta$ 系で示したように、 B サイト金属の前駆体には、ゾルゲル法で調製した非晶質の酸化物ゲルが適していると考えられる。そこで、まず B サイト金属の前駆体について 2 つの方法を比較・検討した。「3. 研究の方法」でも述べたように、一つはタンタル、チタンそれぞれのアルコキシドを別々に加水分解・重縮合させて得られた酸化物ゲルを機械的に混合したもの、もう一つはタンタル、チタンのアルコキシドを共重合させたに複合酸化物ゲルとして調製したものをを用いた。これらに Sr 源として $SrCO_3$ 、固体窒素源として尿素を混合し、 $870^\circ C$ で 2 時間焼成し、得られた試料を比較した。XRD 測定においてはいずれに試料もペロブスカイト構造に帰属される回折パターンのみが確認された。

次に、TEM-EDX 測定を行ったところ、図 5 に示すように、 Ta_2O_5 ゲルと TiO_2 ゲルの混合物を用いて調製した試料では、 Ti/Ta 比にムラがあり、同じ 2 次粒子においても測定スポットによってその値に差があり、また 2 次粒子全体の Ti/Ta 比も仕込み組成から大きくかけ離れていた(図 5a)。一方で、 $Ta-Ti$ 複合酸化物ゲルを用いて調製した試料では、一つの 2 次粒子内における複数の測定スポットで Ti/Ta 比に差はなく、2 次粒子全体の Ti/Ta 比も仕込み組成に準じた値となっていた(図 5b)。このことから、 B サイト金属の前駆体には Ta と Ti のアルコキシドを液相で混合して調製した複合酸化物ゲルを用いるほうが組成ムラのない固溶体を得るうえで優れていることが明らかになった。次に、様々な Ti/Ta 比の複合酸化物ゲルを用いて $SrTaO_2N-SrTiO_3$ 固溶体を調製した。XRD 測定においては、 $SrTaO_2N$ と $SrTiO_3$ に帰属されるピークの間でブロードなピークが出現した。 Ti/Ta 比が増加するほど、XRD ピークは高角側へシフト・ブロード化した。

それぞれの試料の XRD パターンから格子定数ならび格子体積を算出したところ、図 6 に示すように Ti/Ta 比が増加するにもなって格子定数、格子体積ともにベガード則にしたがって単調に減少した。これらのことから、目的の固溶体が得られたと考えられる。これらの試料の色は、 Ti/Ta 比が増加するともなって茶褐色から緑色へと変化した(図 7)。UV-vis DRS 測定によれば、試料中の Ti 量の増加に伴い、 $300\sim 540\text{ nm}$ の波長域における吸収が減少し、長波長($550\sim 800\text{ nm}$)域における吸収は増加した。これらの試料の CIELAB 表色系による色彩評価値はそれぞれ表 1 のようになり、 Ti 量の増加に従って、緑色度、青色度が増加する傾向が得られた。

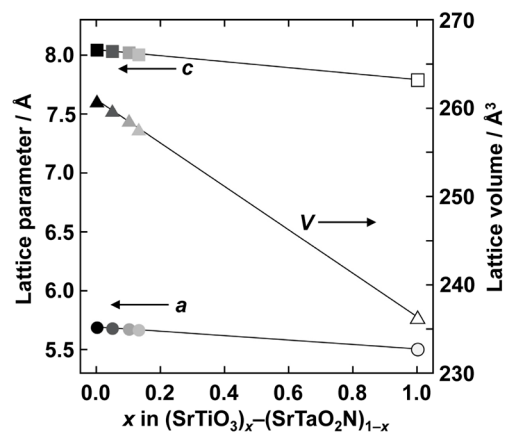


図 6. 様々な Ta/Ti 比で調製した $SrTaO_2N-SrTiO_3$ 固溶体の格子定数(a , c)ならびに格子体積(V)

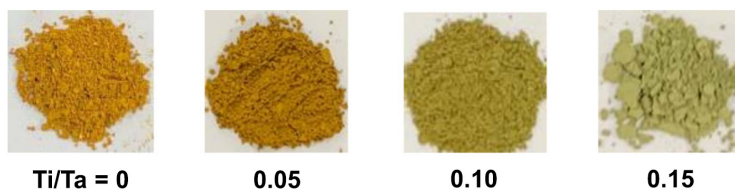


図 7. 様々な Ta/Ti 比で調製した $SrTaO_2N-SrTiO_3$ 固溶体の写真

表 1. 様々な Ta/Ti 比で調製した $SrTaO_2N-SrTiO_3$ 固溶体の CIELAB 表色系による色彩評価値

Molar ratio of Ti/Ta	Color coordinates					E_g/eV
	L^*	a^*	b^*	C	h°	
0	66.2	+13.8	+57.3	58.9	76.5	2.21
0.05	56.5	+8.84	+46.6	47.4	79.3	2.22
0.10	54.5	-1.01	+32.6	32.6	91.8	2.27
0.15	49.8	-3.40	+25.4	25.6	97.6	2.31

(3) 尿素を用いた $Ca-Ta$ 系ペロブスカイト型酸窒化物の合成とその色彩評価 [8]

ここまで検討した $Sr-Ta$ 系ならびに $Sr-Ta-Ti$ 系試料においては、 O/N 比の制御によって色調の制御が可能ではあるものの、既存の無機顔料を代替するような鮮やかな色を有する試料は得られていない。そこで次に、固体窒素源で調製できるペロブスカイト型酸窒化物で既存の無機顔料と同等レベルの色彩値を有する試料の合成を試みた。ターゲットとして、カドミウムイエローなど、毒性元素を含む無機顔料が多く知られている黄色顔料を選定し、ベースとなる酸窒化物として $CaTaO_2N$ の合成を検討した。これまでと同様に Ta 源には非晶質の Ta_2O_5 ゲル、固体窒素源には尿素を用いた。まず Ca 源として、 $CaCO_3$ と $Ca(OH)_2$ について比較・検討した。試料は $950^\circ C$ で 2 時間焼成して調製し、前駆体の仕込み比を変化させて比較した。 $CaCO_3$ を用いた場合、 $Ca-Ta$ 系ペロブスカイト型酸窒化物に帰属される物質が主生成物として得られるが、尿素比が少ないと副生成物として Ta_3N_5 が生じた。尿素比を上げることによって Ta_3N_5 の生成は抑えら

れるが、一方で新たな副生成物として TaN が生じることが分かった。ここで、Ca の仕込み比を増やし、Ca:Ta を 2:1 とすると TaN の生成を抑制できた。過剰に存在する Ca は CaCN_2 となっており、これは水ならびに酸の順で洗浄することで除去できる。しかし、TaN がわずかに残り、その影響で試料の色はくすんだものであった。次に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合、Ca:Ta 比を 1:1 とし

て様々な尿素比で合成したところ、Ca-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物に帰属される物質が主生成物として得られるが、こちらでは副生成物として CaO や TaO が生成した。ここでも Ca の仕込み比を増やすことでこれらの副生成物を抑えることができた。Ca 量を増やすにつれ、含まれる CaCN_2 の量も増えるが、これは前述のとおり、水ならびに酸の順で洗浄することで除去でき、洗浄後の試料の XRD 測定では、 $\text{CaTa}(\text{O},\text{N})_3$ に帰属されるピークのみが含まれる回折パターンを得ることができた。しかし、この試料の O/N 比を測定したところ O:N が理想的には 2:1 となるべきところが 2.32:068 と、N が不足していることが分かった。CIELAB 表色系による色彩評価値でも、アンモニア気流下で焼成して得られる CaTaO_2N と比較すると、明度を表す L^* 値、黄色度を表す b^* 値ともに及ばないものであった。アニオンサイトにおける N 不足がその原因と考え、酸窒化物試料における N 含有量を増やすため A サイトの Ca^{2+} の一部を La^{3+} に置換し、カチオン全体の総電荷量を増やすことで、アニオンサイトにおける O^{2-} の割合を減らし N^{3-} の割合を増やすことを試みた。図 8 に La^{3+} 置換割合を変化させた試料の XRD パターンを示す。A サイトにおける La^{3+} の置換量が増えるにつれ、ペロブスカイト構造に帰属される回折ピークは低角側へシフトしており、 Ca^{2+} の一部が La^{3+} に置換されたことを示唆している。試料の色は、 La^{3+} の置換量が増えるにつれ、鮮やかさを増しており、La の置換割合が 20% の試料は図 9 の写真に示すとおり非常に鮮やかな黄色となった。図 10 には、本研究で固体窒素源を用いて調製した Ca-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物、アンモニア焼成で調製した CaTaO_2N 、ならびに従来の黄色無機顔料の CIELAB 表色系による色彩評価値をプロットした図を示している。尿素を窒素源に用いて合成した $\text{CaTa}(\text{O},\text{N})_3$ の b^* 値は既存顔料等に比べて低く黄色度が十分ではないが、Ca の 20% を La で置換し、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}(\text{O},\text{N})_3$ とすることで、アンモニア焼成で合成した CaTaO_2N や酸化物系黄色顔料として用いられる $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$ と同等の色彩値になることが分かり、黄色顔料として用いるのに十分な色特性を有する Ca-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物を安全な尿素を用いて合成できることが明らかになった。

異なるが、一方で新たな副生成物として TaN が生じることが分かった。ここで、Ca の仕込み比を増やし、Ca:Ta を 2:1 とすると TaN の生成を抑制できた。過剰に存在する Ca は CaCN_2 となっており、これは水ならびに酸の順で洗浄することで除去できる。しかし、TaN がわずかに残り、その影響で試料の色はくすんだものであった。次に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合、Ca:Ta 比を 1:1 とし

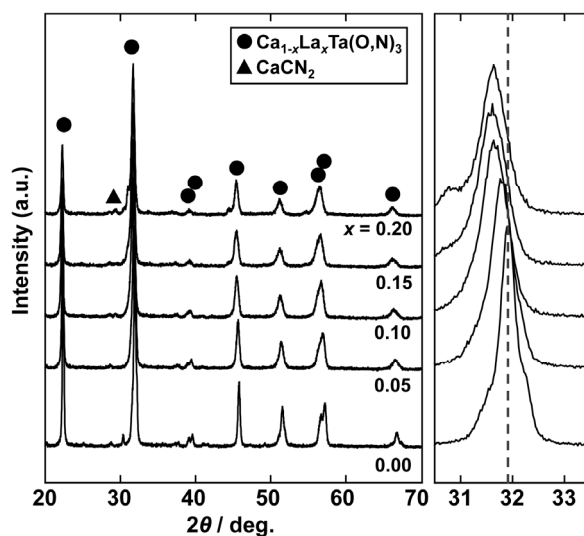


図 8. 様々な Ca/La 比で調製した $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$ の XRD パターン

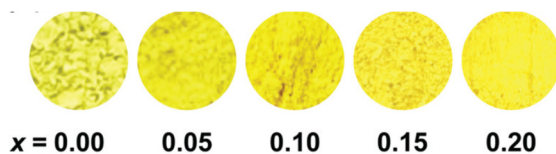


図 9. 様々な Ca/La 比で調製した $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Ta}(\text{O},\text{N})_3$ の写真

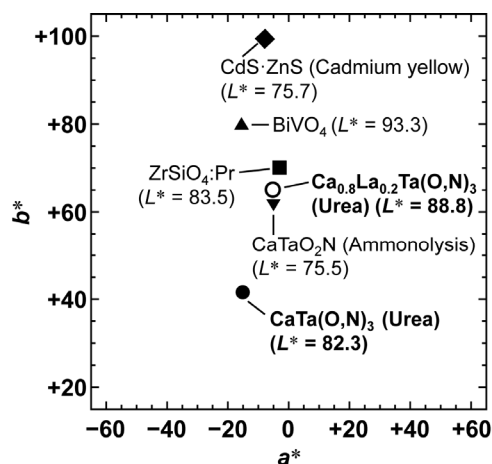


図 10. 尿素を用いて調製した Ca-Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物、アンモニア焼成で調製した CaTaO_2N 、ならびに従来型黄色無機顔料の CIELAB 色座標プロット

<引用文献>

- [1] 陰山 洋ほか編, 「複合アニオン化合物の科学」丸善出版 (2021).
- [2] K. Katagiri, Y. Hayashi, R. Yoshiyuki, K. Inumaru, T. Uchiyama, N. Nagata, Y. Uchimoto, A. Miyoshi, and K. Maeda, *Inorg. Chem.*, **57**, 13953–13962 (2018).
- [3] R. Okada, K. Katagiri, Y. Masubuchi and K. Inumaru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 1257–1264 (2019).
- [4] M. Jansen and H. P. Letschert, *Nature*, **404**, 980–982 (2000).
- [5] R.-J. Xie, and H.T. (Bert) Hintzen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 665–687 (2013).
- [6] T. Sakata, R. Yoshiyuki, R. Okada, S. Urushidani, N. Tarutani, K. Katagiri, K. Inumaru, K. Koyama, and Y. Masubuchi, *Inorg. Chem.*, **60**, 4852–4859 (2021).
- [7] T. Sakata, R. Yoshiyuki, S. Urushidani, N. Tarutani, K. Katagiri, and K. Inumaru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **104**, 685–693 (2022).
- [8] T. Sakata, S. Urushidani, N. Tarutani, K. Katagiri, K. Inumaru, K. Koyama, N. Iwata, and Y. Masubuchi, *Mater. Adv.*, **3**, 4899–4907 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 13件）

1. 著者名 Sakata Takuya, Urushidani Sohta, Tarutani Naoki, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Koyama Kyohei, Iwata Nozomu, Masubuchi Yuji	4. 巻 3
2. 論文標題 Non-ammonolysis synthesis and characterisation of environmentally benign yellow pigments based on calcium-tantalum perovskite oxynitrides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 4899 ~ 4907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00378C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sakata Takuya, Yoshiyuki Risa, Urushidani Sohta, Tarutani Naoki, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei	4. 巻 104
2. 論文標題 Ammonia-free synthesis and color tuning of oxynitride perovskite SrTa02N-SrTi03 solid solution by using alkoxide-derived Ta-Ti binary oxide gel precursors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 685 ~ 693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-022-05801-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamanaka Takahiro, Tarutani Naoki, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Takeoka Yukikazu, Masui Toshiyuki	4. 巻 14
2. 論文標題 High Heat Resistance of the Structural Coloration of Colloidal Arrays with Inorganic Black Additives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 29324 ~ 29330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.2c08649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tarutani Naoki, Uesugi Ryo, Uemura Kensuke, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Takeoka Yukikazu	4. 巻 14
2. 論文標題 Understanding the Electrophoretic Deposition Accompanied by Electrochemical Reactions Toward Structurally Colored Bilayer Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 23653 ~ 23659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.2c04635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Moriomoto Takuro, Oka Ryohei, Minagawa Kohei, Masui Toshiyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Novel near-infrared reflective black inorganic pigment based on cerium vanadate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 16570 ~ 16575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA02483G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 OKA Ryohei, TAKEMURA Akari, SHOBU Yusuke, MINAGAWA Kohei, MASUI Toshiyuki	4. 巻 130
2. 論文標題 Novel inorganic orange pigments based on BiFeWO6	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 39 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oka Ryohei, Nouchi Tomoyo, Masui Toshiyuki	4. 巻 1
2. 論文標題 Synthesis and Color Evaluation of Tb4+-Doped Na2ZrO3 for Inorganic Yellow Pigments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colorants	6. 最初と最後の頁 347 ~ 353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/colorants1030020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 片桐清文、坂田拓也、樽谷直紀、鱒淵友治	4. 巻 40
2. 論文標題 固体窒素源を利用した安全・サステナブルな金属酸窒化物合成法の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fine Ceramics Report	6. 最初と最後の頁 77 ~ 81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Ryohei, Koyama Jun-ichi, Morimoto Takuro, Masui Toshiyuki	4. 巻 26
2. 論文標題 Novel Orange Color Pigments Based on La ₃ LiMnO ₇	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6243 ~ 6243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26206243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Takuya, Yoshiyuki Risa, Okada Ryoki, Urushidani Sohta, Tarutani Naoki, Katagiri Kiyofumi, Inumaru Kei, Koyama Kyohei, Masubuchi Yuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Environmentally Benign Synthesis and Color Tuning of Strontium-Tantalum Perovskite Oxynitride and Its Solid Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4852 ~ 4859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03758	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Katagiri Kiyofumi, Uemura Kensuke, Uesugi Ryo, Tarutani Naoki, Inumaru Kei, Uchikoshi Tetsuo, Seki Takahiro, Takeoka Yukikazu	4. 巻 12
2. 論文標題 Robust Structurally Colored Coatings Composed of Colloidal Arrays Prepared by the Cathodic Electrophoretic Deposition Method with Metal Cation Additives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 40768 ~ 40777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c10588	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 片桐 清文	4. 巻 22
2. 論文標題 「ロバスト」な微粒子集積型構造発色性コーティング	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター	6. 最初と最後の頁 2 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 片桐 清文	4. 巻 28
2. 論文標題 安全・サステナブルな材料とプロセスで創る新規無機系色材	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 32～39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 樽谷 直紀、坂田 拓也、片桐 清文	4. 巻 56
2. 論文標題 電気泳動堆積法による粒子集積コーティング膜の作製と構造発色性材料への展開	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 塗装工学	6. 最初と最後の頁 60～70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計50件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 山中陵弘、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓、竹岡敬和
2. 発表標題 高い発色耐熱性と構造堅牢性を有する微粒子集積型構造色コーティング膜の作製
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 明石健吾、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド水酸化物塩ナノ粒子を用いた多様な非酸化物セラミックスの合成
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊池瑛貴、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源と液相合成した前駆体を用いた金属酸窒化物合成へのフラックス添加の効果
3. 学会等名 日本ソル - ゲル学会第20回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyofumi Katagiri , Takuya Sakata , Naoki Tarutani , Kei inumaru
2. 発表標題 Preparation of perovskite oxynitrides using sol-gel derived precursors and solid nitriding agents
3. 学会等名 XXI International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片桐清文、坂田拓也、漆谷想太、樽谷直紀、犬丸 啓
2. 発表標題 安全な材料とプロセスによるサステイナブルな金属酸窒化物系無機顔料の合成法の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中陵弘、中谷優太、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓、竹岡敬和
2. 発表標題 構造発色性球状コロイドクラスターにおけるSiO ₂ 粒子配列に調製条件が及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住岡大海、川西航大、中谷優太、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓
2. 発表標題 水溶液プロセスを活用した金属オキシカルボジイミド化合物の合成とそのキャラクタリゼーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田海斗、樽谷直紀、片桐清文、犬丸 啓
2. 発表標題 LDH の構成金属種が熱分解挙動とCO2吸着/脱離特性に与える効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyofumi Katagiri
2. 発表標題 Structurally Colored Coatings Composed of Colloidal Arrays Prepared by Electrophoretic Deposition?
3. 学会等名 Electrophoretic Deposition VII: Fundamentals and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中 陵弘、樽谷 直紀、片桐 清文、犬丸 啓
2. 発表標題 優れた発色耐熱性と構造堅牢性を有する微粒子集積型構造発色性コーティング膜の作製
3. 学会等名 第28回 ヤングセラミスト・ミーティングin中四国
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊池 瑛貴, 樽谷 直紀, 片桐 清文, 犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源とフラックスを用いた Ga-Zn 系酸窒化物の合成とキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松永 都夢、樽谷 直紀、片桐 清文、犬丸 啓
2. 発表標題 多元素混合型金属酸窒化物の液相プロセスを活用した合成とキャラクタリゼーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 住岡 大海、樽谷 直紀、片桐 清文、犬丸 啓
2. 発表標題 尿素をプロアニオンとして用いた希土類オキシカルボジミドの合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菊池 瑛貴・木下 祐輝・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 液相法で合成した前駆体と固体窒素源を用いた金属酸窒化物合成における反応過程解析
3. 学会等名 日本ゾル - ゲル学会第19回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森本拓郎・岡 亮平・皆川公平・増井敏行
2. 発表標題 セリウム複合酸化物を母体とする優環境型黒色遮熱無機顔料
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂田 拓也・漆谷 想太・吉行 里紗・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源を用いたペロブスカイト型金属酸窒化物の合成とその色彩評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西 和輝・野村 悠雅・岡 亮平・増井 敏行
2. 発表標題 二オブ酸亜鉛を母体とする新規な紫色無機顔料
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森本 拓郎・皆川 公平・岡 亮平・増井 敏行
2. 発表標題 セリウム複合酸化物を母体とする優環境型黒色遮熱無機顔料
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢野 太智・片岡 菜緒・米澤 泰地・増井 敏行
2. 発表標題 酸化亜鉛系紫外線遮断材の合成と粒径制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増井 敏行
2. 発表標題 酸素酸塩系無機顔料の新展開
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 漆谷 想太・吉行 里紗・坂田 拓也・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 尿素を窒素源に用いた金属酸窒化物固溶体の合成と焼成環境の選択による色彩の調整
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山中 陵弘・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓・竹岡 敬和
2. 発表標題 高い耐熱性を有する微粒子集積型構造色コーティング膜の作製
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Sakata, Sohta Urushidani, Risa Yoshiyuki, Naoki Tarutani, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Preparation of Ta-Containing Perovskite Oxynitrides Using Urea as a Solid-State Nitriding Agent and Their Color Evaluation
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊池 瑛貴・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源を用いた金属酸窒化物合成におけるフラックス添加の効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住岡 大海・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 Bi2O2NCN の水溶液プロセスによる合成とキャラクターゼーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福崎亮太・川下実央・樽谷直紀・片桐清文・犬丸啓
2. 発表標題 Mg-Al層状複水酸化物ナノ粒子のCO ₂ 放出挙動に与える組成と化学修飾の効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂田 拓也・漆谷 想太・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 尿素を用いたペロブスカイト型金属酸窒化物CaTaO ₂ N のアンモニアフリー合成と色彩特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木下 祐輝・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源を用いたSr-Ta 系酸窒化物の合成とその窒化メカニズムの解明
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 漆谷 想太・吉行 里紗・坂田 拓也・樽谷直紀・片桐 清文・犬丸 啓
2. 発表標題 固体窒素源を用いたSr-Ti-Ta 系酸窒化物の合成：焼成環境が色彩に与える影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓・石垣 隆正
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド水酸化物ナノ粒子の粒子間結合を利用した熱安定なメソポーラス構造の構築
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Tarutani, Sota Kimura, Yuka Hiragi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru
2. 発表標題 Synthesis and assembly of metal hydroxide salt monolayer nanoparticles towards improved electrochemical catalytic performance
3. 学会等名 Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyofumi Katagiri, Takahiro Yamanaka, Yuta Nakatani, Naoki Tarutani, Kei Inumaru, Yukikazu Takeoka
2. 発表標題 Colloidal assemblies as bioinspired structurally colored materials with high mechanical- and thermal-stabilities
3. 学会等名 Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kiyofumi Katagiri	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 23
3. 書名 Bioceramics From Macro to Nanoscale (分担執筆)	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 造色粒子及び構造色粒子を含む構造色顔料	発明者 山中陵弘・樽谷直紀・片桐清文・荒井雄介・金賢枝ほか	権利者 AGC株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-130186	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	増井 敏行 (MASUI Toshiyuki) (00304006)	鳥取大学・工学研究科・教授 (15101)	
研究分担者	樽谷 直紀 (TARUTANI Naoki) (60806199)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教 (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関