

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05643

研究課題名(和文)新しい優環境型赤色無機顔料の開発

研究課題名(英文)Novel environmentally friendly red inorganic pigments

研究代表者

増井 敏行(MASUI, Toshiyuki)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：00304006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：赤色無機顔料としては、カドミウム赤、鉛丹、辰砂などが知られているが、これらには、カドミウム、鉛、水銀などの強い毒性を示す金属が含まれている。本研究では、人体に有害な元素及び環境に対する負荷の大きい元素を含まない新しい赤色無機顔料の開発を目指した。種々の複合酸化物を合成し、その色彩を評価した結果、 $Ce^{3+}$ を発色源とすると赤色を呈することを見いだした。具体的には、 $SrY_{2-x}Ce_xO_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) を合成したところ、 $Ce^{3+}$ 濃度の増加に伴い白色から赤褐色に変化し、 $SrYCeO_4$ の組成において赤色度が最も高くなることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cadmium red, red lead and cinnabar have been known as red inorganic pigments, but these include metals showing strong toxicity such as cadmium, lead and mercury. In this research, we aimed to develop new red inorganic pigments that do not contain elements harmful to the human body and the environment. It was found that the samples exhibit red color when  $Ce^{3+}$  was used as a coloring source, by synthesizing various composite oxides and evaluating their colors. In particular,  $SrY_{2-x}Ce_xO_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) samples were synthesized and it turned out that it changed from white to reddish brown with increasing the  $Ce^{3+}$  concentration, and the redness was the highest at the composition of  $SrYCeO_4$ .

研究分野：無機材料化学

キーワード：顔料 赤色 環境調和型 希土類 アルカリ土類金属 複合酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

我々の生活を演出する色材には、無機顔料と有機顔料があるが、このうち無機顔料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、塗料等、様々な物質の着色用顔料として利用されている。これまでに実用化された顔料としては、カドミウム赤 ( $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ )、鉛丹 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、辰砂 ( $\text{HgS}$ )、弁柄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、バナジウム酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ )、黄鉛 ( $\text{PbCrO}_4$ )、ビリジアン ( $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ )、群青 ( $\text{Na}_{(6-8)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$ )、紺青 ( $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ )、コバルト青 ( $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) などがある。

しかしながら、これらの既存の顔料の多くは、強い毒性を示す金属 (カドミウム、鉛、六価クロム、水銀) を含んでいる。このため、欧州の RoHS 指令や REACH 規則を筆頭に、我が国を含めた世界各国において、人体や環境に対する悪影響を懸念し、既存の顔料にとって代わるような環境に優しい新しい顔料の開発が強く求められている。

事実、食器や玩具に使用されていた塗料中に鉛が含まれていたために、メーカーが自主回収を行った例は一度や二度でない。また、世界保健機関 (WHO) も、玩具や家具に使われる鉛入り塗料が劣化し、粉末になったものを吸い込むことにより、世界全体で毎年 14 万 3 千人が死亡し、知的障害者となる子供が毎年 60 万人以上にのぼると指摘している。有機顔料の使用も検討されているが、紫外線や熱に対する耐久性が無機顔料に比べて劣るためにその用途が制限されてしまうことが問題となっている。

### 2. 研究の目的

有害元素を使用している顔料で、特に代替需要の大きいものは赤色の顔料である。従前の無機赤色顔料には、カドミウム赤、鉛丹、辰砂などがあるが、これらには、カドミウム、鉛、水銀が含まれている。そこで本研究では、人体や環境に有害となる元素を含まない、新しい環境調和型の赤色無機顔料の開発を目指した。

具体的な計画としては、

- (1) 人体に有毒な元素、および環境に対し負荷の大きい元素を一切含まない無機顔料の開発
  - (2) 実用化を鑑み、顔料の基本性能に加え、応用に際して必要な物性の評価
  - (3) 環境への負荷を低減できる合成方法の適用
- の 3 項目を開発指針として研究を推進した。

### 3. 研究の方法

顔料を構成する元素として、比較的毒性の低いアルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、セリウム (Ce)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ビスマス (Bi)、および酸素 (O) を選択した。顔料の母体材料と

しては、紫外線や熱に対してはもちろん、化学的にも安定な酸化物とした。

顔料合成は、原料の酸化物や炭酸塩を混合し、大気中で焼成する固相反応法、あるいは構成元素を含む複合クエン酸塩を合成し、それを大気中で焼成するクエン酸ゲル化法により行った。これらの方法は極めて簡便である上に、合成において有毒ガスを使用しない。また、合成過程で有毒ガスも発生しない。

得られた様々な顔料について、その光学特性および色彩の評価、ならびに発色機構の解明を行った。

### 4. 研究成果

種々の複合酸化物を合成し、その色を評価した結果、 $\text{Ce}^{3+}$  を発色源とすると赤色を呈することを見いだした。さらに鮮やかな色彩を得るために、 $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) を合成し、組成の最適化を行うとともに、発色機構の解明を行った。

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  粉末、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶を目的組成となるように秤量し、Sr イオンの濃度が  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ 、Y 及び Ce イオンの総量の濃度が  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  の水溶液になるようにそれぞれ脱イオン水に溶解させた。得られた水溶液を攪拌しながら、金属イオンの総物質量の 2 等量分のクエン酸粉末を加えた後、80 で加熱攪拌しゲルを得た。得られたゲルを 120 で 24 時間乾燥させた後、試料をムライトのつぼに入れ、大気中 500 で 6 時間仮焼した。仮焼後、得られた試料をアルミナボートに入れ、水素 5%、窒素 95% の混合気体流通下、1300 で 6 時間焼成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定、紫外可視反射スペクトル測定、及び色彩測定を行った。色度は  $L^*a^*b^*$  表色系で表し、 $L^*$  (明度)、 $a^*$  (正方向: 赤色、負方向: 緑色)、 $b^*$  (正方向: 黄色、負方向: 青色) をそれぞれ評価した。

粉末 X 線回折測定を行った結果、合成した全ての試料において  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  相が単相で得られた。また、 $\text{Ce}^{3+}$  の添加量の増大に伴い、試料の格子体積が単調に増加することがわかった。これは母体である  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  の  $\text{Y}^{3+}$  サイトが  $\text{Y}^{3+}$  (6 配位:  $0.104 \text{ nm}$ ) よりもイオン半径の大きい  $\text{Ce}^{3+}$  (6 配位:  $0.115 \text{ nm}$ ) で部分置換されたためである。したがって、 $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) は固溶体を形成していることが明らかとなった。合成した  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  について、リートベルト解析により結晶構造パラメータを精密化した結果、図 1 に示すように、 $\text{SrY}_2\text{O}_4$  の結晶構造中には非等価な二つの  $\text{Y}^{3+}$  サイトが存在することがわかった。

図 2 に合成した  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) の紫外可視反射スペクトルを示す。 $\text{Ce}^{3+}$  を添加した全ての試料が、 $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 遷移に起因する波長 380 ~ 550 nm の紫色から緑色に相当する波長の光を吸収することがわかった。さらに、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が増加するにつれて波長 380 ~ 550 nm での光吸収が強くなり、波長 580

nm 以上における反射率が低下することがわかった。図 1 に示したように、 $\text{SrY}_2\text{O}_4$  の結晶構造中には非等価な二つの  $\text{Y}^{3+}$  サイトが存在し、 $\text{Ce}^{3+}$  が受ける結晶場がサイトによって異なるため、波長 380 ~ 550 nm の吸収帯に加え、波長 580 nm 以上の光を吸収すると考えられる。

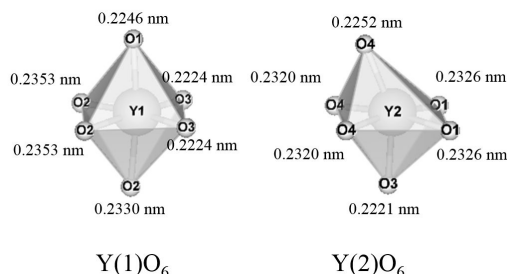


図 1 リートベルト解析により得られた  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  結晶構造中の  $\text{Y}(1)\text{O}_6$  及び  $\text{Y}(2)\text{O}_6$  八面体のモデル図

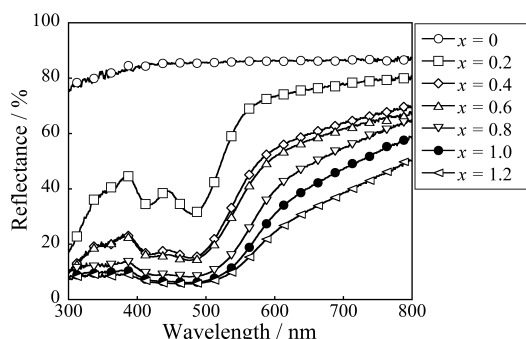


図 2  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ ) の紫外可視反射スペクトル

表 1 に各試料の色座標を示す。 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度の増加に伴い、明度 ( $L^*$  値) が減少し、赤色度 ( $a^*$  値) 及び黄色度 ( $b^*$  値) は正方向に増大することがわかった。また、赤色度 ( $a^*$  値) 及び黄色度 ( $b^*$  値) が最大となる  $\text{Ce}^{3+}$  濃度が異なっているのは、図 2 に関して既に述べたように、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンの配位環境の違いによるものであると考えられる。すなわち、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が比較的低いとき、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンは理想的な八面体を形成している  $\text{Y}(1)$  サイトに優先的に固溶する。 $\text{Y}(1)$  サイトでの  $\text{Ce}^{3+}$  が受ける結晶場の強さは比較的弱いため、 $\text{Y}(1)$  サイトに位置する  $\text{Ce}^{3+}$  の  $4f-5d$  遷移による光吸収が紫色から青緑色に相当する波長領域 (400 ~ 550 nm) で起こる。その結果、青色の補色である黄色を呈する。一方で、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が比較的高いときは、紫色から青緑色に相当する波長領域での光吸収に加えて、波長 580 nm より長波長側の光を吸収するため、試料は徐々に赤みがかった色へと変化した。この長波長側の光吸収は、歪んだ八面体の  $\text{Y}(2)$  サイトに位置する  $\text{Ce}^{3+}$  の  $4f-5d$  遷移に帰属される。以上のことから、赤色度 ( $a^*$  値) 及び黄色度 ( $b^*$  値) が最大となる  $\text{Ce}^{3+}$  濃度がそれぞれ異

なると考えられる。合成した  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ ) 試料の中で、 $\text{SrYCeO}_4$  ( $x = 1.0$ ) 試料が最も高い赤色度 ( $a^*$  値) を示した。

表 1  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ ) の色座標

$x$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0	98.2	-0.24	+1.69
0.2	83.3	+1.78	+36.3
0.4	68.6	+10.2	+45.3
0.6	68.4	+10.5	+43.3
0.8	57.3	+20.4	+44.1
1.0	49.1	+21.8	+42.2

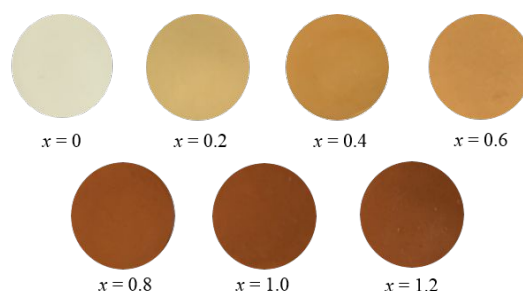


図 3 合成した  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ ) 試料の写真

さらに、無機顔料の実用化のためには、酸・塩基性環境下においても色彩が変化しない高い耐酸・耐塩基性が求められる。最も高い赤色度 ( $a^*$  値) を示した  $\text{SrYCeO}_4$  試料について、耐酸・耐塩基性を評価した。酸性溶液には 4 wt% の酢酸水溶液を、塩基性溶液には 4 wt% の炭酸水素アンモニウム水溶液を用いた耐酸・耐塩基性試験を行い、試験前後の各試料の色度座標を比較することにより耐酸・耐塩基性を評価した。

耐酸・耐塩基性試験前後の  $\text{SrYCeO}_4$  試料の色座標を表 2 に、各試料の写真を図 4 に示す。試験後の試料の赤色度 ( $a^*$  値) が試験前の試料に比べてわずかに減少したが、試験前後で大きな色彩の変化は見られなかった。

表 2 耐酸・耐塩基性試験前後の  $\text{SrYCeO}_4$  試料の色座標

試料	$L^*$	$a^*$	$b^*$
試験前	49.1	+21.8	+42.2
耐酸性試験後	49.3	+17.5	+41.1
耐塩基試験後	46.7	+18.7	+40.3

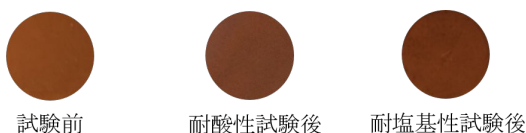


図 4 耐酸・耐塩基性試験前後の  $\text{SrYCeO}_4$  試料の写真

以上より、本研究により得られた知見は以

下の通りである。

- (1) 高い赤色度 ( $a^*$ 値) を示す無機顔料の開発を目指し、耐熱性に優れる  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  の  $\text{Y}^{3+}$  サイトに、無害な希土類元素である  $\text{Ce}^{3+}$  を添加した  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.2$ ) の合成を行った。その結果、 $\text{Ce}^{3+}$  を固溶させることにより、赤色度 ( $a^*$ 値) が向上し、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度の増加に伴い、試料は白色、黄色、赤褐色の順に変化した。合成した試料の中でも  $\text{SrYCeO}_4$  ( $x = 1.0$ ) が最大の赤色度 ( $a^* = +21.8$ ) を示した。
- (2) 合成した  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 1.0$ ) の結晶構造パラメータ及び Y サイトの占有率をリートベルト解析により精密化した。その結果、結晶格子内に固溶した  $\text{Ce}^{3+}$  イオンは、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が低いときエネルギー的に安定で理想的な八面体を形成している Y(1) サイトに優先的に固溶し、 $\text{Ce}^{3+}$  の濃度が高くなると Y(1) サイトへの固溶が飽和状態となり、歪んだ八面体を形成している Y(2) サイトに固溶し始める。そして、Y(1) サイトに固溶した  $\text{Ce}^{3+}$  は 4f-5d 軌道間の許容遷移により波長 400 ~ 550 nm の光を吸収し、Y(2) サイトに固溶した  $\text{Ce}^{3+}$  は 4f-5d 遷移により波長 580 nm より長波長側の光を吸収する。 $\text{Ce}^{3+}$  イオンは優先的に Y(1) サイトに固溶し、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度の増加に伴い Y(2) サイトへの固溶の割合が増加するため、試料は黄色から赤褐色に変化した。

また、赤色の実現には至らなかったものの、本研究で合成した試料のうち、派生的に  $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Co})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  が青紫色を、 $\text{BaTbO}_3$  と  $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  が黄色を呈することを見いだした。

#### <引用文献>

- “Stop lead poisoning in children”, in notes for media in WHO website: <http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/lead-20131018/en/>.  
R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, **1976**, 751.  
V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, **21**, **2009**, 2077.  
P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, *Appl. Phys. A*, **64**, **1997**, 417.  
Y. Pan, M. Wu, Q. Su, *Mater. Sci. Eng. B*, **106**, **2004**, 251.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計5件)

- T. Tsukimori, Y. Shobu, R. Oka, and T. Masui, Synthesis and Characterisation of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) for Blue-violet Inorganic Pigments, *RSC Advances*, 査読有, **8**, **2018**, 9017-9022.

DOI : 10.1039/c8ra00101d

R. Oka, Y. Shobu, F. Aoyama, T. Tsukimori, and T. Masui, Synthesis and Characterisation of  $\text{SrY}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  as Environmentally Friendly Reddish-brown Pigments, *RSC Advances*, 査読有, **7**, **2017**, 55081-55087.

DOI: 10.1039/c7ra10250j

R. Oka, T. Tsukimori, H. Inoue, and T. Masui, Perovskite-type  $ALnO_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) Oxides as Environmentally Friendly Yellow Pigments, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, **125**, **2017**, 662-666.

DOI: 10.2109/jcersj2.17118

T. Tsukimori, R. Oka, and T. Masui, Synthesis and Characterization of  $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  as an Environment-friendly Inorganic Yellow Pigment, *Dyes and Pigments*, 査読有, **139**, **2017**, 808-811.

DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.01.013

R. Oka and T. Masui, Synthesis and Characterization of Black Pigments Based on Calcium Manganese Oxides for High Near-infrared (NIR) Reflectance, *RSC Advances*, 査読有, **6**, **2016**, 90952-90957.

DOI: 10.1039/c6ra21443f

#### [学会発表](計11件)

R. Oka and T. Masui, Calcium Manganite Black Pigments for High Near-infrared Reflectance, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2017.

月森貴史・岡 亮平・増井敏行,  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  を母体とする新規な青紫色無機顔料の合成とその評価, 日本化学会中国四国支部鳥取大会, 鳥取, 2017.

岡 亮平・青山文哉・月森貴史・増井敏行, ストロンチウムとイットリウムの複合酸化物からなる優環境型無機顔料, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 2017.

月森貴史・増井敏行,  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  を母体とする新規な青紫色無機顔料の合成とその評価, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 2017.

増井敏行, 環境調和型の着色無機顔料, 第75回顔料工学講座, 2017.

増井敏行, 環境に配慮した着色無機顔料, 第7回セラミックスの基礎学問研修会, 2016.

月森貴史・増井敏行, ビスマスとジルコニウムを用いた新規黄色顔料の開発, 日本化学会中国四国支部香川大会, 2016.

岡 亮平・増井敏行, カルシウムとマンガンをを用いた黒色遮熱無機顔料の開発, 日本化学会中国四国支部香川大会,

2016.

月森貴史・増井敏行, ビスマスとジルコニウムを用いた新規黄色顔料の開発, 色材研究発表会, 2016.

岡 亮平・増井敏行, カルシウムとマンガンをを用いた黒色遮熱無機顔料の開発, 色材研究発表会, 2016.

増井敏行, 環境に優しい無機顔料, 第50回東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー, 2015.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

[http://researchers.adm.tottori-u.ac.jp/html/100001510\\_ja.html](http://researchers.adm.tottori-u.ac.jp/html/100001510_ja.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

増井 敏行 (MASUI, Toshiyuki)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号: 00304006

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし