

平成21年 5月18日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750171

研究課題名（和文） 環境に優しい新規な無機顔料の開発

研究課題名（英文） Synthesis of Novel Environment-friendly Inorganic Pigments

研究代表者

増井 敏行（MASUI TOSHIYUKI）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00304006

研究成果の概要：人体や環境に悪影響を及ぼさない元素のみから構成される新しい無機顔料の開発を目指し、セリウム、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ビスマス、酸素の中から、いくつかの元素を組み合わせた複合酸化物を合成した。本研究で合成した試料はいずれも鮮やかな黄色を呈した。組成を最適化した顔料の色座標を調べ、黄色の着色力を定量的に評価したところ、市販の優環境型顔料を凌ぐ大きな黄色度を有していることが明らかとなった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機合成・環境調和型・色材・黄色顔料・酸化セリウム・バンドギャップ

1. 研究開始当初の背景

日常、我々は様々な色に囲まれて過ごしている。我々の生活を演出する色材として、無機顔料と有機顔料があるが、無機顔料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、塗料等の着色用色材として利用されている。しかしながら、既存の無機顔料の多くは、強い毒性を示す金属（カドミウム、六価クロム、鉛、アンチモン等）を含んでいるものが多い。このため、欧州の RoHS 指令を筆頭に、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新しい無機顔料の開発が強く求

められている。

事実、子供用の食器に用いられている鉛やカドミウムを含む顔料が、熱によって溶け出し、自治体が使用中止を命じた事件や、玩具の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事件などが起きている。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、本質的にその用途が制限されてしまうことから、新しい無機顔料が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、有害物質や自然環境を汚染する物質を含まない原料および合成プロセスを用い、新しい環境調和型の無機顔料の開発を目指した。具体的な方針としては、

- (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を開発する
 - (2) 環境への負荷を低減できる合成方法を適用する
 - (3) 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を評価する
- の3つを開発指針として研究を推進した。

3. 研究の方法

- (1) 顔料を構成する元素として、人体や環境に無害なセリウム(Ce)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、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、化学的にも安定で人体に副作用を及ぼさないと考えられる酸化物とした。
- (2) 分散性や塗布性を良くするために、上記元素を含む複合クエン酸錯体を合成し、それを大気中で焼成することにより、複合酸化物微粒子として合成した。
- (3) 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、その色彩を評価した結果、セリウム(Ce)とビスマス(Bi)を共に含む複合酸化物にすると、鮮やかな黄色を呈することがわかった。さらに鮮やかな色彩を得るために、以下の2種類の顔料について、組成の最適化を行った。

(1) $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物

セリウム(Ce)とジルコニウム(Zr)の比を、 CeO_2-ZrO_2 系で最も高い黄色度が得られたCe:Zr=55:45に固定し、これにBiを固溶させた $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物をクエン酸錯体法により合成した。得られた複合酸化物の粉末X線回折測定結果から、Bi含有量が20 mol%以下の試料では立方晶蛍石型構造の単相として得られるが、それ以上Biを加えると、酸化ビスマスが第2相として析出することが分かった。単相で得られた試料については、Biの添加量の増大と共にX線回折ピークのシフトが観測されたことから、Biは複合酸化物の格子内に固溶していると考えられる。

合成した $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ の紫外可視反射スペクトルを図1に示す。Bi添加量の増大に伴い、スペクトルは長波長側にシフトした。 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ は波長400~550 nmの青色領域に相当する可視光を吸収し、なかでも $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ が最も効果的に青色領域

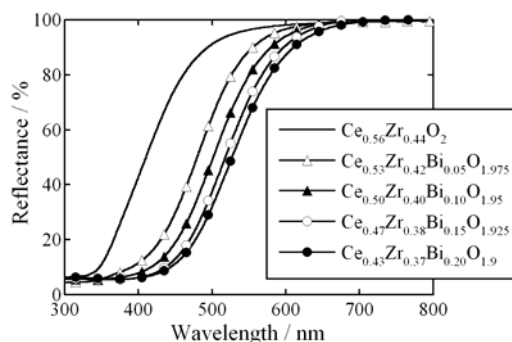


図1 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ の紫外可視反射スペクトル

光を吸収した。青色と黄色は補色の関係にあるので、これらの顔料は安定した鮮やかな黄色を呈する。Biを固溶させていない $Ce_{0.56}Zr_{0.44}O_2$ は可視光領域の光をほとんど吸収しないので、青色領域の可視光吸収に対するBi固溶の効果が大きいことがわかる。これはBiの添加により Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道が混成軌道を形成し、価電子帯の位置が上昇した結果バンドギャップが縮小し、より長波長領域の可視光を吸収できるようになったためであると考えられる。

表1に合成した各試料及び市販品プラセオジム黄の色座標を示す。試料の黄色度を表す b^* 値を比較すると、 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物はいずれも良好な黄色を呈し、なかでも図2に示す $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ は最も黄色度が高く、市販のプラセオジム黄に匹敵する鮮やかな黄色を呈した。

表1 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 顔料の色度座標

顔料	L^*	a^*	b^*
$Ce_{0.56}Zr_{0.44}O_{2.0}$	96.9	-3.66	14.3
$Ce_{0.53}Zr_{0.42}Bi_{0.05}O_{1.975}$	92.9	-6.65	43.5
$Ce_{0.50}Zr_{0.40}Bi_{0.10}O_{1.95}$	88.4	-2.15	56.3
$Ce_{0.47}Zr_{0.38}Bi_{0.15}O_{1.925}$	86.9	1.76	63.0
$Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.9}$	83.0	6.93	68.9
$Ce_{0.42}Zr_{0.35}Bi_{0.23}O_{1.89}$	78.1	12.5	65.0
市販プラセオジム黄	83.5	-3.28	70.3



図2 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ 顔料

(2) $Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物

当研究室ではこれまでに環境調和型黄色顔料として CeO_2-SiO_2 複合酸化物を開発しているが、その色は淡黄色であった。上述の $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物の結果を踏まえ、この CeO_2-SiO_2 顔料に、上述の混成軌道形成によるバンドギャップの低減が期待できるビスマス固溶した $Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物の合成を行い、黄色度の向上を試みた。

$Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物は $Ce(NO_3)_3$ 、 $Bi(NO_3)_3$ 各水溶液と、テトラエトキシシラン (TEOS) を原料に用い、ゾル-ゲル法により合成した。 $Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物の紫外可視反射スペクトルは、 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物の場合と同様、Bi 添加量の増大に伴いスペクトルが長波長側にシフトした。また、いずれの試料も青色領域に相当する可視光を効果的に吸収しており、鮮やかな黄色を呈した。表 2 に $Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}$ の色座標をあわせて示す。なかでも図 3 に示す $Ce_{0.36}Si_{0.31}Bi_{0.33}O_{1.835}$ が最大の黄色度を示した。

表 2 開発顔料の色度座標

顔料	L^*	a^*	b^*
$Ce_{0.48}Si_{0.52}O_{2.0}$	91.6	-6.60	29.2
$Ce_{0.47}Si_{0.42}Bi_{0.11}O_{1.945}$	80.7	2.27	59.0
$Ce_{0.41}Si_{0.38}Bi_{0.21}O_{1.895}$	77.9	10.9	70.5
$Ce_{0.36}Si_{0.31}Bi_{0.33}O_{1.835}$	74.3	15.6	72.7
$Ce_{0.29}Si_{0.27}Bi_{0.44}O_{1.780}$	76.3	13.1	68.0
市販プラセオジム黄	83.5	-3.28	70.3



図 3 $Ce_{0.36}Si_{0.31}Bi_{0.33}O_{1.835}$ 顔料

(3) $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ の有田焼への応用

有田焼 (佐賀県) の特徴の一つである、色鮮やかな絵付け製品は、その独特の色合いから固定ファンが多いことで知られている。しかしながら、近年の陶磁器業界は、国内他産地製品との競争、諸外国からの輸入品の増加等によって厳しい立場にたたされておられ、他産地製品との差別化が非常に重要になっている。

有田焼で用いられる黄色上絵具に、濃黄、

中黄 (鉛-鉄-アンチモン系) と呼ばれる上絵具がある。これは、透明性は劣るものの、彩度が高く、やや赤みを帯びている上絵具であり、消費者の環境・安全志向と、競合製品との差別化に対応すべく、無鉛化の要望がだされている。佐賀県窯業技術センターが、無害な代替顔料の開発を推進していることから、同センターの協力を得て、上記 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ 顔料の黄色絵具材料への応用の可能性を評価した。

作製した上絵発色試験の結果を図 4 に示す。目視、ならびに色差測定の結果から、本研究で開発した顔料は、有鉛の濃黄や中黄に近い色合いを無鉛で再現できることがわかった。さらに、本研究で開発した顔料の発色強度は、市販のプラセオジム黄顔料よりも高く、また、陶磁器上絵として、十分な耐酸性も有することが確認された。これらの結果から、 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ 顔料は、陶磁器用上絵や珪瑯製品等の低融点ガラスの着色顔料として十分に期待できると評価された。



図 4 上絵発色試験結果

上段左: 濃黄 (有鉛)、上段右: 阪大顔料 (無鉛)、
下段左: 中黄 (有鉛)、下段右: 阪大顔料 (無鉛)

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 3 件)

- ① 増井敏行, 環境にやさしい新しい無機顔料の開発, 顔料, 53 巻, 印刷中 (2009), 査読無
- ② S. Furukawa, T. Masui, and N. Imanaka, New Environment-friendly Yellow Pigments Based on CeO_2-ZrO_2 Solid Solutions, *J. Alloys Compd.*, **451**, 640-643 (2008), 査読有
- ③ N. Imanaka, T. Masui, and S. Furukawa, Novel Non-toxic and Environment-friendly Inorganic Yellow Pigments, *Chem. Lett.*, **37**, 104-105 (2008), 査読有

[学会発表] (計5件)

- ① 加藤大輔・増井敏行・今中信人, 複合酸化物を母体とする新規な環境調和型有色無機顔料, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月9日, グランキューブ大阪 (大阪)
- ② 加藤大輔・増井敏行・今中信人, Ce-Si-Bi-Al 複合酸化物からなる新しい環境調和型黄色無機顔料, 第25回希土類討論会, 2008年5月29日, タワーホール船堀 (東京)
- ③ D. Kato, T. Masui, and N. Imanaka, New Environment-friendly Inorganic Yellow Pigments, The Sixth International Conference on Inorganic Materials, 2008年9月28日, ドレスデン国際会議場 (ドイツ)
- ④ 加藤大輔・増井敏行・今中信人, 新規な環境調和型黄色顔料の合成, 日本セラミックス協会 2008年年会, 2008年3月21日, 長岡科学技術大学 (新潟)
- ⑤ 加藤大輔・増井敏行・今中信人, 酸化セリウムを基材とした新しい優環境型黄色顔料の開発, 第24回希土類討論会, 2007年5月18日, 九州大学 (福岡)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imak/en/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増井 敏行 (MASUI TOSHIYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00304006

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者