OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Color Tone Control from Yellow to Red in Environmentally Friendly Inorganic Pigments via Adjustment of Crystal Structure Distortion
Author(s)	新村, 葉
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105422
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　新村　葉　）	
論文題名	Studies on Color Tone Control from Yellow to Red in Environmentally Friendly Inorganic Pigments via Adjustment of Crystal Structure Distortion （優環境型無機顔料の結晶構造歪み調整による黄色から赤色への色調制御に関する研究）

論文内容の要旨

隠ぺい力や耐候・耐熱性に優れる無機顔料の中でも、高い視認性を誇る黄色・橙色・赤色といった暖色系の顔料は道路標識などのトラフィック用顔料や防護壁用コンクリートの着色などにも用いられる、産業的需要が特に高い材料である。しかしながら、鮮やかな発色を実現できることから長年用いられてきた黄鉛（黄: $PbCrO_4$）、カドミウム黄・橙・赤（共にCdS· CdSe）、鉛丹（赤: Pb_3O_4）などの市販暖色系顔料は、人体や環境に対して悪影響を及ぼす懸念のあるPb、Cd、及びSeなどの有毒元素が組成中に含まれており、国内外を問わず近年その流通・使用が制限されつつある。一方、バナジン酸ビスマス（黄:$BiVO_4$）、バイフェロックス（橙:Fe_2O_3-FeO(OH)）、及び弁柄（赤: Fe_2O_3）などの有害元素を含まない市販顔料は、既存の毒性顔料と比較して色彩の鮮やかさや隠蔽力、熱的安定性などに欠けることから、発色と高い安全性を実現できる新たな優環境型の黄～赤色無機顔料の開発が必要とされている。

顔料の発色決定において最も支配的な要因である顔料を構成する化合物固有の電子構造は、構成元素同士の格子間距離や、発色源となる中心金属イオンと酸化物イオンの配位環境（配位数、金属-酸素間距離、結合角など）など、その物質特有の結晶構造に強く影響を受ける。そこで、本研究においては新規な優環境型無機顔料を開発するにあたり、無害な元素のみからなる無機化合物の結晶構造の変化と発色の関係に焦点を当て、構成元素の格子間距離や発色源サイト周囲の局所的な配位構造などを意図的に制御することで構造中の電子状態を調整し、材料の色調を黄～橙～赤色の間で変化させた。本論文は3章から構成されており、各章により得られた主な成果を以下に示す。

第1章では、黄緑色に近い発色を呈するfoordite型構造の$SnNb_2O_6$を選択し、Nb^{5+}サイトをイオン半径及び価数がより小さいGa^{3+}で部分置換することで結晶格子を歪ませ、可視光吸収・色特性を制御した。Ga^{3+}置換量の増加に伴いバンドギャップ遷移吸収の吸収端が長波長側にシフトした結果、緑色領域の反射率が減少し、緑色度が低下した。加えて、Ga^{3+}の添加に伴い試料の平均粒子径や粒子形状も変化し、中でも粒子径が最小となり等方的に成長した粒子が多数確認された$SnNb_{1.98}Ga_{0.02}O_{6-\delta}$は、緑色光の減少に加えて黄色領域の反射率も最大となった結果、最大の黄色度（b^* = 90.0）及び純粋な黄色を示す90°により近い色相角（$H°$ = 90.6）を示す、鮮やかな色調の黄色顔料となった。

第2章では、Mnイオンが八面体型の配位構造をとる際、黄色領域付近でd-d遷移吸収を生じることに着目し、黄色を呈する三斜晶$LiCeW_2O_8$の八面体型WO_6サイトをMnで部分置換することで、黄色から橙色への色調のシフトを目指した。Mn量の増加及びW量の減少及に加え、母体中の八面体型WO_6が抱える歪みや、WとMnの価数の違いより生じた電子状態の変化により、Mnを添加した試料は赤色領域の反射率増大に対して黄色領域の反射率増大が抑制された。特に、$LiCeW_{1.97}Mn_{0.03}O_{8-\delta}$は合成した試料の中で最も高彩度（$C$ = 75.2）かつ橙色（$H°$ = 45）に最も近い色相角を示し（$H°$ = 78.6）、母体（C = 64.7, $H°$ = 83.7）と比較してその色調をより橙色に近づけることができた。

第3章では、対称性の高いペロブスカイト型構造を有する$NaWO_3$のNa^+サイトをより小さいアルカリ金属であるLi^+で部分置換し、発色に影響を与える電子豊富なWO_6ユニットの局所的な歪みを誘発することで、黄・橙・赤色系統の発色制御を目指した。Li^+添加量を変化させることで、$NaWO_3$格子の膨張・収縮に基づくバンドギャップ遷移吸収のシフトや、WO_6ユニットの対称性変化に基づくW種のd-d遷移吸収の強度変化が起こり、緑色領域及び赤色領域の反射率がそれぞれ変化することがわかった。このことから、Li^+量による局所的な構造歪みの調整により、$Na_{1-x}Li_xWO_3$の色調を黄色から赤色付近において連続的に制御できることが明らかになった。

以上の成果より、可視光領域のより短波長側（青～緑色相当）の吸収を変化させる場合は結晶格子サイズを、長波長側（黄～赤色相当）の吸収を変化させる場合は発色中心の局所的な歪みを調整することで、材料の発色を効率的に制御できる可能性が示唆された。これらの知見は、無害な元素のみを用いて無機顔料の色調を制御する際、その材料設計指針として結晶構造中の種々の歪みを調整する手法が有望かつ汎用的であることを示すものであると考える。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　新村　葉　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	菅　大介
	副 査	教授	上松　太郎
	副 査	教授	古川　森也
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

申請者は、鉛やカドミウムなどの有害な金属を含有しない新規な優環境型無機顔料を開発するにあたり、無機化合物の結晶構造歪みに着目し、中でも工業的需要の高い黄～赤色系統の顔料について、その結晶構造の歪み方と発色の関係を系統的に調査している。

申請者は、バンドギャップ間遷移により緑がかった黄色を呈する化合物である foordite 型構造の $SnNb_2O_6$ について、その Nb^{5+} サイトをイオン半径および価数がより小さい Ga^{3+} で部分置換することで結晶格子を意図的に歪ませた結果、バンドギャップ遷移吸収の吸収端が長波長側にシフトし、緑色光の吸収が増大することに加え、粒子のサイズや形状が変化することで黄色光の反射率も変化することを見出している。また、一連の試料の中では $SnNb_{1.98}Ga_{0.02}O_{6-\delta}$ が最大の黄色度（b^* = 90.0）及び純粋な黄色を示す 90° により近い色相角（H° = 90.6）を示すことを明らかにしている。

また申請者は、黄色より長波長の可視光吸収が必要な橙・赤色系統の発色を得るため、発色源となる中心金属とその配位環境に着目し、八面体型の配位構造をとることで黄色光領域に吸収を生じる Mn イオンを黄色に呈色する三斜晶 $LiCeW_2O_8$ の八面体型 WO_6 サイトに導入したところ、Mn の添加によって赤色領域の反射率増大に対して黄色領域の反射率増大が抑制されることを見出している。また、一連の試料の中では $LiCeW_{1.97}Mn_{0.03}O_{8-\delta}$ が最も高彩度（C = 75.2）かつ橙色（H° = 45）に最も近い色相角を示し、母体と比較してより橙色に近い発色に変化することを明らかにしている。

さらに申請者は、対称性の高い結晶構造を有する $NaWO_3$ の Na^+ サイトをより小さいアルカリ金属である Li^+ で部分置換し、発色源となる局所構造である電子豊富な WO_6 ユニットを意図的に歪ませることで、バンドギャップ遷移吸収のシフトや W 種の d-d 遷移吸収の強度変化を引き起こし、緑色領域及び赤色領域の反射率をそれぞれ変化させることに成功している。また、こうした発色中心周囲の配位構造に対する歪み調整によって、黄色から赤色系統においてより精密な発色制御を実現している。

以上のように、本論文は可視光領域の光吸収と結晶構造の歪みの関係について系統的な研究を行った結果、青～緑色領域に相当する、より短波長側の可視光吸収様式の変化を引き起こすには格子全体の膨張・収縮を制御し、黄～赤色領域に相当する、より長波長側の可視光吸収を変化させるには発色中心周囲の局所的な歪みを制御することで、より効率的に材料の発色を調整できる可能性があることを解明している。本研究により得られた成果は、無害な元素のみを用いた無機顔料の色調制御において、結晶構造中の種々の歪みを調整する手法が材料設計指針として有望かつ汎用的であることを提示しており、同分野の発展に大きく貢献する重要な学術的知見を与えるものと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。