



Title	Studies on Novel Environmentally Friendly Yellow, Red, and Blue Inorganic Pigments
Author(s)	温, 都蘇
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/52163">https://doi.org/10.18910/52163</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( Wendusu )	
論文題名	Studies on Novel Environmentally Friendly Yellow, Red, and Blue Inorganic Pigments (新規な環境調和型の黄色、赤色、青色無機顔料に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本論文では、有害元素を含む既存の無機顔料の代替材料の開発を目指し、高い彩度を有する新規な環境調和型の黄色、赤色、青色無機顔料を合成し、それらの光学特性や基礎物性を評価した。本論文は3つの章から構成されている。得られた主な成果を以下に記す。</p> <p>第1章では、本申請者らが開発した新規な黄色顔料である<math>\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}</math>の黄色度 (<math>L^*a^*b^*</math>表色系における<math>b^*</math>値、<math>b^* = +91.6</math>) をさらに向上させることを目指し、その<math>\text{Bi}^{3+}</math>イオンサイトを、<math>\text{Bi}^{3+}</math>よりイオン半径が小さく、かつ、<math>\text{Bi}^{3+}</math>と同様に+3価の酸化数を安定にとる<math>\text{La}^{3+}</math>イオンで部分置換した<math>(\text{Bi}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Zn}_y\text{La}_z)\text{VO}_{4-(x+y)/2}</math> (<math>0.04 \leq x \leq 0.12</math>; <math>0.01 \leq y \leq 0.05</math>; <math>0.01 \leq z \leq 0.10</math>) を合成した。<math>\text{Ca}^{2+}</math>、<math>\text{Zn}^{2+}</math>および<math>\text{La}^{3+}</math>添加量の最適化を行った結果、<math>\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}</math> が最も鮮やかな黄色を呈することが明らかとなり、これまでに報告されている優環境型黄色顔料の中で最も高い黄色度 (<math>L^*a^*b^*</math>表色系における<math>b^*</math>値が+93.5) が得られた。</p> <p>第2章では、高い赤色度 (<math>L^*a^*b^*</math>表色系における<math>a^*</math>値) を有する新規な環境調和型の無機顔料の開発を目指し、新規な母体材料として斜方晶系のバナジン酸ビスマス (<math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math>) に着目した。合成時における焼成雰囲気の評価を行ったところ、酸素流通下で焼成することでその赤色度 (<math>a^*</math>値) が大きく増大することがわかった。さらに、試料の赤色度 (<math>a^*</math>値) を更に増大させるため、その<math>\text{Bi}^{3+}</math>または<math>\text{Bi}^{5+}</math>イオンサイトを、<math>\text{Bi}^{3+}</math>および<math>\text{Bi}^{5+}</math>よりイオン半径が小さい<math>\text{Zr}^{4+}</math>および<math>\text{Al}^{3+}</math>イオンで部分置換した<math>(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Al}_y)_4\text{V}_2\text{O}_{11+\delta}</math> (<math>0 \leq x \leq 0.15</math>; <math>0 \leq y \leq 0.10</math>) を酸素流通下で合成した。組成の最適化を行った結果、<math>(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11+\delta}</math> において赤色度が最も大きくなり、その値 (<math>a^* = +41.9</math>) は市販優環境型の赤色顔料である弁柄 (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>) の値 (<math>a^* = +28.9</math>) を大きく上回った。</p> <p>第3章では、高い青色度 (<math>L^*a^*b^*</math>表色系における<math>-b^*</math>値) を有する新規な環境調和型の無機顔料の開発を目指し、安定なガーネット型構造を有する化合物である<math>\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}</math>に着目し、その<math>\text{Ca}^{2+}</math>イオンサイトを、無害な希土類元素である<math>\text{Eu}^{2+/3+}</math>で部分置換した<math>(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}</math> (<math>0 \leq x \leq 0.10</math>) を合成した。組成および合成条件の最適化、さらに、洗浄方法の評価を行った結果、2%<math>\text{H}_2</math>-98%Ar混合ガス流通下、1375℃で6時間焼成した後に、2%塩酸で洗浄して得られた<math>(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}</math>において青色度が最も大きくなった。その値 (<math>b^* = -36.3</math>) は、市販の青色無機顔料である紺青の値 (<math>b^* = -15.6</math>) を大きく上回った。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Wendusu )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 町田 憲一
	副 査	教授 安藤 陽一
	副 査	教授 井上 豪
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 古澤 孝弘
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 平尾 俊一
	副 査	教授 南方 聖司

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、有害元素を含む既存の無機顔料の代替材料を開発するため、既存の環境調和型顔料の改良のみではなく、新しい顔料母体を独自に考案し、それらの結晶構造、格子サイズ、酸化物イオン欠陥及びバンド構造を制御することで、既存の無機顔料を大きく凌ぐ高い彩度を有する新規な環境調和型の黄色、赤色及び青色無機顔料の合成に成功している。ここで申請者は、バンドギャップ間遷移に基づいて呈色する化合物（単斜晶系のバナジン酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) 及び斜方晶系のバナジン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ )）を顔料母体として選択し、それらの結晶格子内にイオン半径と酸化数が異なるイオンを固溶させること、あるいは、合成時における焼成雰囲気を用意的に変化させることによって、顔料結晶の格子サイズ及びバンド構造を制御することで、既存の無機顔料を大きく凌ぐ新規な黄色及び赤色無機顔料を実現している。また、顔料結晶の格子サイズ及び格子内における酸化物イオン欠陥の量が顔料の色彩に及ぼす影響を調べることで、格子サイズや酸化物イオン欠陥と顔料の色彩との相関も明らかにしている。開発した顔料は市販の環境調和型の黄色及び赤色無機顔料に比べて彩度が高いことを明らかにしている。特に、黄色顔料においては、これまでに報告されている環境調和型黄色顔料の中で最も高い黄色度 ( $L^*a^*b^*$ 表色系における  $b^*$  の値が+93.5) を有する新規な無機顔料を実現している。

さらに、申請者はf軌道及びd軌道が関与する電荷移動遷移にも着目し、安定なガーネット型構造を有する化合物である  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  の結晶格子内に+2価の  $\text{Eu}^{2+}$  イオンを固溶させることで、鮮やかな青色が得られることを見いだしており、市販の青色無機顔料を大きく凌ぐ高い青色度を有する新しい無機顔料も実現している。

以上のように、本論文では高い彩度を有する新規な環境調和型の無機顔料の開発を目指し、単なる既存顔料の改良だけではなく、新しい顔料母体を考案したうえで、それらの格子サイズ、酸化物イオン欠陥の量及び電子状態を制御することで、既存の顔料を大きく凌ぐ彩度を呈する新規な環境調和型の黄色、赤色及び青色無機顔料の実現に成功している。本論文によって見いだされた無機顔料の設計指針は今後の新規な無機顔料の開発において、一つの重要な指標となり得るものであり、顔料開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。