

Title	Studies on Novel Environmentally Friendly Yellow and Orange Inorganic Pigments
Author(s)	Bae, Byungseo
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69552
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (BYUNGSEO BAE)

論文題名

Studies on Novel Environmentally Friendly Yellow and Orange Inorganic Pigments
(新規な環境調和型の黄色および橙色無機顔料に関する研究)

論文内容の要旨

顔料は、水や有機溶媒などに不溶あるいは難溶の有色粉末であり、展色剤のはたらきにより粒子状態で物体に固着、あるいは物体中に分散して着色する材料である。顔料の色は可視光線を選択的に吸収することによって現れ、吸収した光の色に対する補色が色として現れる（全部吸収すると黒色になり、全部反射すると白色になる）。例えば青色系統の可視光を選択的に吸収すると黄色系統の色を、緑色系統の可視光を選択的に吸収すると赤色系統の色をそれぞれ発色することから、顔料には可視光を効率よく選択的に吸収することが望まれる。

顔料は主に有機顔料と無機顔料に大別される。一般に有機顔料は鮮明な色調を示すものが多く、色の種類も豊富で着色力も大きいですが、耐熱性や耐候性に劣る。一方、無機顔料は有機顔料に比べ、耐熱性や耐候性に優れているため、陶磁器やプラスチックの着色、ペンキや塗料などの耐久性が強く求められる用途に幅広く用いられている。

しかし、現在用いられている無機顔料の多くは環境や人体に悪影響を及ぼす有害元素 (Cd, Cr, Pb, Se など) を含んでいる。例えば、黄色無機顔料においてはCrおよびPbを含む黄鉛 (PbCrO_4) やCdを含むカドミウムイエロー ($\text{CdS}\cdot\text{ZnS}$) が、また、橙色無機顔料ではCdおよびSeを含むカドミウムオレンジ ($\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$) が広く用いられている。これらの有害元素は、生活環境中へ流出すると、健康被害 (Cd: イタイタイ病、Pb: 虚血性心疾患や神経系病、Cr: 副鼻腔炎や肺癌など) が危惧されているため、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令およびPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 法で厳しく規制されている。そのため、有害元素を含む既存の無機顔料の使用は制限、または禁止される傾向にあり、有害元素を含まない優環境型無機顔料の開発が求められている [5-7]。一方、有害元素を含まない顔料としてバイフェロックス [$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}(\text{OH})$] があるが、高温では分解し、熱安定性に乏しい。

そこで本研究では、新規な優環境型無機顔料の開発を目指し、無害な元素から構成されていることに加え、高い熱的・化学的安定性を有する母体材料を選択した。また、発色源となるイオンには、可視光波長領域に吸収バンドを有する無害な希土類イオンまたは遷移金属イオンを選択した。第 1 章では、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ または $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) に発色源として希土類イオン (Eu^{2+} または Ce^{3+}) を選択し、価電子帯と伝導帯との間に Eu^{2+} または Ce^{3+} の $4f5d$ 準位を新たに挿入することで、そのバンドギャップエネルギーを低下させた黄色無機顔料を得た。第 2 章では、 BaNiP_2O_7 を母体として選択し、遷移金属イオン (Ni^{2+}) の d - d 軌道の吸収バンドを活用することで橙色無機顔料を得た。第 3 章では、 $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CuO}_9$ の結晶構造の異方性に着目し、遷移金属イオン (Cu^{2+}) の d - d 軌道の吸収バンドを用いて、橙色無機顔料を得た。

なお、全ての顔料の色彩は、CIE $L^*a^*b^*$ 表色系における色座標を求めることで評価した。 $L^*a^*b^*$ 表色系では、明度を L^* 、色相および彩度を示す色度を a^* 、 b^* で表わしており、 $+a^*$ は赤色方向、 $-a^*$ は緑色方向、 $+b^*$ は黄色方向、 $-b^*$ は青色方向を表す。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (BYUNGSEO BAE)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	古澤 孝弘
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	井上 豪
	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	町田 憲一
	副 査	教授	能木 雅也

論文審査の結果の要旨

無機顔料は耐熱性や耐候性に優れており、時間経過による変色や劣化が少ないため、陶磁器、生活食器のようなセラミック材料の着色材料として広く用いられている。しかし、現在市販されている黄色および橙色無機顔料の多くは人体に有害な元素（カドミウム、クロム、鉛、水銀、砒素など）を含有している。これらの有害元素は残留性が非常に高く、環境中に流出することで動植物が汚染されるのみならず、それらを摂取した人間にも健康被害が及ぶことから有害元素を含まない環境にやさしい新規無機顔料の開発が望まれている。申請者は高い色度を有する新規な無機顔料を実現するため、既存の無機顔料の単なる改良ではなく、新しい母結晶材料を独自に考案した上で、黄色無機顔料として Eu^{2+} および Ce^{3+} イオン、また、橙色無機顔料として Ni^{2+} イオンを発色イオンとする無機顔料を設計することにより、高い色度を有する新規な黄色および橙色無機顔料の開発に成功している。

さらに、申請者は無機顔料の吸光過程に $4f-5d$ 遷移および $d-d$ 遷移が関与する場合、無機顔料の吸光特性が格子中の発色イオンに対する結晶場の変化に強く影響を受けることに着目し、格子体積を意図的に変化させ、格子中の結晶場を制御することによって、開発した無機顔料の更なる色度の向上にも成功している。

さらに申請者は、近年、注目されている遮熱有色顔料の開発においても、他のカチオンの添加により異方性が現れる結晶構造として報告されている $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CuO}_9$ を母結晶材料として選択し、その材料の固溶体を形成させることにより格子異方性を意図的に制御し、母結晶材料のLMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 遷移を制御することで省エネ材料となりうる高い赤外線反射率を持つ橙色無機顔料の開発に成功している。

以上のように、本論文では高い色度を有する新規な無機顔料の開発を目的とし、既存の結晶材料のバンドギャップの制御ではなく、結晶材料のバンドギャップの間に $4f-5d$ 軌道および $d-d$ 軌道を挿入させ、新しい吸収バンドを作り、さらに、格子中の結晶場を意図的に制御することで、高い色度を有する新規な無機顔料を実現することに成功している。また、格子異方性の意図的な制御によって吸光率を変化させることで、橙色遮熱無機顔料の開発に成功している。本論文で見出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、無機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。