



Title	Studies on Novel Environmentally Friendly Inorganic Blue Pigments with Divalent Copper Ions as a Color Source
Author(s)	白井, 宏明
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88020
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 (白井 宏明)	
論文題名	Studies on Novel Environmentally Friendly Inorganic Blue Pigments with Divalent Copper Ions as a Color Source (二価銅イオンを発色源とする新規な環境調和型青色無機顔料に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>無機顔料には比較的安価で耐熱性や耐候性に優れている材料が多く、陶磁器やプラスチック材の着色、建築材やコンテナの塗装など幅広い用途で使用されている。これまでに様々な色相を有する無機顔料が開発、実用化されているが、なかでも青色は三原色の一つとして需要の高い色であり、Co_2SiO_4、CoAl_2O_4、Co_2SnO_4、$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$などが鮮やかな青色を示す青色無機顔料として工業的に広く利用されてきた。しかしながら、これらの化合物には人体や環境に対して有害なCo^{2+}が含まれているため、近年その使用が制限されている。また、有害元素であるCo^{2+}を含まない青色無機顔料としては、紺青 ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) が知られているが、青色の鮮やかさに欠けることに加え、耐熱性が乏しく140℃以上での加熱により徐々に分解して酸化鉄となり変色するなどの欠点があり、これらの市販顔料に代わる環境調和型青色無機顔料の開発が求められている。</p> <p>Co^{2+}や$\text{Fe}^{2+/3+}$の他に、青系統の色を呈する発色源としてCu^{2+}が知られている。Cu^{2+}を含む無機化合物には、Cu-O間の電荷移動遷移によって約400 nmより短波長の紫色光を、Cu^{2+}の$d-d$遷移によって約600 nmより長波長の赤～黄色光を吸収することで緑～青色を呈するものが多く存在する。</p> <p>本研究では、上記のCo^{2+}などの有害元素を含む既存の青色無機顔料に代わる材料を開発するため、人体および環境に対して無害なCu^{2+}を青色の発色源とし、無害な元素から構成され、かつ高い安定性を有する新規な環境調和型青色無機顔料を合成し、その色彩および安定性を評価した。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。</p> <p>第1章では、平面型CuO_4ユニットを有する$\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$の$\text{Cu}^{2+}$サイトをよりイオン半径が大きくかつ低価数の$\text{Li}^+$で部分置換し、$\text{CuO}_4$ユニットの歪みを意図的に増大させることで、電荷移動吸収および$d-d$遷移吸収を制御した。Li^+添加によりCu-O間距離が増大し、O^{2-}からCu^{2+}への電荷移動吸収の短波長シフトに加え、CuO_4ユニットの対称性低下により、$d-d$遷移における${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$および${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$の吸収が増大かつ長波長シフトした。その結果、$\text{Ba}(\text{TiO})(\text{Cu}_{0.90}\text{Li}_{0.10})_4(\text{PO}_4)_4$が最も高い青色度 ($-b^* = 57.6$) および純粋な青色を示す$270^\circ$ に近い色相角 ($H^\circ = 268.7^\circ$) を示した。また、耐久性を評価したところ、耐酸性には乏しいものの、高い耐熱性および耐光性を有することがわかった。</p> <p>第2章では、第1章と同様に平面型CuO_4ユニットを有しており、青緑色を呈する$\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$の$\text{Li}^+$サイトをよりイオン半径が大きい$\text{Na}^+$で部分置換することでCu-O間距離を増大させ、$d-d$遷移吸収を制御した。その結果、$\text{Na}^+$添加量の増加に伴い$d-d$遷移吸収の中で最も短波長側に位置する${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$の吸収が増大かつ長波長シフトし、約520 ～ 560 nmの緑色領域における吸収量が増大することがわかった。合成した試料の中で、$(\text{Li}_{0.90}\text{Na}_{0.10})_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$が高い青色度 ($-b^* = 39.4$) を示し、かつ優れた耐酸性、耐熱性および、耐光性を有することがわかった。</p> <p>第3章では、構造が未知の$\text{Na}_4\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$を母体として選択し、$\text{Cu}^{2+}$サイトを異なる電気陰性度やイオン半径を有する$\text{Mg}^{2+}$、$\text{Ca}^{2+}$、または$\text{Zn}^{2+}$で部分置換した。その結果、平面形$\text{CuO}_4$ユニットを含む化合物と同様、$\text{Cu}^{2+}$と比較して同等のイオン半径を有しているものの電気陰性度が低いMg^{2+}を添加することで生じるCu^{2+}周囲の局所構造歪みにより、電荷移動吸収および$d-d$遷移吸収における吸収効率の変化およびシフトが生じ、青色領域の反射率が増大することが明らかとなった。中でも$\text{Na}_4\text{Cu}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}(\text{PO}_4)_2$において最も高い青色度 ($-b^* = 38.2$) が得られた。また、耐久性を評価したところ、高い耐熱性および耐光性を有することがわかった。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (白 井 宏 明)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	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	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	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、 Co^{2+} などの有害元素を含む既存の青色無機顔料に代わる材料の開発を目指し、人体および環境に対して無害な Cu^{2+} を青色の発色源とする新規な環境調和型青色無機顔料の創成に成功している。

申請者は、平面型 CuO_4 ユニットを有する $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ を新規な青色無機顔料の母体として選択し、 Cu^{2+} サイトをよりイオン半径が大きくかつ低価数の Li^+ で部分置換することで CuO_4 ユニットの歪みを意図的に増大させ光の吸収を制御した結果、 Cu-O 間距離の増大に伴い 0^{2-} から Cu^{2+} への電荷移動吸収が短波長シフトし、かつ $d-d$ 遷移における ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ および ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ の吸収が増大かつ長波長シフトすることを見出している。さらに、一連の試料の中では、 $\text{Ba}(\text{TiO})(\text{Cu}_{0.90}\text{Li}_{0.10})_4(\text{PO}_4)_4$ が最も高い青色度 ($-b^* = 57.6$) および純粋な青色を示す 270° に近い色相角 ($h^\circ = 268.7^\circ$) を示し、かつ高い耐熱性および耐光性を有することを明らかにしている。

また申請者は、上記の $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ と同様に平面型 CuO_4 ユニットを有し、青緑色を呈する $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ に着目し、緑色領域の光の吸収量を増大させることでより鮮やかな青色の発色を実現するため、 Li^+ サイトをよりイオン半径が大きい Na^+ で部分置換したところ、 Na^+ 添加量の増加に伴い $d-d$ 遷移吸収の中で最も短波長側に位置する ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ の吸収が増大かつ長波長シフトし、約520 ～ 560 nmの緑色領域における吸収量が増大することを明らかにしている。また、 $(\text{Li}_{0.90}\text{Na}_{0.10})_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ が高い青色度 ($-b^* = 39.4$) を示し、かつ優れた耐酸性、耐熱性および、耐光性を有することを明らかにしている。

さらに申請者は、構造が未知の $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ を母体として選択し、 Cu^{2+} と比較して同等のイオン半径かつ電気陰性度が小さい Mg^{2+} を添加することで平面形 CuO_4 ユニットを含む化合物と同様、 Cu^{2+} 周囲の局所構造歪みにより、電荷移動吸収および $d-d$ 遷移吸収における吸収効率の変化およびシフトが生じ、青色領域の反射率を増大させることに成功するとともに、 $\text{Na}_4\text{Cu}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}(\text{PO}_4)_2$ が最も高い青色度 ($-b^* = 38.2$) を示し、かつ高い耐熱性および耐光性を有することを明らかにしている。

以上のように、申請者は Cu^{2+} を発色源とする環境調和型青色無機顔料について系統的な研究を行った結果、 Cu^{2+} 周囲の局所構造の制御により、電荷移動吸収および $d-d$ 遷移吸収の吸収波長および吸収量を変化させることに成功しており、本手法が環境調和型青色無機顔料の開発指針となることを提示している。本研究により得られた成果は、環境に配慮した今後の無機顔料開発における重要な学術的知見を与えるものであり、同分野の発展に大きく貢献す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。