

(様式2)

## 学位論文の概要及び要旨

氏 名 岡 亮平 印

題 目 Studies on Novel Environment-Friendly Inorganic Pigments

(環境に優しい新規無機顔料に関する研究)

### 学位論文の概要及び要旨

本論文は、人体や環境に対して一切無害であり、かつ、塗料、化粧品、セラミックスなどといった幅広い用途に適した、新規な環境調和型の暖色系（橙、赤色）及び黒色遮熱無機顔料の開発を目的として行った研究をまとめたもので六章から構成されている。

第一章では、本研究の目的と概要を述べている。

第二章では、 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ を母体とする新規な橙色無機顔料について述べている。母体材料には、化学的及び熱的安定性を有する $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ を選択し、発色イオンとして $\text{Fe}^{3+}$ を固溶させた試料を合成し、その色彩を評価した。紫外可視反射スペクトル測定の結果より、得られた試料は $\text{Fe}^{3+}$ のd-d遷移により波長380~490 nmの紫~緑青色に相当する光を吸収し、 $\text{Fe}^{3+}$ の固容量の増加に伴い、吸収強度が大きくなることがわかった。色彩測定の結果、 $\text{Fe}^{3+}$ の固容量の増加に伴い、赤色度が増大し、固容量を変化させることで試料が淡黄色から橙色へと変化することがわかった。得られた試料の中でも、 $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$  (CIEL\*a\*b\*表色系において、 $a^* = +14.6$ ,  $b^* = +57.0$ ) が最も鮮やかな橙色を呈した。さらに、耐熱性試験を行った結果、市販橙色顔料のバイフェロックスをはるかに凌ぐ熱的安定性を有することを明らかにした。

第三章では、橙色顔料の新たな母体材料として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を選択し、 $\text{Bi}^{3+}$ サイトの一部を $\text{Ta}^{5+}$ イオンで部分置換した新規顔料について述べている。粉末X線回折測定の結果、合成した試料の結晶系は組成に依存し、 $\text{Ta}^{5+}$ の濃度が増すに従い、単斜晶から正方晶、立方晶へと変化した。また紫外可視反射スペクトル測定より、合成した試料は $\text{Bi}_{6s}-\text{O}_{2p}$ 混成軌道からなる価電子帯と $\text{Bi}_{6p}$ 軌道からなる伝導帯の間で起こるバンドギャップ間遷移による光吸収により、480 nmより短い波長の光を強く吸収することがわかった。色彩測定の結果、合成した試料の中で、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Ta}_{0.03})_2\text{O}_{3.06}$  (同表色系において、 $a^* = +17.3$   $b^* = +56.3$ ) が最も深みのある橙色を呈し、上述の $\text{Ca}_{14}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ よりも鮮やかな橙色を呈すること明らかにした。

第四章では、新規な優環境型の赤色無機顔料の開発を目指し、無害な元素のみから構成される $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の $\text{Li}^+$ サイトに $\text{Na}^+$ イオンを固溶させた試料を合成し、得られた試料の色彩を評価するとともに、発色源である $[\text{MnO}_6]$ 八面体の立体構造の変化が発色機構に及ぼす影響を調査した。リートベルト解析の結果、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の結晶構造中には、 $\text{Li}^+$ と $\text{Mn}^{4+}$ が混在するサイトが二つあることがわかり、これらのサイトはLiリッチなLi(1)サイトとMnリッチなMn(2)サイ

トに区別できる。Na<sup>+</sup>の固溶により、Mn(2)–O間の平均結合距離が伸長すると同時に、[Mn(2)O<sub>6</sub>]八面体の歪みは大きくなることがわかった。この平均結合距離の伸長と歪みの増大による、Mn<sup>4+</sup>が受ける結晶場の弱まりと[Mn(2)O<sub>6</sub>]八面体の対称性の低下により、d–d遷移による光吸収帯が変化し、試料の色が橙色から深紅色へと変化することを明らかにした。得られた試料の中でも、(Li<sub>0.93</sub>Na<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>が最小の色相角 ( $h^\circ = 39.1$ ) を示し、最も赤色に近い色を呈することが明らかとなった。

第五章では、黒色遮熱無機顔料であるCa<sub>2</sub>Mn<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub>顔料の改良について述べている。この顔料は、当研究グループによって開発され、市販黒色遮熱顔料よりも優れた性能を有しているが、わずかに赤みがかった黒色を呈することが課題であった。そこで、近赤外反射能を下げることなく、その黒色度を向上させるために、Mn<sup>4+</sup>サイトにさらにZn<sup>2+</sup>イオンを固溶させた試料を合成した。試料の彩度  $C$  (純粋な黒色の場合  $C = 0$ ) と日射反射率  $R$  (米国ASTM規格) を評価した結果、Zn<sup>2+</sup>を固溶させることで、彩度が小さくなりより純粋な黒色に近づくにもかかわらず、日射反射率が向上することがわかった。さらに、Zn<sup>2+</sup>を8 mol%固溶させたCa<sub>2</sub>Mn<sub>0.77</sub>Ti<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.08</sub>O<sub>3.92</sub>がZn<sup>2+</sup>未添加のCa<sub>2</sub>Mn<sub>0.85</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub>を凌ぐ優れた性能を有することを明らかにした。

第六章では、本研究で得られた結果及び知見についてまとめている。