

解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 96 [6], 203-208 (2023)

一小特集 無機顔料

結晶構造に着眼した青色無機顔料

新村 葉*・田村真治*・今中信人*†

*大阪大学大学院工学研究科 大阪府吹田市山田丘2-1 (〒565-0871)

† Corresponding Author, E-mail: imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

(2023年4月14日受付, 2023年5月10日受理)

要 旨

従来の無機顔料には重金属を含有するものが多く、その有害性から使用が制限されていくことが予想されており、既存顔料を代替可能な新規な優環境型無機顔料の早急な開発が望まれているが、無害な元素のみを用いて鮮やかな有彩色の発色を得ることは難しく、構成元素だけでなく顔料の結晶構造を適切に選択したうえで、発色源を含有する配位サイト周囲の環境を制御する必要がある。本稿では、筆者らの研究グループにおいて結晶構造とその制御方法に着目して行われた新規無機顔料開発の中で、青色無機顔料に関する最近の研究成果について紹介する。

キーワード：優環境型、結晶構造、d電子、二価銅イオン、平面四配位型配位

1. はじめに

顔料とは、水または有機溶媒に不溶あるいは難溶の有色粉末であり、展色材のはたらきにより粒子状態で物質表面に固着、あるいは物質中に分散することで着色する材料である。顔料はおもに有機顔料と無機顔料に大別される。一般に、自由に分子設計が可能な有機物を用いた有機顔料は色の種類も豊富で、着色力や発色の鮮やかさに優れているものも多いが、有機分子であるがゆえに、光、熱、薬品などによる構造変化を起こしやすく、耐久性が要求される用途には適していない。一方、無機顔料は堅牢な結晶構造に由来して耐候・耐熱性等に優れていること、一般に有機顔料と比較して隠ぺい力にも優れているため、有機顔料と比較すると色彩の点で劣ったとしても、陶磁器やタイルの着色剤、インキ、塗料等の高い耐久性が要求される用途を中心に、現在でも多くの需要がある。現在普及している代表的な無機顔料には、コバルトブルー(CoAl_2O_4 , Co_2SiO_4 など)、黄鉛(PbCrO_4)、ニッケルチタンイエロー($\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$)、カドミウムレッド($\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$)、パーミリオン(HgS)などがある。これらの顔料は、比較的鮮やかな色彩を表現できるため工業的な規模で広く用いられているが、いずれの顔料も人体や環境に対して有害であるCo, Pb, Cr, Sb, Cd, Se, Hgの重金属を含有している。顔料の発色には特定波長の光を吸収する必要があることから、可視光領域において多様な光吸収過

程を実現できる重金属の含有は有利であるが、上述したような重金属は、1999年に日本で施行されたPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 制度や、2006年にEU域内で施行されたRoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令などによりその使用が規制されており¹⁾、これらを含む顔料は世界各国で年々その使用が制限されていくことが予想される。一方、有害金属を含有しない無機顔料も存在し、紺青($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, 青色)、群青($\text{Na}_{(6-8)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$, 青色)、バナジン酸ビスマス(BiVO_4 , 黄色)、弁柄(Fe_2O_3 , 赤色)などは有名である。これらの顔料は人体や環境に安全ではあるが、耐熱性が不十分であり、加熱による熱分解で変色する。さらに、彩度や純色性に欠けるなどの問題点もあり、上記の重金属を含む鮮やかな顔料を代替することは困難である。このような背景から、既存顔料に代替可能な高い耐久性および鮮やかな色彩を有する新規な優環境型無機顔料の開発が世界的に強く求められている。

多様な光吸収過程を実現できる重金属を用いずに鮮やかな発色を実現することは困難ではあるが、発色源として無害な金属イオンを選択した顔料²⁻¹⁷⁾や、バンドギャップ遷移吸収により有彩色を呈する無機結晶を母体として用いた顔料¹⁸⁻²³⁾などを中心に現在研究が進められている。無害な発色源イオンを用いた優環境型有色無機顔料としては、紫～青～緑色では Cu^{2+} や Mn^{3+} を、黄～橙～赤色では Fe^{3+} , Ce^{3+} , または Pr^{3+} などを含有する顔料が開発されており、青～緑色顔料に関する報告例が多い⁴⁻¹⁷⁾。しかしながら、有害性はあるものの紫～青～緑色の発色源として汎用性の高い Co^{2+} とは異なり、上述のイオンは特定の配位構造および価数をとる場合においてのみ有意な発色が得られる。これは、無機顔料の発色に強く関与するd電子の遷移に基づく吸収は、d軌道の分裂様式によりその吸収領域や吸収強度が変化するためである。d軌道の分裂様式は、材料の結晶構造や発色源の配位サイト周囲の局所構造に強く影響を受けるため、無害な元素のみを用いて有彩色の発色を得るに



〔氏名〕 しむら よう
〔現職〕 大阪大学大学院工学研究科 博士後期課程学生
〔趣味〕 旅行、写真
〔経歴〕 2023年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。現在、博士課程学生(D1)。