

(様式第5号)

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$ 及び $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ 赤色顔料の XAFS 測定 XAFS measurements of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$, and $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ red pigments

増井敏行¹・白石敦則²・温都蘇¹
Toshiyuki Masui¹ Atsunori Shiraishi², and Wendusu¹

¹ 大阪大学大学院工学研究科・² 佐賀県窯業技術センター
¹ Graduate School of Engineering, Osaka University
² Saga Ceramics Research Laboratory

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

有害元素を含む既存の顔料の使用を低減し、食器、玩具、塗料など身の回りの生活用品を安全かつ安心して利用することを可能にするために、鉛やカドミウムを含まない新しい赤色無機顔料として、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ を開発した。これら新規赤色顔料の発色機構を明らかにすることを目的とし、XAFS測定を行った。その結果、開発顔料には Bi^{5+} が含まれていることが明らかとなり、これが赤色の発色に重要な役割を担っていることが明らかになった。

(English)

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$, and $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ materials were synthesized as novel inorganic red pigments without containing toxic lead and cadmium to provide safe and secure products for daily use such as dishes, toys, and paints. In this study, XAFS measurements of these pigments were carried out to elucidate the coloration mechanism. As a result, it was found that the existence of pentavalent bismuth ions in these pigments had a significant role to produce the red color.

2. 背景と目的

無機顔料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、塗料等、様々な物質の着色用顔料として利用されている。しかしながら、既存の無機顔料には、強い毒性を示す金属（カドミウム、六価クロム、鉛、アンチモン等）を含んでいるものが少なくなく、人体や環境に対する悪影響を懸念し、国際的に規制が厳格化する状況にある。従って、我が国を含めた世界各国において、強い毒性を示す元素を使用せずに、有害な既存の無機顔料を代替できるような環境に優しい新しい顔料の開発が強く求められている。

このような背景下、当研究室ではこれまでに、カドミウム赤（CdS・CdSe）、鉛丹（ Pb_3O_4 ）、辰砂（HgS）等の有害金属を含む赤色顔料の使用を低減し、食器、玩具、塗料など身の回りの生活用品を安全かつ安心して利用することを可能にする新しい環境調和型の赤色無機顔料の実現を目指し、その結果として、 $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ を開発した。本研究では、これらの顔料のXAFS測定を行い、顔料中におけるBi及びVの酸化数を明らかにすることにより、赤色発色機構の解明を目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

顔料中のビスマス及びバナジウムの酸化数を調べるため、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)のBL11を用いて、ビスマスについては透過法により、バナジウムについては蛍光法によりそれぞれXAFS 測定を行った。ビスマス、バナジウムそれぞれについて、Biの L_{III} 吸収端付近のXANES及びEXAFS測定、およびVの K 吸収端のXANES測定を行った。

透過法測定では、各赤色顔料と窒化ホウ素粉末を表1に示すような割合で混合し、10mmφのペレットに成形したものを使用し、イオンチャンバー (入射X線強度 I_0 モニター：15% Ar-85% N_2 、透過X線強度 I_1, I_2 モニター：100% Ar) を用いて行った。蛍光法測定では、顔料粉末をそのまま10mmφのペレットに成形したものを使用した。標準試料には Bi_2O_3 、 VO_2 及び V_2O_5 を用いた。得られたデータは、フリーソフトAthena (ver. 0.8.061)によって解析した。

表1 各赤色顔料及びBNの混合比

試料	Bi L_{III} 吸収端測定用		V K 吸収端測定用	
	試料重さ / mg	BN 重さ / mg	試料重さ / mg	BN 重さ / mg
Bi_2O_3	9.48	173.5	—	—
$Bi_2VO_{5.5}$	11.33	173.5	0.802	86.7
$(Bi_{0.92}Zr_{0.08})_2VO_{5.58}$	11.93	173.5	—	—
$(Bi_{0.97}Al_{0.03})_2VO_{5.5}$	11.45	173.5	0.807	86.7
V_2O_5	—	—	1.155	86.7
VO_2	—	—	1.062	86.7

4. 実験結果と考察

4.1 ビスマスの酸化数

図1に、各赤色顔料、及び標準試料である Bi_2O_3 のBiの L_{III} 吸収端付近のXANES スペクトルを示す。この結果からわかるように、開発赤色顔料中のスペクトルには13440 eV付近にピークの存在が認められるのに対し、標準試料である Bi_2O_3 にはこのピークが見られない。標準試料において、ビスマスイオンはすべて+3価で存在していることから、このピークは+5価のビスマスイオンに起因することがわかった[1]。

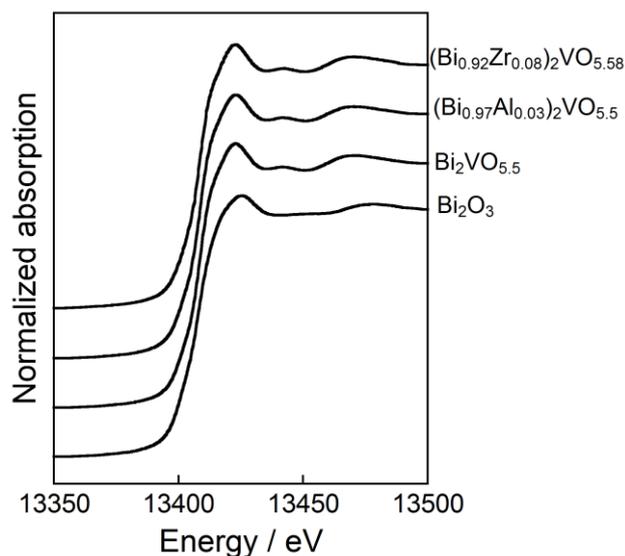


図1 各赤色顔料、及び Bi_2O_3 のBiの L_{III} 吸収端付近のXANES スペクトル

図2左に、 $Bi_2VO_{5.5}$ 、 $(Bi_{0.97}Al_{0.03})_2VO_{5.5}$ 、図2右に標準試料である VO_2 及び V_2O_5 におけるVの K 吸収端付近のXANES スペクトルをそれぞれ示す。 $Bi_2VO_{5.5}$ 、 $(Bi_{0.97}Al_{0.03})_2VO_{5.5}$ 、及び V_2O_5 では、ほぼ同じスペクトルが観測されたのに対し、バナジウムイオンの酸化数が+4価である VO_2 では5470 eV付近のpre-edge ピークが極めて小さかった。従って、開発した赤色顔料では、バナジウムは+5価で存在していることがわかった[2]。

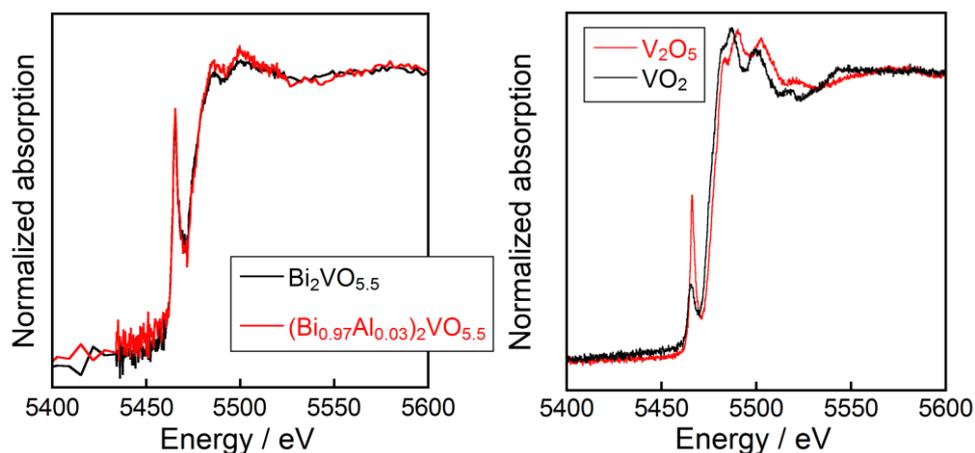


図2 (左) $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ 赤色顔料、(右) VO_2 及び V_2O_5 における V の K 吸収端付近の XANES スペクトル

さらに、X線光電子分光測定により、開発した各赤色顔料表面のビスマスとバナジウムの酸化状態を調べたところ、XANES スペクトルの結果と同様に、ビスマスイオンは+3価と+5価の両状態で存在するのに対し、バナジウムイオンは+5価に帰属されるピークのみ観測された。

以上の結果から、本研究で開発した $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_2\text{VO}_{5.58}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_2\text{VO}_{5.5}$ 赤色顔料において、バルク内部、及び表面のいずれにおいてもビスマスイオンは+3価と+5価で、また、バナジウムイオンは+5価でのみ存在しており、赤色発色には+5価のビスマスイオンの存在が重要な役割を担っていることが明らかとなった。

5. 今後の課題

EXAFS データの解析を進めることで、各顔料におけるビスマスイオンと酸化物イオンの結合距離の違いを今後明らかにする予定である。

6. 参考文献

- [1] A. Demourgues, C. Dussarrat, R. Bontchev, B. Darriet, F. Weill, J. Darriet, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **97**, 82 (1995).
 [2] Y. Wu, L. Fan, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, *Mater. Lett.*, **127**, 44 (2014).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

赤色無機顔料、XAFS、酸化数

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|---------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期：) | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期：) | 年 | 月) |