

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-15

メカノケミカル法によるバナジウムジルコニウム黄顔料の低温合成

TAKAYAMA, Kazuya / 高山, 和也

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026318>

メカノケミカル法による バナジウムジルコニウム黄顔料の低温合成

Low temperature synthesis of Vanadium Zirconium Yellow pigment by
mechanochemical processing

高山和也

Kazuya TAKAYAMA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Yellow pigment so called as “Vanadium Zirconium yellow pigment” was synthesized by environmentally friendly mechanochemical processing. To keep the valence, 5, of vanadium in zirconium oxide, trivalent aluminum was co-doped. Yellow pigment with the high degree of chroma was synthesized by heating below 900 °C using mechanochemical process and aluminum co-doping.

Key Words: yellow pigment, mechanochemical processing, zirconium oxide, co-doping of vanadium and aluminum

1. 緒言

顔料には、色彩とともに人体に害がなく安全に使えることがもとめられる。黄色顔料として 19 世紀前半から彩度の高いカドミウムイエローが広く使われてきた。主成分は硫化カドミウムであり、有毒なカドミウムを含有する[1]。そこで近年では代替品としてバナジウムジルコニウム黄(PY 160)が使用されることが増えた。バナジウムジルコニウム黄は酸化ジルコニウムにバナジウムが固溶した顔料であり、高い熱安定性と安全性を両立した顔料である。酸化ジルコニウムとバナジン酸アンモニウム、あるいは酸化バナジウムを 1300°C 程度の高温で加熱して、固相反応により合成される。

本研究では、メカノケミカル反応を利用することにより、比較的低温で合成することを試みた。低温合成により、エネルギー消費を抑えられるだけでなく、粒成長の抑制が期待できる[2]。メカノケミカル法は、粒子への機械的エネルギー付加により、構造、結合変化や周囲の物質との相互作用を起こす材料の合成方法であり[3]、環境に低負荷な方法として知られている[4]。

バナジウムジルコニウム黄の彩度を高くするため、酸化アルミニウムを添加した。バナジウムを酸化ジルコニウムにドーピングすると、4 価の状態 で固溶する。彩度の高い黄色の発色には、5 価での固溶が望ましいので 3 価のアルミニウムを共ドーピングした。母相である酸化ジルコニウム中の V の配位環境の違いが色調に与える影響を調べため、原料の酸化ジルコニウムには、純粋な ZrO_2 (単斜晶)、あるいは安定化ジルコニアと呼ばれる Y3%ドーピング ZrO_2 (正方晶) を使用した。

2. 実験方法

酸化バナジウム (関東化学製、酸化バナジウム(V)) 酸化アルミニウム (大明化学工業製、TM-DA)、酸化ジルコニウム (東ソー製、 ZrO_2 [TZ-0Y] もしくは Y3%ドーピング ZrO_2 [TZ-3Y]) を使用した。これらの全重量が 3.5 g、バナジウムとアルミニウムが等 mol 量になるように秤量を行った。

Table 1. 作製した試料の組成

No.	Zr	V	Al
1	98 mol%	1 mol%	1 mol%
2	96 mol%	2 mol%	2 mol%
3	90 mol%	5 mol%	5 mol%
4	80 mol%	10 mol%	10 mol%

次に、遊星ボールミルを用いて 700 rpm で 2 時間メカノケミカル処理を行った。その後、粉末試料を 500-900 °C で 3 時間加熱処理し、放冷後、乳鉢を用いて 30 分分解砕した。X 線回析法を用いて構成相を評価し、拡散反射スペクトルから色座標 L^* 、 a^* 、 b^* を算出し、(1)式を用いて彩度 C^* を計算した。この彩度 C^* は色の鮮やかさを評価する基準として用いられている。

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

3. 結果と考察

3.1 結晶相の変化と副生成物の生成

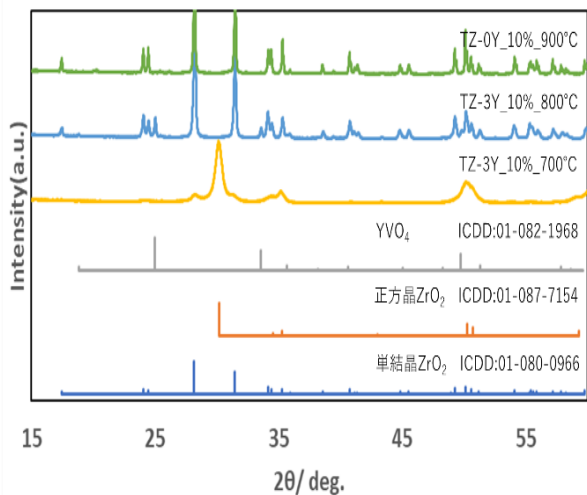


Fig. 1 XRD 測定による結晶相と副生成物の評価

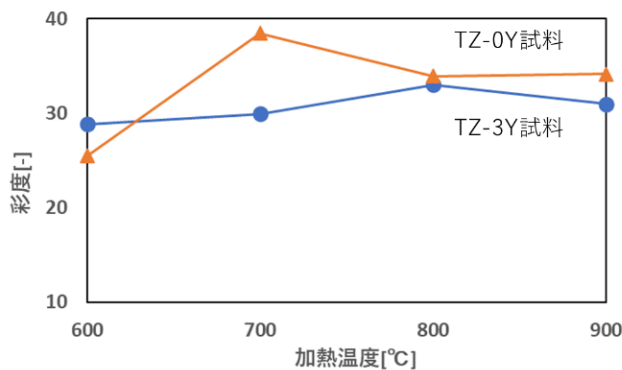


Fig. 2 10%V, Al を添加し 900°C 加熱して作製した試料の彩度

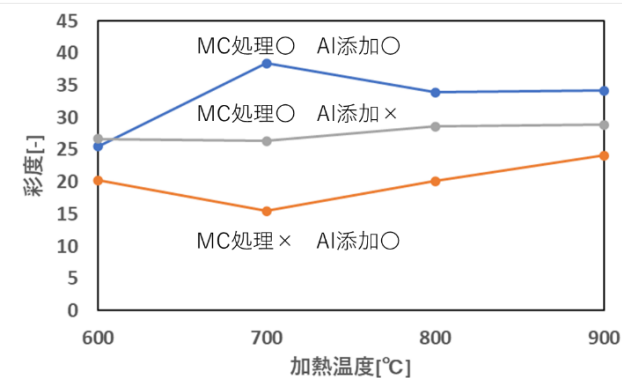


Fig. 3 各条件による彩度の比較

3.1.1 X 線回折法による結晶相の評価と副生成物の評価

V, Al を 10%TZ-3Y に添加し作製した試料の X 線回折 (XRD) パターンを図 1 に示す。TZ-0 を用いた時は、酸化ジルコニウム相の結晶相は単斜晶で副生成物は見られなかったが、TZ-3Y を用いた時は、結晶相は 600-700°C では正方晶、800-900°C では単斜晶であった。800-900°C 加熱では、3% ドープされていたイットリウムが V と反応し、YVO₄ が生成した。TZ-3Y からイットリウムが抜けたことにより、酸化ジルコニウム相は正方晶から単斜晶へ変化した。

ZrO₂ に V を固溶する際、V の添加量が固溶限以下であれ

ば YVO₄ は生成されず、固溶限を超えて添加すると、残った V と ZrO₂ に微量に含まれている Y が反応し YVO₄ が生成すると考えられる。

3.2 彩度の比較

3.2.1 母相 TZ-0Y と TZ-3Y の比較

TZ-0Y または TZ-3Y に V と Al を 10 mol% ずつ添加し、加熱して作製した試料の彩度を図 2 に示す。700°C 加熱以降では TZ-0Y を用いたほうがより高い彩度を示した。TZ-3Y を用いると YVO₄ をより多く生成し、ZrO₂ 中に固溶しているバナジウムが減少するため、TZ-0Y より低い彩度が低くなった。また、TZ-0Y を用いた場合は 700°C 加熱で最も高い彩度を示し、TZ-3Y を用いた場合は 800°C 加熱で最も高い彩度を示した。

3.2.2 各条件による彩度の比較

母相には TZ-0Y を用いて、三つの条件で (①V, Al を 10 mol% ずつ添加しメカノケミカル処理あり、②V を 10% 添加しメカノケミカル処理あり、③V, Al を 10 mol% ずつ添加しメカノケミカル処理なし) 900°C 加熱した試料の彩度を図 3 に示す。メカノケミカル処理を行うことでバナジウムの固溶が促進され、高い彩度を示した。また、アルミニウム添加によって発色源である 5 価のバナジウムが増えたため、彩度が向上した。メカノケミカル処理、Al を添加の両方を行うことでより高い彩度の試料を得ることができた。

4. 結言

メカノケミカル反応を用いて、彩度の高いバナジウムジルコニウム黄を 700°C という低温加熱で合成できた。従来の固相合成法と比較すると著しい温度低下が達成された。酸化ジルコニウムにイットリウムが含まれていると、イットリウムとバナジウムが反応して YVO₄ が生成し、彩度が低下した。

【参考文献】

- [1] R.M. da Silva, S.M. Tebcherani, E.T.K.S. Cava, M.L. Moreira, T. Sequinel, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **12**, E112-E119 (2015).
- [2] J.M. Calatayud, J. Alarcón, *Dyes Pigm.*, **146**, 178-188 (2017).
- [3] 斎藤文良, 粉砕, **51**, 24-29 (2008).
- [4] N. Tarutani, R. Kato, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, *Sci. Rept.*, **11**, 15236 (2021).