

環境に優しい耐久性の優れた 新しい青緑色顔料

新潟大学 工学部工学科
化学システム工学プログラム
准教授 渡邊 美寿貴

2024年9月24日

本技術の概要

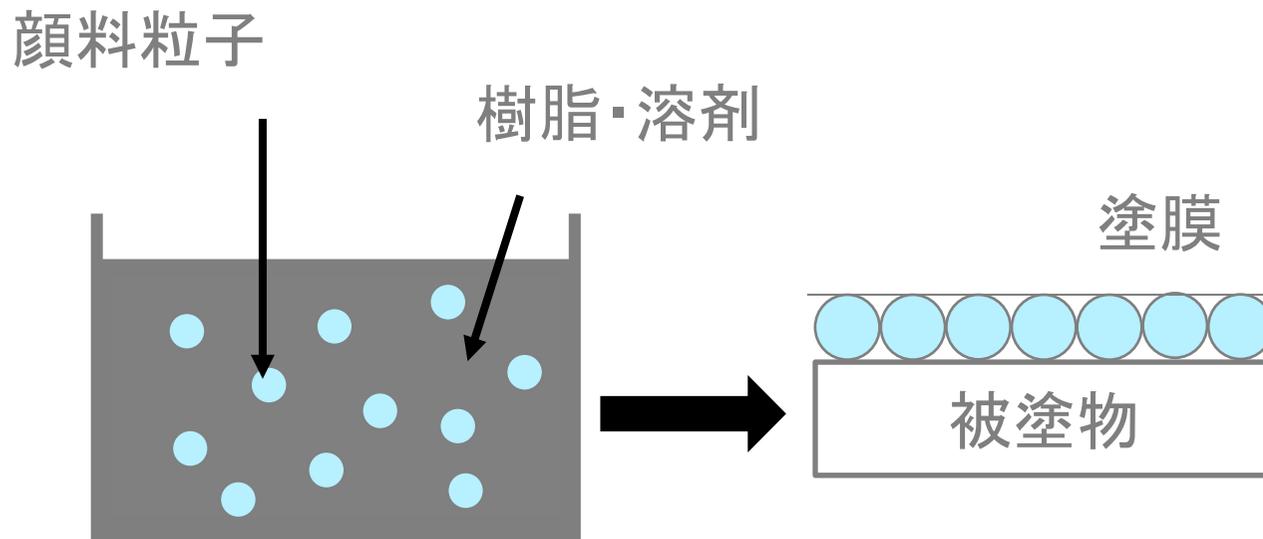
- ▶ 毒性の低い元素で構成され
- ▶ 合成過程で有害物質が発生せず
- ▶ 耐塩基性や耐熱性、特に耐湿性に優れ
- ▶ 色調制御が可能な

新しい青緑色顔料

インキや絵の具などの分野において新たな選択肢の一つ

顔料

水や溶剤、樹脂などに分散させて使用する
タイプの塗料



顔料

無機顔料

天然鉱物・合成無機物

隠蔽力
高

耐久性
高

価格
低

色の鮮やかさ
低

色数
少

生産量: 140万9000トン

建築物の屋根・外壁
(広い面積を塗装する)

有機顔料

石油系化合物

色の鮮やかさ
高

色数
多

着色力
高

耐久性
低

価格
高

生産量: 1万1297トン

印刷インキ、自動車塗料、
合成繊維・プラスチックの着色

青緑色機顔料

JISで定められた基本10色の一つ

実用青緑色無機顔料

長所

課題点

ターコイズ



毒性
低

色調
弱

耐熱性
低

耐薬性
低

コバルトクロム青



耐熱性
高

毒性
高

供給
不安定

バナジウムジルコニウム青



耐熱性
高

毒性
低

耐薬性
低

合成過程
危険*

* 鋳化剤としてNaFやNH₄Clを使用するため

従来技術とその問題点

すでに実用化されている青緑色顔料は、

- 毒性の低い元素のみで合成されていても

色調が低い、耐久性がない。

- 色調や耐久性に優れていても

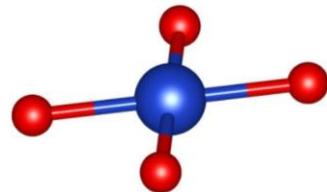
毒性の高い元素を含んでいたり、

合成経路で危険な副生成物が発生したりする。

安全に合成され、毒性の低い元素で構成され、
耐久性に優れた鮮やかな青緑色顔料が求められる

問題点を解決するための方針

- セラミックス(金属酸化物)
- 2価の銅イオン Cu^{2+}
- 平面4配位



平面4配位の環境にある
 Cu^{2+} を有する物質は
青色から緑色に呈色

化学的安定性
高

熱的安定性
高

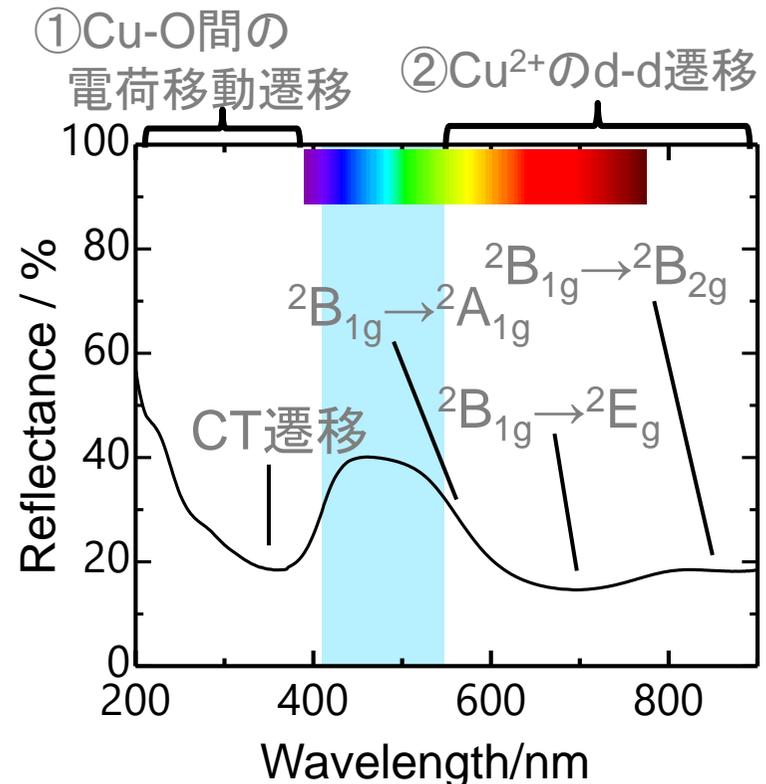


Fig. 平面4配位 Cu^{2+} 含有物質の紫外可視反射スペクトル

今回発明した材料



三斜晶系 ($P\bar{1}$)

- ・平面4配位 Cu^{2+}O_4 を有する
- ・毒性の低い元素で構成される

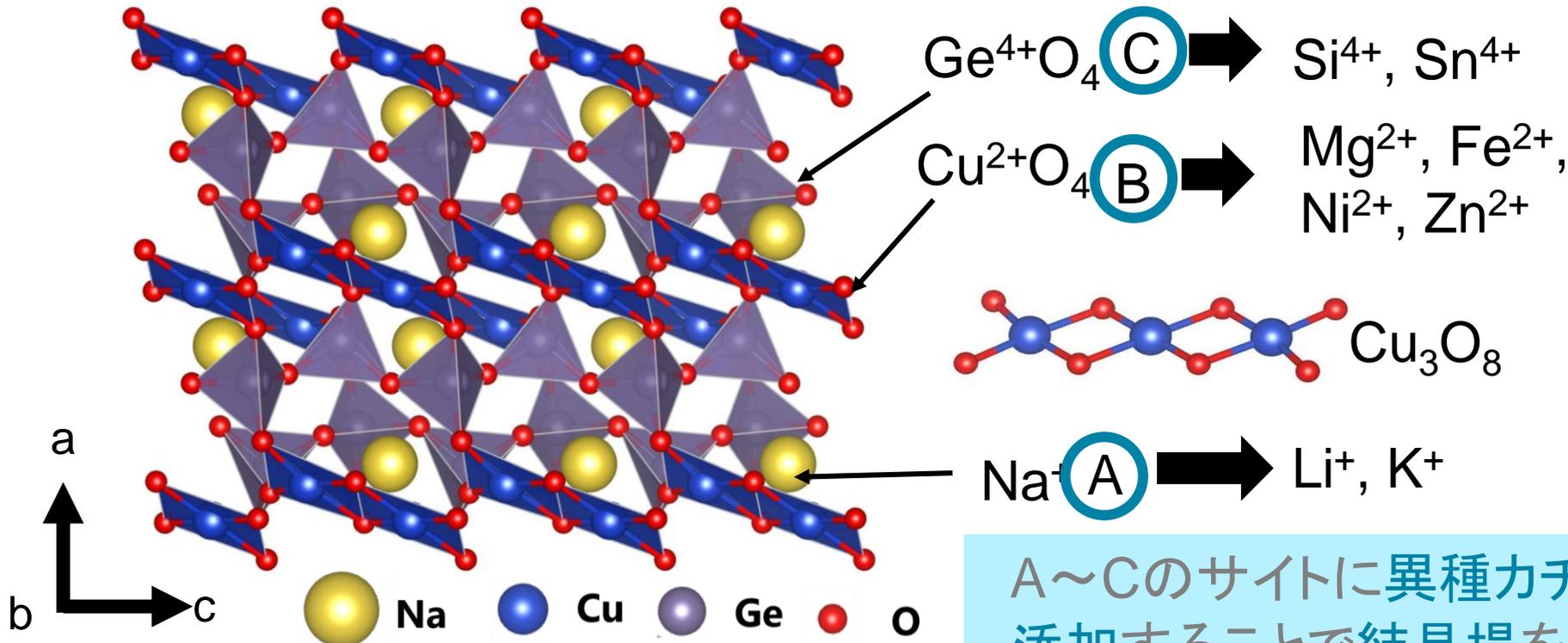
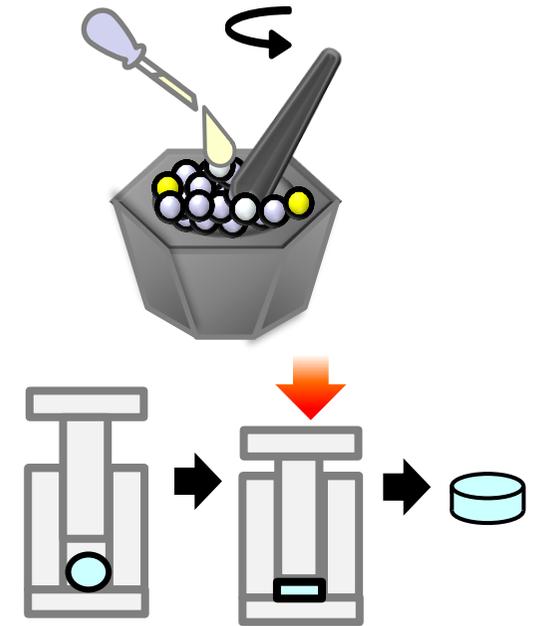
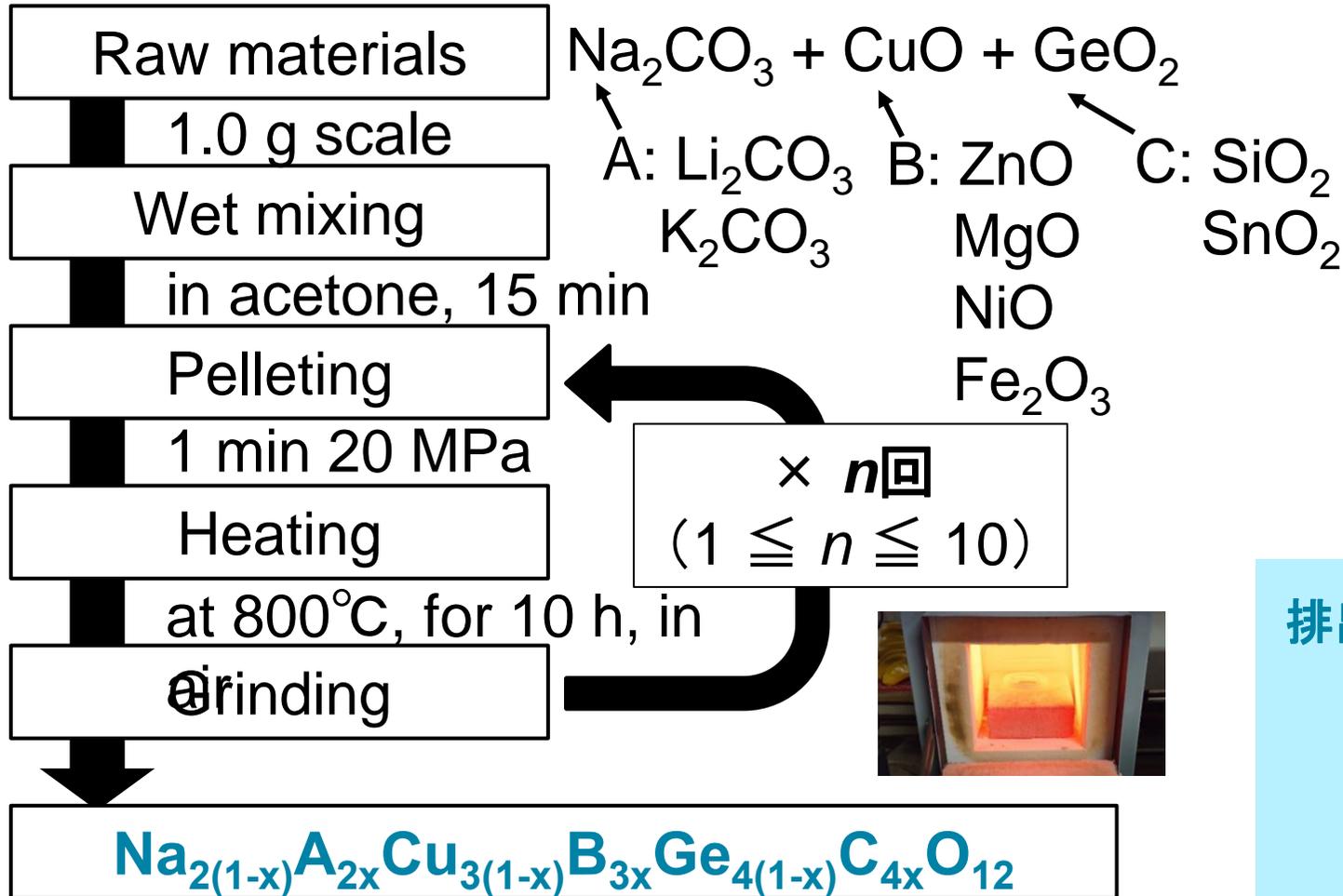


Fig. VESTAプログラム³⁾により
描写した $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造

A~Cのサイトに異種カチオンを
添加することで結晶場を変化させ
色調を変化させる

合成方法：固相反応

原料を混ぜて熱処理するのみで合成できる



排出されるガスは CO_2 のみ

簡便かつ**安全**な
合成経路で開発

色彩評価： $L^*a^*b^*$ 色空間

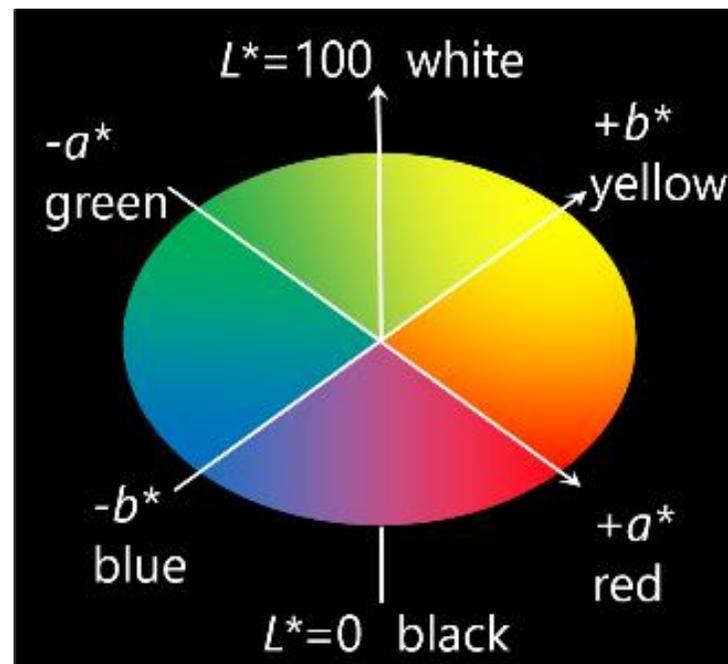
3つの軸で明度と色度を表す表色系

L^* 明度

a^* 十方向 → 赤, **-方向** → 緑

b^* 十方向 → 黄, **-方向** → 青

彩度 $C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$



色彩評価

添加元素によって色調を変えることができる

Table 色彩測定結果

		L^*	a^*	b^*	C	相
	母体	53.2	-22.2	-13.5	26.0	目的相
A	Li $x = 0.10$	50.4	-22.5	-11.9	25.5	目的相
	K $x = 0.10$	51.8	-14.0	-8.5	16.4	目的相+ α
	Mg $x = 0.25$	44.2	-2.0	10.8	11.0	目的相+ α
B	Ni $x = 0.10$	46.8	-16.7	-4.8	17.4	目的相+ α
	Fe $x = 0.10$	32.2	-9.0	-4.0	9.8	目的相+ α
	Zn $x = 0.10$	54.8	-21.3	-8.3	22.9	目的相+ α
C	Sn $x = 0.10$	35.3	-4.2	-4.2	5.9	目的相+ α
	Si $x = 0.238$	44.1	-21.6	-17.5	27.8	目的相
	V:Zr	67.8	-14.2	-15.4	20.9	

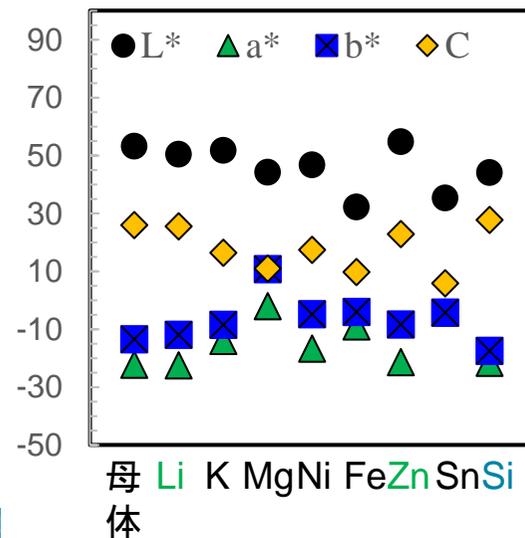
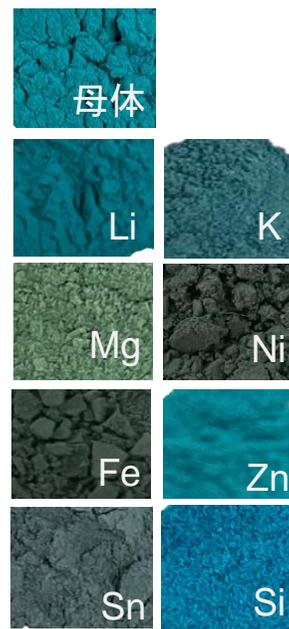


Fig. 各添加元素の最適濃度試料の色彩測定結果のプロット

- Li, ZnやNiは母体よりも b^* は負に小さいが a^* は同等か負に大きい → 相対的に緑色度が強い
- Siを添加することで、母体よりも負に大きい b^* を得られた → 青色度が増した
- Siを添加することで色の鮮やかさを示す彩度が向上した。

色彩評価

添加元素の濃度によって色調を変えることができる

Table 色彩測定結果

$\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_{4(1-x)}\text{A}_x\text{O}_{12}$ A = Si	L^*	a^*	b^*	C	相
$x = 0$ (母体)	51.0	-20.8	-12.8	24.4	目的相
$x = 0.188$	46.0	-13.8	-9.9	17.0	目的相
$x = 0.213$	46.7	-15.7	-11.4	19.4	目的相
$x = 0.238$	46.8	-20.4	-15.4	25.6	目的相
$x = 0.263$	50.1	-18.4	-14.3	23.3	目的相

Si 濃度変化

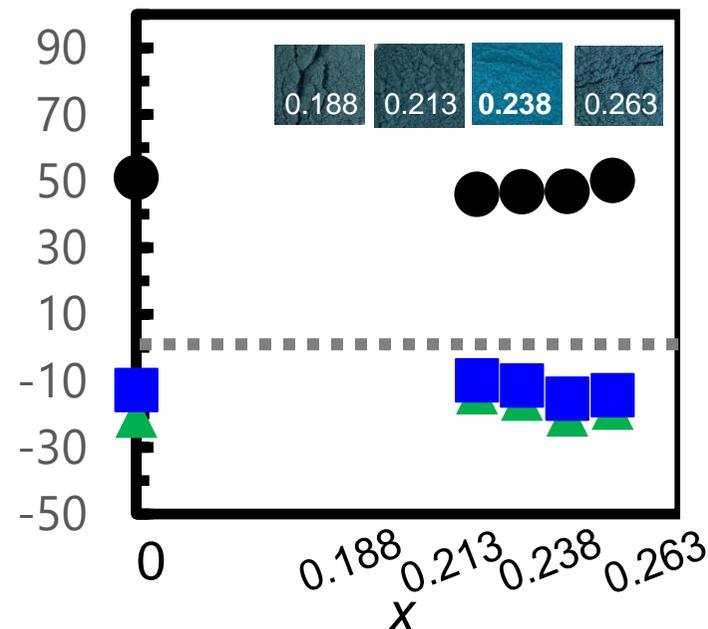
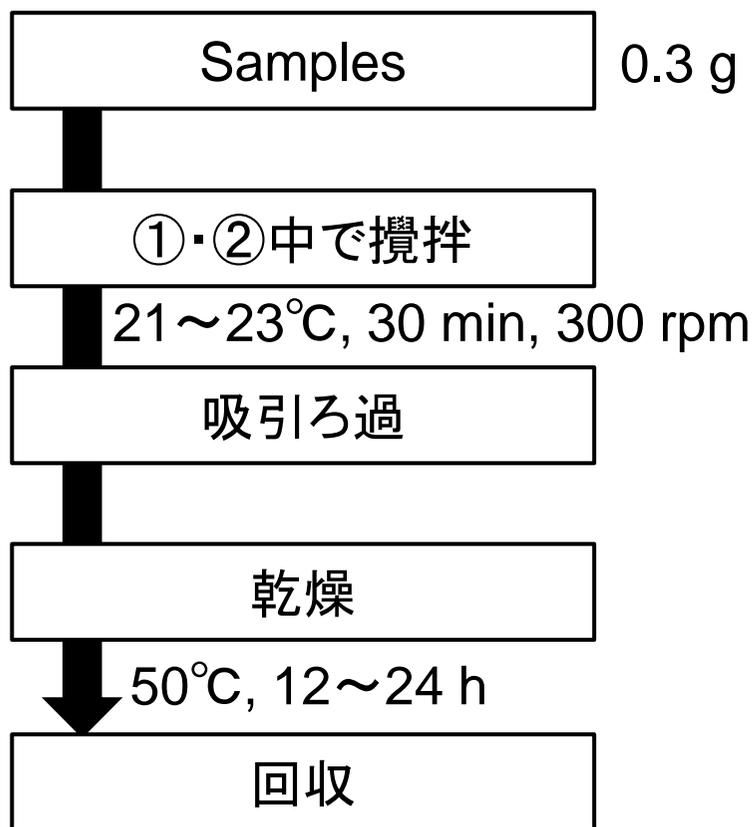


Fig. Siの濃度変化に伴う色彩測定結果のプロット

- 最も彩度が高く、最も b^* が負に大きい $x = 0.238$ の場合の試料を最適とした。

耐性試験

【耐酸・塩基試験】



① 酸: 4%CH₃COOH (pH = 2~3) ② 塩基: 4%NH₃ (pH = 11~12)

【耐熱試験】



【耐湿試験】



耐性試験

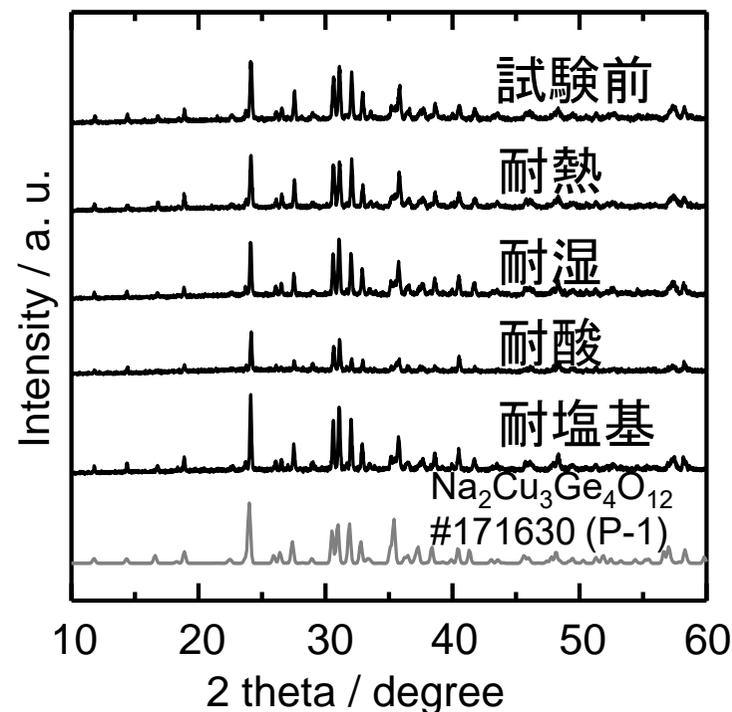
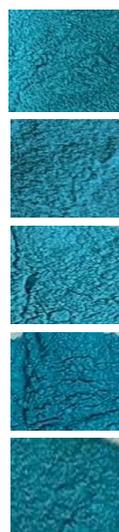
耐塩基性、耐熱性、耐湿性に優れる。

$$\text{色差} \Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

色差: ΔE 0.6 (許容差の限界)
5.0 (同一色と認められる最低ライン)¹⁾

Table 耐性試験後の $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_{4(1-x)}\text{Si}_{4x}\text{O}_{12}$
($x = 0.238$) の色彩測定結果

	L^*	a^*	b^*	C	ΔE
試験前	46.8	-20.4	-15.4	25.6	
耐湿試験後	45.4	-19.6	-15.5	25.0	0.57
耐酸試験後	52.5	-20.8	-15.3	25.8	6.13
耐塩基試験後	50.4	-20.9	-15.3	25.9	4.05
耐熱試験後	42.3	-20.3	-15.8	25.7	4.48



耐熱試験条件: 800° C, 10 h, air

耐湿試験: 25° C, 24 h, 80RH%, air

Fig. 100 h 反応させた $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_{4(1-x)}\text{A}_x\text{O}_{12}:\text{Si}$
 $x = 0.238$ と各耐性試験後試料の XRD パターン

1) x-rite PANTONE HP

耐性試験

- 元素を添加すると耐塩基性が低下する。
- Li, Fe, Siを添加した場合は高い耐湿性を示す。

Table 耐性試験結果

	耐熱性	耐湿性	耐酸性	耐塩基性	
	色差(ΔE)				
	Na ₂ Cu ₃ Ge ₄ O ₁₂	× (5.74)	○(0.89)	○(3.65)	◎(0.58)
A	Li x = 0.10	○(4.34)	◎(0.44)	○(3.02)	○(3.83)
	K x = 0.10	× (20.18)	○(3.10)	× (12.66)	× (8.35)
	Mg x = 0.25	× (8.70)	× (9.55)	× (—)	× (5.49)
B	Ni x = 0.10	× (11.00)	× (10.37)	× (11.28)	○(4.28)
	Fe x = 0.10	○(3.67)	○(1.03)	× (7.33)	× (5.47)
	Zn x = 0.10	× (10.53)	○(3.07)	× (10.6)	× (8.04)
C	Sn x = 0.10	○(3.91)	○(3.01)	○(1.61)	○(5.29)
	Si x = 0.238	○(4.48)	○(0.57)	× (5.58)	× (7.62)

本技術のまとめ

- ▶ 正方形配位 Cu^{2+} を発色源とし、**毒性の低い**元素で構成される
- ▶ 簡便かつ**安全な**合成過程で合成できる
- ▶ 元素置換により**色調を変えられる**
- ▶ Geを**Si**に一部置換することで特に高い彩度を示す
- ▶ **耐塩基性**や**耐熱性**、特に**耐湿性**に優れる

新技術の特徴・従来技術との比較

従来技術の問題点であった

- ▶ 毒性の高い元素を含む点
- ▶ 合成過程で危険な副生成物が発生する点
- ▶ 耐久性が低い点
- ▶ 色調が低い点

を改良することに成功した。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、毒性が低い元素で構成されており、耐熱性が高いことから、陶器などのセラミックスの着色などに適用することで安全かつ色味の変化が少ないというメリットが大きいと考えられる。
- また、毒性が低い元素で構成されているだけでなく、色調制御が可能であることから、クレヨンや絵の具などの文具や化粧品といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、顔料粉末としての基本的な光学的性質の評価のみにとどまっている。粒子形態や粒子径の制御に関する点と溶媒への分散性や着色力に関する「塗料」としての評価は明らかでない。
- 今後、粒子形態や粒子径の制御について実験データを取得し、塗料として実際に使用する場合の条件設定を行っていく。
- より高い彩度を目指して、結晶構造設計も見直す必要もあり。

企業への期待

- 未解決の**粒子径や粒子形態の制御**については**溶液法**や**固相法**における**粒子成長阻害剤の添加**により克服できると考えている。
- **粒子分散**に関する技術を持つ企業との共同研究を希望。
- **細かい色調の制御**が必要な分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は一つの化合物を基本として、結晶構造設計によって色調制御することができ、より細かいニーズにも対応できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 無機顔料
- 出願番号 : 特願2024-088429
- 出願人 : 新潟大学
- 発明者 : 渡邊美寿貴

お問い合わせ先

新潟大学 社会連携推進機構

TEL 025-262-7554

FAX 025-262-7513

e-mail onestop@adm.niigata-u.ac.jp