

学位論文概要

題目 Development of Synthesis Methods for Ta-based Perovskite Oxynitride Pigments by Using Safe and Sustainable Materials and Processes

(安全・持続可能な物質と手法を用いるタンタル系ペロブスカイト型酸窒化物顔料の合成法の開発)

氏名 坂田 拓也

近年、SDGs の観点から、安全な素材を利用した材料開発が進められており、我々の生活に多く使用されている色材である無機顔料においても安全な素材を用いた材料への転換が求められている。そのような背景において、タンタル含有ペロブスカイト型酸窒化物はカドミウムや鉛などの有毒な元素を含まない安全な無機顔料の候補として期待されている。しかし、その合成において高い毒性を有する NH₃ ガスを使用する点で課題があり、普及には至っていない。本学位論文では、顔料への応用を意図したタンタル含有ペロブスカイト型酸窒化物の NH₃ フリー合成法の開発とその色彩制御を目的とした。

第一章では、環境適合型新規無機顔料が現在必要とされている背景、ペロブスカイト型酸窒化物の特徴やその合成方法の課題、本学位論文における研究目的についての詳細を述べている。

第二章では、橙色顔料として期待されるストロンチウム-タンタル酸窒化物をターゲットとし、NH₃ ガスを用いない、尿素を窒素源とした合成方法とその色彩制御について述べている。添加する尿素量によって、材料中のアニオン比 (O/N 比)、すなわち生成物のバンドギャップをチューニングでき、合成される SrTaO₂N と Sr_{1.4}Ta_{0.6}O_{2.9} の固溶体の色を黄から褐色まで制御できることを明らかにした。さらに、単相で結晶性の高い生成物を得るためには、タンタル前駆体として結晶性の酸化タンタルよりもアルコキッド由来の非晶質の酸化タンタルゲルを用いる方が適していることが分かった。

第三章では、ストロンチウム-タンタル酸窒化物の色のバリエーション拡大を目的とし、この系にチタンをドーブした SrTaO₂N-SrTiO₃ 固溶体について述べている。前駆体には、SrCO₃ と Ta-Ti 複合酸化物ゲル、固体窒素源として尿素を用いた。得られた試料の X 線回折(XRD)パターンは、SrTaO₂N と SrTiO₃ に帰属される回折ピークの間にもブロードな回折ピークがあり、Ti/Ta 比の増加に伴い、その回折ピークは高角側へシフトし、格子定数の減少はベガード則に従ったことから、SrTaO₂N-SrTiO₃ 固溶体が得られたと分かった。さらに拡散反射スペクトルでは、材料中の Ti 量が多いほど、バンドギャップエネルギーは大きくなり、長波長域 (550–800 nm) における反射は Ti⁴⁺ の還元により減少していることがわかった。生成物の色は、Ti/Ta 比の調整により、橙から黄緑色まで制御できることを明らかにした。しかし、本研究で得られたストロンチウム-タンタル系酸窒化物の色は、既存の無機顔料と比べ、鮮やかではなく、顔料として利用するためには課題が残った。

第四章では、黄色顔料としての応用が期待されるカルシウム-タンタル酸窒化物をターゲットとし、尿素を用いた合成方法とその色彩評価について述べている。前駆体として、Ca(OH)₂ と酸化タンタルゲル、尿素を用いて、それらの仕込み比などの合成条件を最適化し、得られた生成物を純水と塩酸による洗浄で副生成物を除去することで、単相の酸窒化物を得ることができた。生成物の XRD パターンは、CaTaO₂N に帰属される回折パターンと一致したが、NH₃ ガスを用いて合成される CaTaO₂N と比べて、生成物のバンドギャップは広く、色は鮮やかではなかった。蛍光 X 線(XRF)分析の結果、材料中の O/N 比が理想的な 2:1 ではなく、窒素量が少ないことが原因の一つであることがわかった。そこで、カチオン側の電荷量を増やすことでアニオンにおける窒素の割合を増加させ、バンドギャップを狭めることを目的として Ca サイトに La をドーブした結果、既存の黄色無機顔料と同等の鮮やかな黄色を呈する CaTaO₂N-LaTaON₂ 固溶体を合成することに成功した。

第五章では、本学位論文における研究の総括を述べている。

以上のように、本学位論文では、有毒な NH₃ ガスを用いずに、安全かつ安価な尿素を用いたタンタルを含むペロブスカイト型酸窒化物の合成方法を開発し、既存の無機顔料と同等の鮮やかな黄色顔料を開発することに成功している。ここで示されたコンセプトは、ペロブスカイト型酸窒化物の産業利用を促進させ、無機顔料業界の発展に貢献すると期待できる。