

論文の要旨

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

無機顔料は有機顔料・染料と比べ、耐熱性や耐候性に優れている。しかし、毒性の懸念がある鉛やカドミウムなどの重金属元素を含有しているものが多く、近年その使用が制限もしくは禁止される傾向にある。そのため、非毒性元素のみからなる顔料の開発が急務である。このような背景において、本学位論文では複合アニオン化合物に注目した。複合アニオン化合物とはイオン結晶性化合物において、酸化物イオン、窒化物イオン、塩化物イオンなど複数のアニオンが同一化合物に含まれる化合物の総称であり、対称性によって配位構造が限定的な単一アニオン化合物に対し、アニオンの種類や *cis*、*trans* などの空間的配置によって多様な配位環境や結晶構造をとることができるため、単一アニオン化合物とは異なる革新的機能(光触媒特性、強誘電性、蛍光特性など)を発現することが近年明らかになっている。その中でも、タンタル含有ペロブスカイト型酸窒化物は、鮮やかな黄色や赤色を呈することが報告されており、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 NH_3 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 NH_3 フリー合成法の開発とその色彩制御を目的とした。

はじめに、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、その NH_3 フリー合成法とその色彩制御について検討した。その結果、 NH_3 ガスを用いずに、固体窒素源として尿素を用いることで、 NH_3 ガスを使用する方法よりも低温かつ短時間の反応で、ストロンチウム-タンタル酸窒化物を合成できることを見出した。さらに、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 SrTaO_2N と $\text{Sr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{2.9}$ 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。また、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シ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。

次に、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 $\text{SrTaO}_2\text{N}-\text{SrTiO}_3$ 固溶体について検討した。前駆体には、 SrCO_3 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)パターンにおいて、 SrTaO_2N と SrTiO_3 に帰属される回折ピークの間にはブロードな回折ピークがあらわれ、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、 $\text{SrTaO}_2\text{N}-\text{SrTiO}_3$ 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 Ti^{4+} 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。

最後に、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検討した。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、 $CaTaO_2N$ に帰属される回折パターンと一致したが、 NH_3 ガスを用いて合成される $CaTaO_2N$ 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^{2+} サイトに La^{3+} をドーピングした結果、既存の黄色無機顔料と同等の鮮やかな黄色を呈する $CaTaO_2N-LaTaON_2$ 固溶体を合成することに成功した。

以上のように、本学位論文では、有毒な NH_3 ガスを用いずに、安全かつ安価な尿素を用いたタンタル含有ペロブスカイト型酸窒化物の合成方法を開発し、カルシウム-タンタル酸窒化物においては、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た。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。