

TiO₂ をベースとした黄色系無機顔料の調製及びキャラクター化 ～ 異種元素 (V 及び Zr 元素) の添加効果 ～

小畑 賢次, 渡部 佳菜, 松嶋 茂憲

Preparation and characterization of (V, Zr)-codoped TiO₂ powders by polymerized complex method

Kenji OBATA, Kana WATABE, Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Effects of the addition of V and/or (V, Zr) on the crystal structure and optical properties of TiO₂ powders were investigated. All powders used in the experiments were prepared by a complex polymerization. Precursors were calcined in air at temperatures ranging from 500 °C to 800 °C for 1 h. Crystal phases and optical properties of the sample powders were identified using a powder X-ray diffractometer and were measured using a UV-visible spectrophotometer, respectively. When undoped, V-doped, and (V, Zr)-codoped TiO₂ powders were calcined at 500°C or 600°C in air, anatase phase formed as the main phase; when calcined at 700°C, the anatase phase underwent a phase transition to the rutile phase. On the other hand, the anatase phase remained as the main phase even after firing at 700 °C, although the rutile phase appeared in the sample with Zr added to the TiO₂ powder. Even after firing at 800 °C, the rutile phase and the anatase phase coexisted in almost the same amount. From diffuse reflectance spectral measurements, the optical band gaps of TiO₂ were estimated to be from 2.94 eV to 3.09 eV by Kubelka-Munk analysis; the band gap of Zr-doped TiO₂ ranged from 2.94 eV to 3.09 eV. Adding V to TiO₂ or Zr-doped TiO₂ decreased the band gap of TiO₂ (from 2.59 to 3.02 eV). This result suggests the formation of V 3d gap states in the forbidden gap of TiO₂. *L**, *a**, and *b** color coordinate values of the sample powders were then investigated using a spectrophotometer. The yellowness values (*b**) were very low for the undoped and Zr-doped TiO₂ powders, but higher values were obtained for V-doped and (V, Zr)-codoped TiO₂ powders than before V addition.

Keywords: TiO₂, polymerized complex, V-addition, Zr-addition, ceramic pigment

1. 緒言

最近、新規の環境調和型黄色顔料の母材として、チタン酸イットリウム (Y₂Ti₂O₇, YTO) が注目されている。YTO粉体は、バンドギャップが 4.11 eV であるため白色である [1]。Ishida らは、YTOに V をドーピングすると、バンドギャップ中に不純物準位が形成され、Caを共添加すると、V 単独ドーピングの場合よりも黄色度が向上することを報告した [2]。Matsushima らは、第一原理バンド計算を駆使することによって、V-doped YTOの黄色度がなぜCaの添加によって改善されるのかについて明らかにした [3]。彼らによれば、YTO中のVO₆八面体の対称性がCa 添加によって低下し、価電子帯の頂上にO 2p準位が強く局在化するようになるという。V-doped YTOの発色はV 3d-O 2p間の電荷移動型吸収に由来している。よって、両者のエネルギー準位の位置や状態密度をチューニングできれば、さらに黄色度の向上が期待できると考えられる。

本研究では、資源的に豊富で環境調和性の高いホスト酸化物として酸化チタンに注目する。TiO₂には、アナターゼ (*E_g* = 3.2 eV)、ブルッカイト(*E_g* = 3.4 eV)、ルチル (*E_g* = 3.0 eV) の3つの結

晶型があり、前二者は熱力学的な準安定相であり、ルチルが最も安定な相である。ブルッカイトの合成は容易ではないが、アナターゼは調製することが容易である。また、Zrを添加するとアナターゼのルチルへの相転移が抑制可能であることが報告されている [4]。

本研究では、Zrを添加したルチル及びアナターゼ粉体を調製するとともに、さらにVを共添加することにより、どのような発色が得られるのかについて調べる。具体的には、異種元素 (ZrとV) の添加前後において、試料の結晶構造、バンドギャップ (*E_g*), *L*a*b** 表色系の色度座標がどのように変化するかを系統的に調べ、結晶構造、添加元素および発色性との相互関係を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 試料調製

TiO₂ は、エチレングリコールとクエン酸を用いる錯体重合法により調製した。TiO₂の出発原料には、チタンイソプロポキシド ([(CH₃)₂CHO]₄Ti) とクエン酸を用い、1 : 1 のモル比

でエチレングリコールに溶解させた。この溶液をマントルヒーターで蒸発乾固したものを前駆体とした。Zrの添加量はTiに対して5 mol%とし、添加原料にジルコニウムブトキシド ($\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$) またはバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) を用いた。前駆体を空气中400~800 °Cで1時間熱処理することで TiO_2 粉末を得た。

2.2 キャラクターゼーション

試料の結晶相は、粉末X線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定により同定した。XRD測定には、粉末X線回折装置 (株) リガク, Ultima IV) を用いた。測定条件は、X線源: $\text{Cu-K}\alpha$ 線, 管電圧-管電流: 30 kV-20 mA, 走査範囲 (2θ): 10-70°, スキャン速度: 2.0 °/min, サンプリグ角度: 0.01°, 積算回数: 3回とした。結晶相の同定は、PDFファイルとの照合で行った。

試料の色彩は、国際照明委員会 (CIE) で規格化されている $L^*a^*b^*$ 表色系で実施した。 $L^*a^*b^*$ 色空間では、明度を L^* , 色相と彩度を示す色度を a^*, b^* で表す。 $L^*a^*b^*$ 表色系における色度座標は、カラーリーダー (コニカミノルタ, CR-10 plus) を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 TG-DTA 測定

最初に、熱重量・示差熱分析 (TG/DTA) 装置を用いて前駆体粉末の熱分解挙動を調べた。Fig.1 に TG-DTA 曲線を示している。加熱を開始すると、小さな重量減少が確認された。これは、残留有機物 (エチレングリコールやクエン酸) の熱分解や表面吸着水の脱離に由来するものと考えられる。400~600 °Cでは緩やかな吸熱が観察されており、アナターゼ-ルチル間の相転移に起因するものと考えられる。

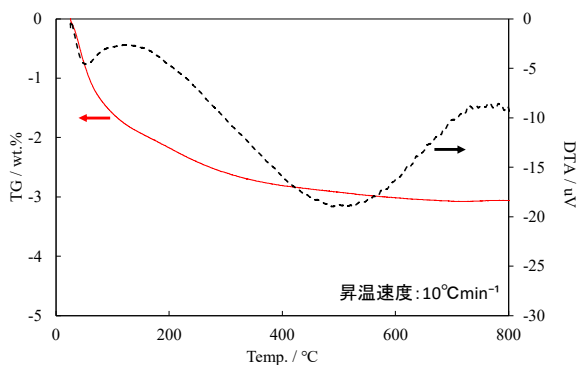


Fig. 1 前駆体粉末に関するTG-DTA曲線
(air 中, 昇温速度 10 °C min⁻¹)

3.2 XRD 測定

次に、焼成した試料の結晶相を確認するためにXRD測定を実施した。Fig.2 及び Fig.3 には、未添加及び Zr を 5 mol % 添加した TiO_2 の XRD パターンを示している。Fig.2 に示すように、未添加の TiO_2 では、500 及び 600 °Cの焼成ではアナターゼ相が主相であるが、700 °C以上ではルチルが主相になった。一方、Fig.3 に示すように、Zr を添加した試料 (Zr-doped TiO_2) では700 °Cでの焼成後でもアナターゼが主相であり、800 °Cにおいてもかなりの量のアナターゼ相とルチル相が共存した。この結果から、Zr を添加することによって、アナターゼからルチルへの相転移が抑制されていることが明らかである。

Fig.4には、5 mol % V を単独添加した試料 (V-doped TiO_2) に関する XRD パターンを示している。測定には、空气中500~800 °Cで1時間処理した試料を用いた。Fig.4 に示すように、V を添加した試料でも未添加の試料と同様に、500~600 °Cではアナターゼ相が主相であるが、700 °C以上ではルチル相が主相になった。Fig.5 には、V と Zr を共添加した試料 ((V, Zr)-codoped TiO_2) に関する XRD パターンを示している。測定には、空气中 500~800 °Cで1時間焼成した試料を用いた。Fig.5 に示すように、V と Zr を共添加した試料では、600 °C以下ではアナターゼ相が主相であるが、700 °C以上ではルチル相が主相になった。

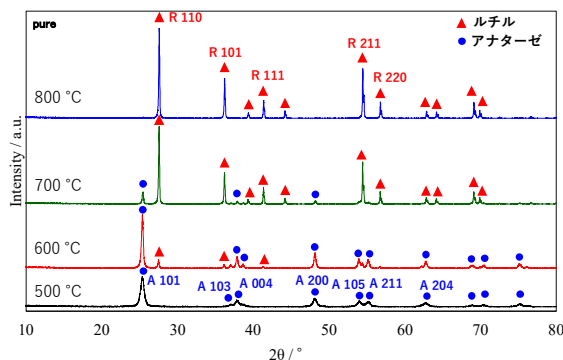


Fig. 2 未添加の TiO_2 に関するXRDパターン

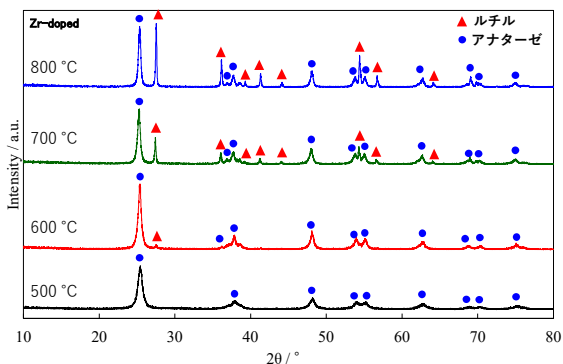
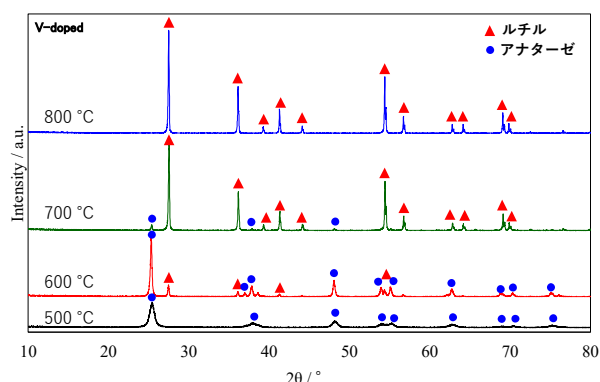
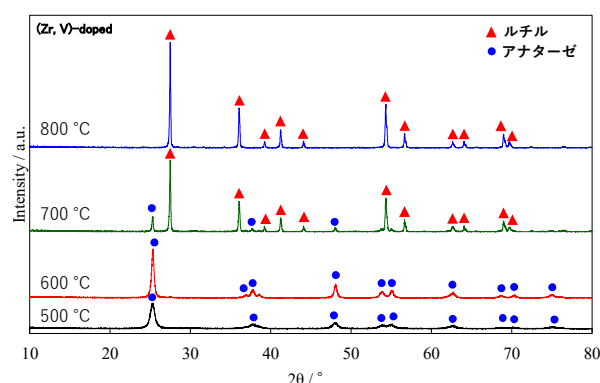


Fig. 3 5 mol % Zrを添加した TiO_2 に関するXRDパターン

Fig. 4 5 mol % V を添加した TiO_2 に関するXRDパターンFig. 5 5 mol % V と 5 mol % Zr を共添加した TiO_2 に関するXRDパターン

3.3 UV-vis 測定

次に、合成した試料の光学特性を調べるために、UV-vis 測定を実施した (Fig. 6 ~ Fig. 9)。吸収端の立ち上がりから、 TiO_2 の光学的バンドギャップを見積もった。未添加, Zr 単独添加, V 単独添加, (V, Zr) 共添加の試料は, 500 °C で 3.09, 3.11, 3.01, 3.03 eV, 600 °C で 2.97, 3.02, 2.92, 2.98 eV, 700 °C で 2.95, 2.99, 2.62, 2.64 eV, 800 °C で 2.94, 2.94, 2.59, 2.62 eV とそれぞれ見積もられた。

未添加, Zr 添加のどちらの試料においても、焼成温度が増大すると、バンドギャップの狭窄化が確認された。バンドギャップの文献値は、ルチル相が 3.0 eV で、アナターゼ相が 3.2 eV であることから、このバンドギャップの変化は、XRD 測定の結果との対応していることがわかった。V 単独添加、(V, Zr) 共添加の結果から、V を添加すると可視光域で吸収特性を示すことが確認できた。

これらの結果から、 TiO_2 に V を添加するとそのバンドギャップ中に不純物準位が形成される傾向があることがわかった。

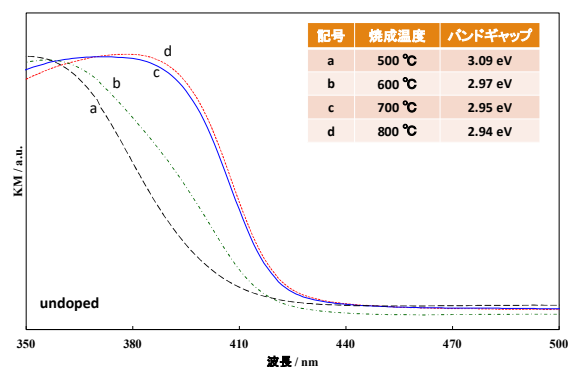


Fig. 6 未添加の試料に関する UV-vis 曲線

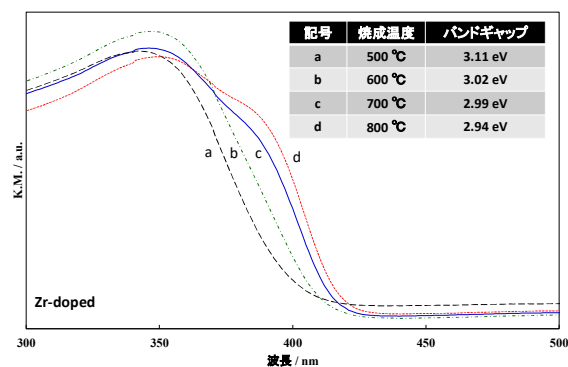


Fig. 7 5 mol % Zr を添加した試料に関する UV-vis 曲線

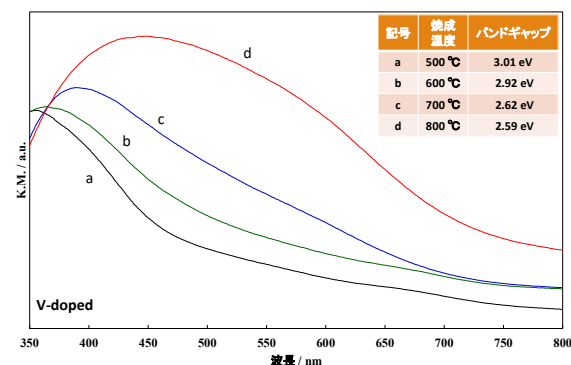


Fig. 8 5 mol % V を添加した試料に関する UV-vis 曲線

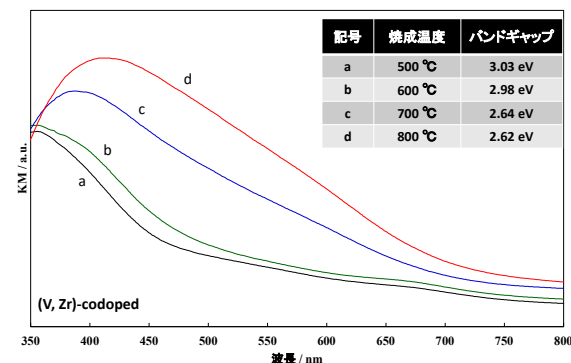


Fig. 9 5 mol % V と 5 mol % Zr を共添加した試料に関する UV-vis 曲線

3.3 色度座標評価

さらに、顔料特性を評価するために、各試料について $L^*a^*b^*$ 表色系における色度座標を調べた。各試料の色度座標を **Table 1** にまとめた。**Table 1** から明らかなように、未添加, Zr の単独添加では試料はほぼ白色であり、未添加試料の方が b^* 値が少し高いことがわかった。これは、ルチル相の方がアナターゼ相よりもバンドギャップが狭いため、 b^* 値が高くなったものと考えられる。一方、V を添加すると b^* 値(黄色方向)が少し高くなり、黄色に着色することがわかった。さらに、V と Zr を共添加しても、黄色度の向上にはあまり寄与しなかった。V と Zr を共添加しても、黄色度が向上しなかった理由として、以下のようことが考えられる。TiO₂ のアナターゼ相を安定化させる目的で Zr を添加したが、共添加することでルチル相に相転移してしまったため、ルチル相に V を単独添加した試料と同程度の黄色度を示したと考えられる。色度座標評価の結果は、UV-vis 測定の結果と対応している。

Table 1 未添加の試料の色度座標

	L^*	a^*	b^*
500 °C	86.1	0.1	3.1
600 °C	88.5	-0.4	3.6
700 °C	88.5	-0.4	6.1
800 °C	88.8	-1.5	6.2

Table 2 Zrを単独添加した試料の色度座標

	L^*	a^*	b^*
500 °C	86.6	0.6	2.5
600 °C	89.0	0.9	2.3
700 °C	89.2	0.7	2.4
800 °C	89.2	0.3	2.6

Table 3 Vを単独添加した試料の色度座標

	L^*	a^*	b^*
500 °C	56.4	3.3	16.9
600 °C	50.8	3.3	15.9
700 °C	44.8	6.0	15.5
800 °C	32.9	5.8	8.8

Table 4 Zr と V を共添加した試料の色度座標

	L^*	a^*	b^*
500 °C	56.1	2.7	14.4
600 °C	54.2	2.1	16.1
700 °C	45.1	6.2	15.3
800 °C	37.8	7.3	14.2

4. 結論

本研究では、錯体重合法により Zr や V を添加した TiO₂ 粉体を調製し、TG/DTA 測定、XRD 測定、UV-vis 測定及び $L^*a^*b^*$ 表色系を用いた色度座標を測定した。TG/DTA 測定から、未添加試料に関してアナターゼからルチルへの相転移に伴う熱量変化を確認した。XRD 測定では、未添加の TiO₂ では、500~600 °C焼成後はアナターゼ相が主相であるけれども、700 °C以上ではルチル相が主相になった。Zr を単独添加した試料では、700 °C焼成ではアナターゼ相が主相であり、800 °C焼成後もアナターゼ相がルチル相と共存した。一方、V の単独添加, (Zr, V) を共添加した試料は、700 °C焼成では未添加試料と同様の挙動を示し、ルチル相が主相になった。UV-vis 測定から、光学的バンドギャップは、未添加試料では 3.09~2.94 eV, Zr 単独添加では 3.11~2.94 eV, V 単独添加では 3.01~2.59 eV, Zr と V の共添加では 3.03~2.62 eV とそれぞれ見積もられた。 $L^*a^*b^*$ 表色系における色度座標の結果から、未添加及び Zr 単独添加の試料はほぼ白色であった。一方、V を添加すると b^* 値 (黄色方向) がわずかに高くなり、黄色の着色が確認された。V と Zr を共添加しても、黄色度の向上にはあまり寄与しなかった。

4. 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K05067 及び JP20K05142 の助成を受けて実施した。

5. 参考文献

- [1] C. C. Ting, L. C. Chuang, C. H. Li, Y. S. Chiu, *Thin Solid Films*, **518**, 5704-5710 (2010).
- [2] S. Ishida, F. Ren, N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2644-2648 (1993).
- [3] S. Matsushima, Y. Tanaka, J. Ishii, K. Obata, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **127**, 793-801 (2019).
- [4] 松嶋茂憲, 土居茜, 小畑賢次, 北九州工業高等専門学校研究報告 45号, 61-64 (2012).

(2022年11月1日 受理)