

## 黄色系環境調和型セラミック顔料の合成 ～ ZrO<sub>2</sub> における V, La の共添加効果 ～

小畑 賢次, 松嶋 茂憲

Preparation and characterization of (V, La)-doped ZrO<sub>2</sub> powders by polymerized complex method

Kenji OBATA, Shigenori MATSUSHIMA

### Abstract

Effects of the addition on the crystal structure and optical properties of ZrO<sub>2</sub> were investigated. All sample powders were prepared by the complex polymerization method and their precursors were calcined in the range of 500°C to 800°C in air for 1 h. The crystal structure of the samples was investigated by powder X-ray diffraction (XRD) measurement, and the optical absorption behavior of the samples was investigated by UV-vis spectroscopy. For V-doped ZrO<sub>2</sub> powders, mixture phase of monoclinic, tetragonal and cubic crystal phase was mainly obtained below 700 °C, and monoclinic crystal phase was confirmed as a monoclinic crystal phase at 800 °C. On the other hand, in the case of (V, La)-doped ZrO<sub>2</sub> powders, tetragonal crystal phase was mainly obtained below 700 °C, and monoclinic crystal phase was confirmed as a monoclinic crystal phase at 800 °C. From the diffuse reflectance spectrum (DRS) measurement, the optical bandgap of undoped ZrO<sub>2</sub> were estimated to be the range of 3.54 eV from the rise of the absorption curve. When 5 mol % V atoms, and 5 mol % (V, La) were doped, the bandgap of ZrO<sub>2</sub> were estimated to be the range of 2.35 and 2.54 eV. Additionally, the *L\**, *a\**, *b\** color coordinate values were estimated by using a spectrophotometric colorimeter. The yellowness values (*b\**) were very low for undoped ZrO<sub>2</sub> powders, whereas the *b\** values of V-doped ZrO<sub>2</sub> and (V, Al)-doped ZrO<sub>2</sub> were higher than those of undoped sample powders.

**Key words:** ZrO<sub>2</sub>, polymerized complex, V addition, La-addition, ceramic pigment

### 1. 緒言

伝統的な黄色セラミック顔料として、Prを添加したPr-yellow (Pr<sup>4+</sup>-added ZrSiO<sub>4</sub>), Vを添加したZr-yellow (V<sup>4+</sup>-added ZrO<sub>2</sub>) やSnO<sub>2</sub>でV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表面が被覆されたSn-yellowがある。しかしながら、Prは希少元素であり汎用的な用途には不向きである。SnO<sub>2</sub>は高価であるため、大量生産がコスト的に難しい。最近、BiVO<sub>4</sub> [1], Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [2], Ceを添加したSrMoO<sub>4</sub> [3], Feを添加したYInO<sub>3</sub> [4]などが報告されている。しかしながら、BiVO<sub>4</sub>は熱的に不安定であるし、Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は有毒なPbを含んでいる。SrMoO<sub>4</sub>やYInO<sub>3</sub>には、高価で希少なMoやInが主成分として含まれている。これらの顔料の中で、熱的・化学的安定性、環境調和性、資源量やコスト面で最も優れているものはZr-yellowである。現在、Zr-yellowの弱い発色を補うため、Pr-yellowが混合されている。Zr-yellowの弱い発色は、単斜晶ZrO<sub>2</sub>に対するVの固溶限が小さいことに由来し、その値はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算して約0.5 wt%に過ぎない [5]。そこで、本研究では、単斜晶ZrO<sub>2</sub>に異種元素を共添加することでVの固溶限を拡大し、鮮やかな黄色を呈するPr-yellowフリーのZr-yellowの開発を目指す。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ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) に注目する。ZrO<sub>2</sub> には単斜晶系 (*E<sub>g</sub>* = 3.6 eV), 正方晶系 (*E<sub>g</sub>* = 4.5 eV), 立方晶系 (*E<sub>g</sub>* = 3.5 eV) の3つの結晶系があり、単斜晶系の Zr は 7, 8 配位構造をとるが、正方晶及び立方晶系では8配位構造のみである [6]。

本実験では、ZrO<sub>2</sub> に対して、V 及び La を添加することで、どのような発色が得られるのかについて調査する。具体的には、異種元素の添加前後で、試料の結晶構造、バンドギャップ (*E<sub>g</sub>*), *L\*a\*b\** 表色系色度座標がどのように変化するのかを系統的に調べ、結晶構造および発色性との関係を明らかにする。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料調製

V と La を共添加したZrO<sub>2</sub> (Zr<sub>0.9</sub>V<sub>0.05</sub>La<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>) は、エチレングリコールとクエン酸を用いて錯体重合法により調製した。出発原料に硝酸ジルコニル(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2 H<sub>2</sub>O)及びクエン酸を用い、各試薬を 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前駆体とした。V 及び La の添加量は、Zr に対して 5mol %

とし、添加源にはバナジウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) と 硝酸ランラン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。試料は、前駆体を空气中 500 ~ 800 °Cで1時間処理して準備した。

## 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: Cu-K $\alpha$  線, 管電圧-管電流: 30 kV-20 mA, 走査範囲 ( $2\theta$ ): 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。

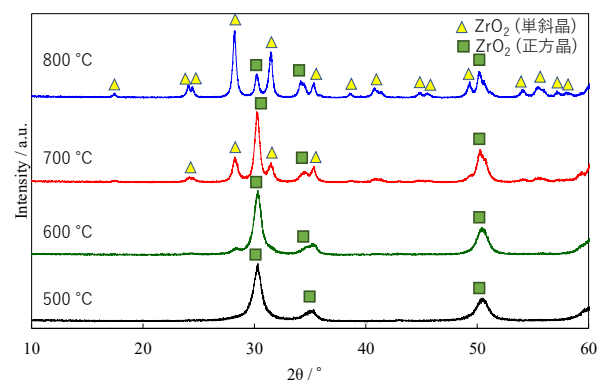
## 3. 結果及び考察

### 3.1 XRD 測定

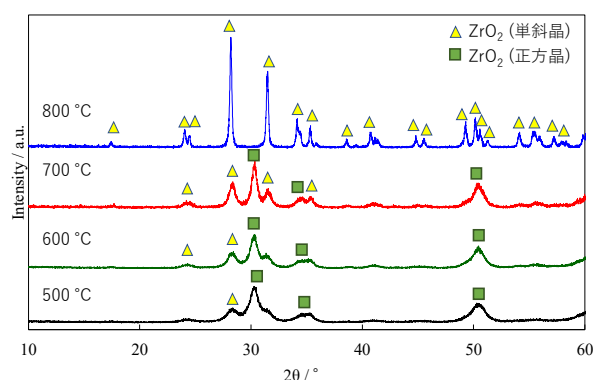
調製した試料粉体について、結晶構造を確認するためにXRD測定を実施した。**Fig. 1** には、未添加の試料について、空气中 500 ~ 800 °Cで熱処理をした未添加の  $\text{ZrO}_2$  のXRDパターンを示している。主相は、500~700°Cでは正方晶、700~800 °Cでは単斜晶と正方晶の混合相であった。

**Fig. 2** には、空气中500 ~ 800 °Cで5 mol% Vを添加した  $\text{ZrO}_2$  のXRDパターンを示している。**Fig. 2** に示すように、500°Cでは正方晶と単斜晶の混合相であったが、800°Cまで加熱すると高濃度な単斜晶が得られた。V由来の不純物は確認されなかったため、Vは固溶していると考えられる。

**Fig. 1** と **Fig. 2** の結果において、 $2\theta = 27 \sim 30^\circ$  に注目すると、V を添加した試料では正方晶から単斜晶への相転移を促進させていることがわかる。正方  $\text{ZrO}_2$  から単斜  $\text{ZrO}_2$  間の相転移は無拡散性変態であり、Fe-Ni 合金におけるマルテンサイト変態に特徴が似ているとされている [7]。正方  $\text{ZrO}_2$  では酸素が 8 配位であるが、単斜  $\text{ZrO}_2$  では酸素が 7 配位の結晶格子で構成される。 $\text{Zr}^{4+}$  のイオン半径は 8 配位で 84 pm, 7 配位で 78 pm であることが報告されている [8]。 $\text{V}^{4+}$  のイオン半径は 8 配位で 72 pm,  $\text{V}^{5+}$  では 6 配位で 54 pm である。このことから、 $\text{Zr}^{4+}$  サイトを V で置換すると、 $c$  軸方向に収縮が起こり、 $a$  軸方向に膨張して、相転移を促進させたものと考えられる。

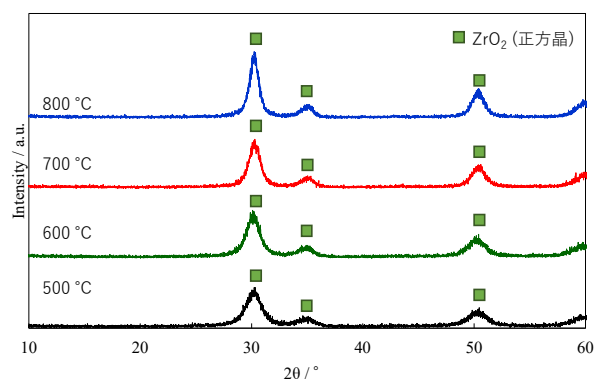


**Fig. 1** 未添加の  $\text{ZrO}_2$  に関するXRDパターン



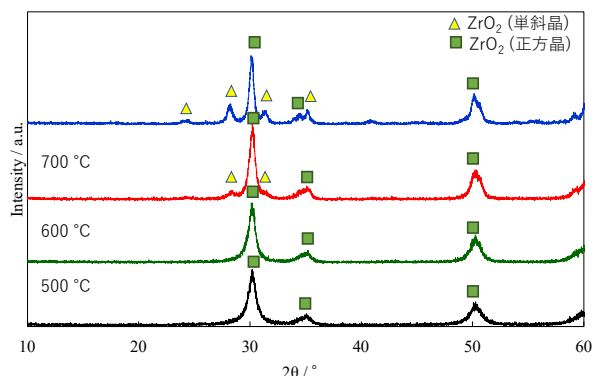
**Fig. 2**  $\text{ZrO}_2$  にVを 5 mol%添加した試料に関するXRDパターン

さらに、5 mol% La添加した試料についても、同様に調べた。**Fig. 3** には、空气中500 ~ 800°Cで熱処理をした5 mol% の La を添加した  $\text{ZrO}_2$  のXRDパターンを示している。**Fig. 3** に示すように La を添加すると、500~800°Cでは正方晶が主相であった。 $\text{La}^{3+}$  のイオン半径は 8 配位で 116 pm, 7 配位で 110 pm である。このことから、 $\text{Zr}^{4+}$  サイトを La で置換すると、 $c$  軸方向の収縮が緩和され、相転移が抑制されたものと考えられる。



**Fig. 3**  $\text{ZrO}_2$  に La を5 mol% 添加した試料のXRDパターン

**Fig. 4** には、空气中500～800℃で5 mol% V と La を共添加した  $\text{ZrO}_2$  のXRDパターンを示している。**Fig. 4** に示すように、500～700℃では正方晶が主相であるが、800℃では単斜晶が主相であった。**Fig. 1** と **Fig. 2** の結果と比較すると、La 添加により正方  $\text{ZrO}_2$  が維持されていることがわかる。



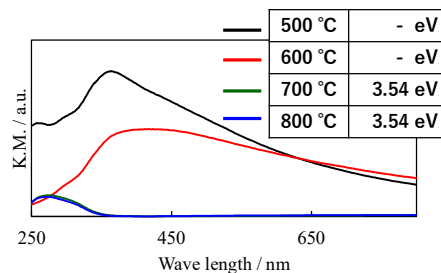
**Fig. 4**  $\text{ZrO}_2$  に5 mol% Vと5 mol% La を共添加した試料のXRDパターン

### 3.2 UV-vis 測定

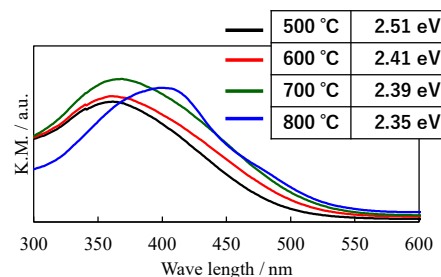
さらに、合成した  $\text{ZrO}_2$  の光学特性を調べるために、UV-vis 測定を実施して拡散反射スペクトルを調べた (**Fig. 5**)。 **Fig. 5 (a)** には、未添加の  $\text{ZrO}_2$  に関する拡散反射スペクトルを示している。未添加の試料では、700℃以上で明瞭なスペクトルが観測された。これは、はっきりとした要因はわかっていないが、酸素空孔が生成したことに関因していると思われる [9]。吸収端の立ち上がりから、700℃以上で調製した未添加の  $\text{ZrO}_2$  の光学的バンドギャップを見積もると 3.54 eV であった。これは、単斜  $\text{ZrO}_2$  の文献値 (3.6 eV) と一致する [6]。 **Fig. 5 (b)** には、5 mol% V を添加した  $\text{ZrO}_2$  に関する拡散反射スペクトルを示している。この図からわかるように、V を添加すると光吸収の立ち上がりが 2.3～2.5 eV であると思われた。これは、V を添加することで、バンドギャップ中に不純物準位が形成されたためと考えられる。 **Fig. 5 (c)** には、5 mol% La を添加した  $\text{ZrO}_2$  に関する拡散反射スペクトルを示している。未添加と同様の結果を示しており、可視光を吸収しないことがわかった。これは、La を添加しても、バンドギャップ中に新たな不純物準位を形成しないことを意味する。 **Fig. 5 (d)** には、5 mol% V と 5 mol% La を共添加した  $\text{ZrO}_2$  に関する拡散反射スペクトルを示している。 **Fig. 5 (b)** の結果

と比較すると、V 単独添加よりも、La と V を共添加した方がバンドギャップが大きくなっている。これは、正方  $\text{ZrO}_2$  のバンドギャップが 4.5 eV であり [6]、単斜  $\text{ZrO}_2$  よりも大きいことが関係していると考えられる。

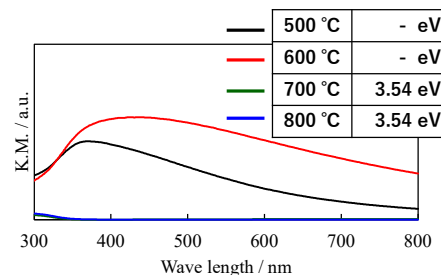
以上の結果より、 $\text{ZrO}_2$  への V 添加により 400～500 nm 付近の可視光を吸収することが確認できた。このことは、試料が黄色度を示すことを示唆している。



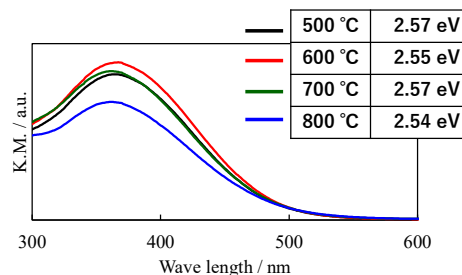
(a) undoped



(b) 5 mol% V



(c) 5 mol% La



(d) 5 mol% (V, La)

**Fig. 5** 調製した試料に関する拡散反射スペクトル

### 3.3 色度座標評価

さらに、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。その結果をTable 1～Table 4 に、V単独添加系、(V, La) 共添加系の結果をそれぞれまとめている。これらの結果からわかるように、未添加ではほぼ白色であるが、Vを添加すると、 $b^*$ 値 (黄色方向) が高くなり、黄色に着色していることが確認できた。また、(V, La) 共添加系では、共添加すると、 $b^*$ 値も高くなることがわかった。この結果は、UV-vis 測定の結果と矛盾していない。

Fig. 6 には、V単独添加系及び (V, La) 共添加系  $ZrO_2$  に関する  $b^*$  値と処理温度との関係を示している。V を単独で添加すると、 $b^*$  値は 6.6 から 38.2 まで高くなるが、(V, La) を共添加するとさらに 41.3 まで高くなることがわかった。このことから、単斜  $ZrO_2$  に異種元素 (V) を添加よりも、正方  $ZrO_2$  に添加する方が  $b^*$  値が高くなることが明らかになった。

Table 1 未添加  $ZrO_2$  に関する色度座標

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$
500°C	58.7	3.6	10.8
600°C	60.2	2.3	6.6
700°C	87.7	-0.3	-0.2
800°C	88.1	-0.3	-0.1

Table 2 5 mol% V 添加  $ZrO_2$  に関する色度座標

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$
500°C	76.7	-0.3	35.2
600°C	74.0	1.3	36.6
700°C	71.5	2.8	38.2
800°C	69.0	2.2	35.1

Table 3 5 mol% La 添加  $ZrO_2$  に関する色度座標

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$
500°C	69.4	5.9	15.3
600°C	56.1	3.2	7.0
700°C	104.9	-0.3	0.9
800°C	106.2	0.0	1.7

Table 4 (V, La) 共添加系  $ZrO_2$  に関する色度評価の結果

Sample	$L^*$	$a^*$	$b^*$
500°C	81.7	2.1	44.3
600°C	80.7	2.2	45.0
700°C	80.0	2.1	41.3
800°C	79.7	3.1	37.2

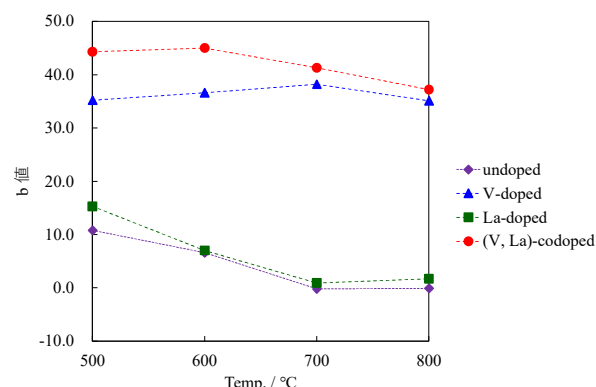


Fig. 6 未添加系及び (V, La) 共添加系  $ZrO_2$  に関する温度と  $b^*$  値との関係

## 4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) XRD 測定の結果から、V を添加すると、正方晶系  $ZrO_2$  から単斜晶系  $ZrO_2$  への相転移を促進、La を添加すると、正方晶系  $ZrO_2$  から単斜晶系  $ZrO_2$  への相転移を抑制することがわかった。
- (2) UV-vis 測定の結果から、V を 5 mol% 添加すると、不純物準位が形成され、バンドギャップが狭窄化、La の単独添加、及び V と La の共添加では、バンドギャップは変化しないことがわかった。
- (3) 色度座標測定の結果から、V を 5 mol% 単独で添加すると  $b$  値は 6.6 から 38.2 まで向上、V と La を共添加すると  $b$  値は 41.3 まで向上することがわかった。

## 5. 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。

## 【参考文献】

- [1] S.D. Dolić, D.J. Jovanović, D. Štrbac, L.D. Dramićanin, *Ceram. Inter.*, **44**, 22731-22737 (2018).
- [2] A. Marchetti, R. Saniz, D. Krishnan, L. Rabbachin, G. Nuyts, S. De Meyer, J. Verbeeck, K. Janssens, C. Pelosi, D. Lamoén, B. Partoens, K. De Wael, *Chem. Mater.*, **32**, 2863-2873 (2020).
- [3] V. Elakkiya, S. Sumathi, *Mater. Lett.*, **263**, 127246 (2020).

- [4] J. Li, M.A. Subramanian, *J. Solid State. Chem.*, **272**, 9-20 (2019).
- [5] F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1825-1831 (1993).
- [6] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F. B. Verduraz, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 931-933 (2000).
- [7] G. M. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418422 (1963).
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751767 (1976).
- [9] Q. Wang, K. Edalati, Y. Koganemaru, S. Nakamura, M. Watanabe, T. Ishihara, Z. Horita, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 3643-3650 (2020).

(2023年10月31日 受理)