

アルカリ土類金属と V を共添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の調製及びキャラクタリゼーション

小畑 賢次・松嶋 茂憲

Preparation and characterization of (M, V)-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) powders

Kenji OBATA and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

Effect of the addition of alkaline earth metals on the crystal structure and optical properties of V-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ was investigated. All sample powders were prepared by the complex polymerization method and their precursors were calcined in air at 1000 °C for 12 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 undoped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders, small impurity peaks such as TiO_2 and Y_2TiO_5 were observed in addition to $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as the main phase. On the other hand, addition of V atoms did not form a new impurity phase in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, but addition of Sr or Ba atoms confirmed the presence of SrTiO_3 or BaTiO_3 , respectively. From the diffuse reflectance spectrum (DRS) measurement, the optical bandgap of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ was estimated to be 3.91 eV from the rise of the absorption curve. When V atoms were added, an impurity levels due to the V 3d states were formed in the bandgap of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ near 2.57 eV above the valence band maximum. The addition of alkaline earth metals to the V-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ did not significantly change the position of the impurity levels. On the other hand, the strength of the impurity absorption peak varied considerably depending on the type of alkaline earth metal. Then, the L^* , a^* , b^* color coordinate values were estimated by using a spectrophotometric colorimeter. The yellowness values (b^*) were very low for undoped and alkaline earth metal-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders, whereas the b^* values of V-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ co-doped with V and alkaline earth metals were higher than those of undoped and alkaline earth metal-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powders.

Keywords: $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, polymerized complex, alkaline earth metal addition, V addition, ceramic pigment

1. 緒言

一般に、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表記される複合酸化物は、パイロクロア型構造と呼ばれ、高い構造的柔軟性を持っている[1]。中でも、チタン酸イットリウム ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) を母体とする酸化物が新規な環境調和型黄色顔料として注目されている。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は、4.11 eV のバンドギャップを持つため、可視光領域では透明である [2]。これに Ti^{4+} (74 pm) よりもイオン半径の小さい V^{5+} (54 pm) を固溶させると、可視光を吸収して黄色に着色することが報告されている [3]。その理由は、V 3d 状態に起因する不純物準位が $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のバンドギャップ中に形成されるためである。さらに、 Y^{3+} (101.9 pm) よりもイオン半径が大きい Ca^{2+} (112 pm) を V^{5+} (54 pm) と同時に添加して VO_6 八面体の歪を大きくすると、さらに黄色度が向上することが明らかにされている [4]。このことから、V-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の格子歪を制御することができれば、より高い黄色度を持つ顔料の開発が可能になると考えられる。本研究では、V-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ にアルカリ土類金属イオン (Mg^{2+} (89 pm), Ca^{2+} (112 pm), Sr^{2+} (126 pm), Ba^{2+} (142 pm)) を固溶させた試料を合成し、各試料についてバンドギャップエネルギー及び $L^*a^*b^*$ 表色系における色度座標を調べる。添加するアルカリ土類金属イオンの種類や量によって、黄色の発色性がどのように変化するか明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料調製

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粉体は錯体重合法で調製した。出発原料に $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ 及びクエン酸を用いた。これらの試薬を 1 : 1 : 1 のモル比でエチレングリコールに溶解させた後、マントルヒーターを用いて蒸発乾固したものを前駆体とした。空气中 1000 °C で前駆体を 12 時間熱処理して酸化物に変換した。V とアルカリ土類金属元素の添加には NH_4VO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた。添加量は、Y に対して 3, 5 及び 7 mol% とした。

2.2 キャラクタリゼーション

試料の結晶構造は、粉末X線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定により調べた。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 α 線, 管電圧-管電流 : 30 kV-20 mA, 走査範囲 (2 θ) : 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ファイルと照合することで行った。

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 900 ~ 1000 °Cで 6, 12時間熱処理をした未添加の $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のXRDパターンを示している。900 °C, 6 時間の熱処理でも $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が得られるが、未反応の TiO_2 を多く含んでいることがわかった。1000 °Cで 12 時間熱処理することで、高純度な $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が得られた。

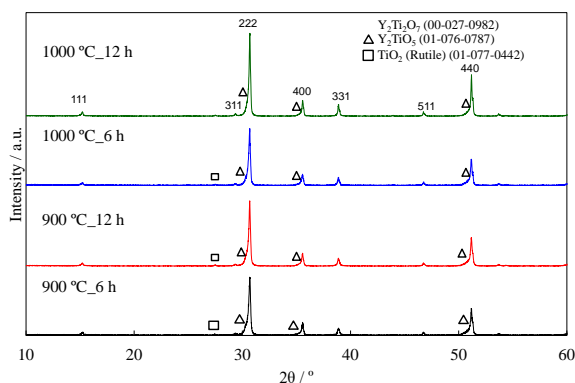


Fig. 1 未添加の $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターン

Fig. 2 には、空气中 1000 °C, 12 時間熱処理をした未添加, 3, 5, 7 mol% V を単独添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のXRDパターンを示している。**Fig. 2** に示すように、高純度の $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相が生成していることがわかった。しかしながら、微量の不純物相として Y_2TiO_5 や TiO_2 が含まれていた。V を添加すると、V 由来の化合物 (YVO_4) の生成が確認された。

さらに、V とアルカリ金属元素を共添加した試料についても、同様に結晶構造を調べた。**Fig. 3** ~ **Fig. 6** には、空气中 1000 °C, 12 時間熱処理をした共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターンを示している。測定した試料は、V 添加, 3, 5, 7mol%のVとアルカリ土類元素 (M=Mg, Ca, Sr, Ba) を共添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ である。いずれの場合も主相は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ であるが、 Y_2TiO_5 , TiO_2 , YVO_4 などの不純物が微量確認された。また、(Sr, V) 及び (Ba, V) 共添加系では、不純物相として、各々 SrTiO_3 相や BaTiO_3 相の生成が確認された。

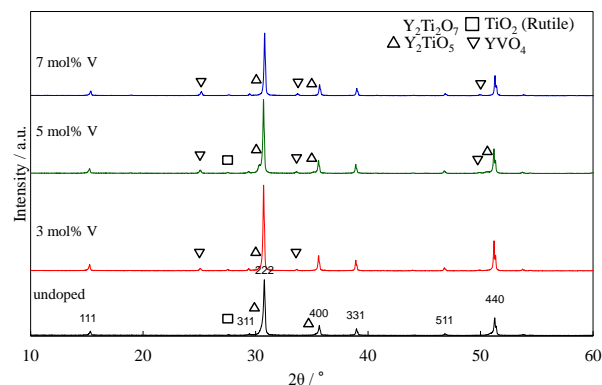


Fig. 2 V 単独添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターン

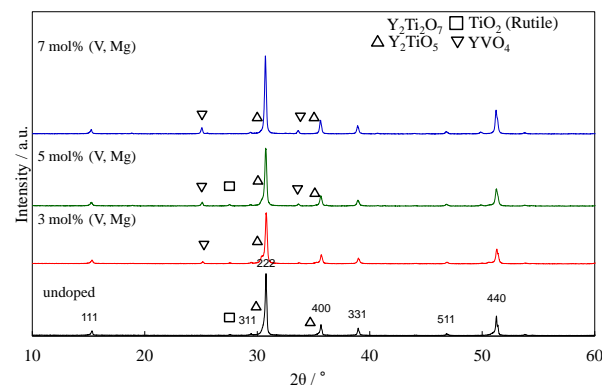


Fig. 3 (Mg, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターン

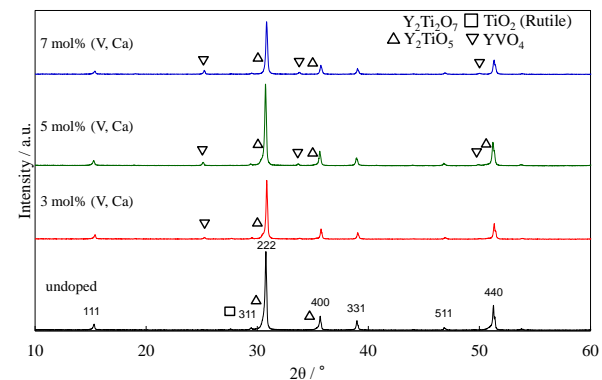
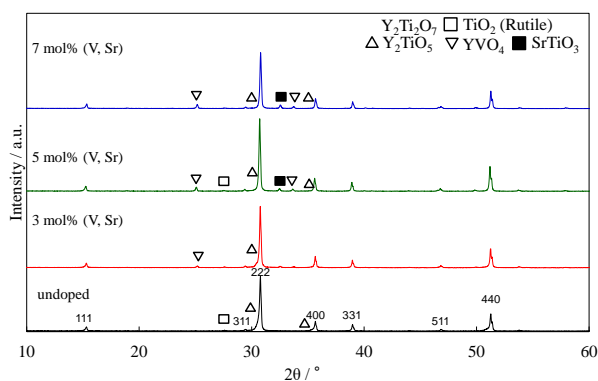
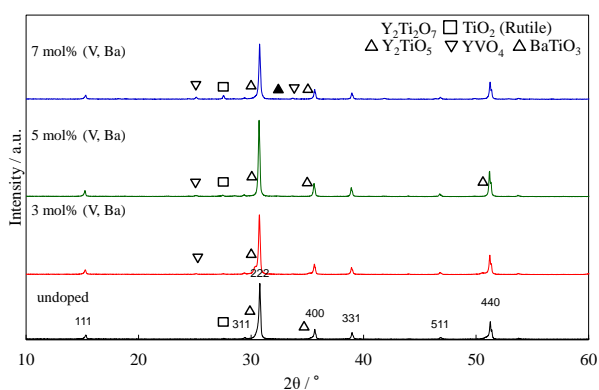
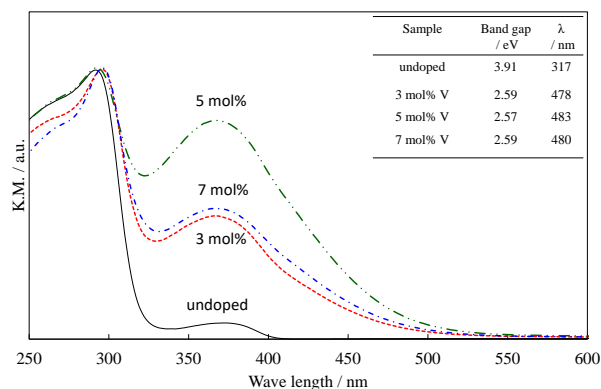


Fig. 4 (Ca, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターン

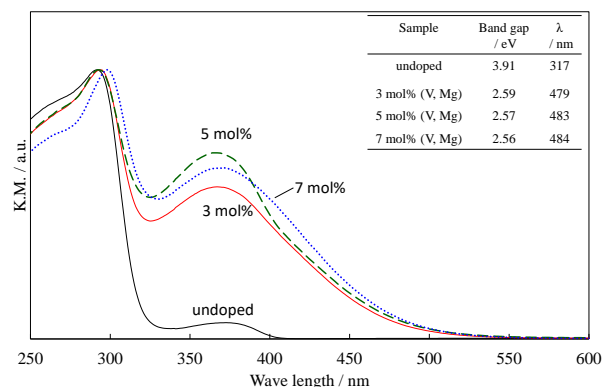
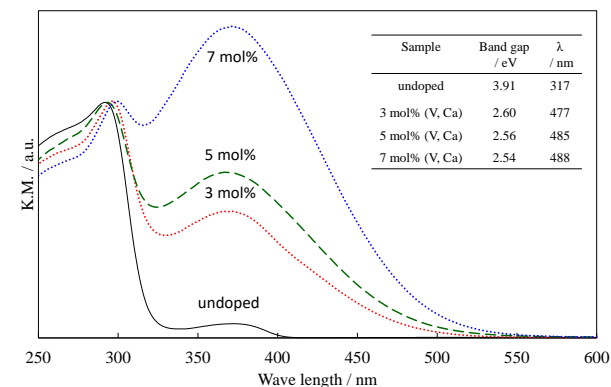
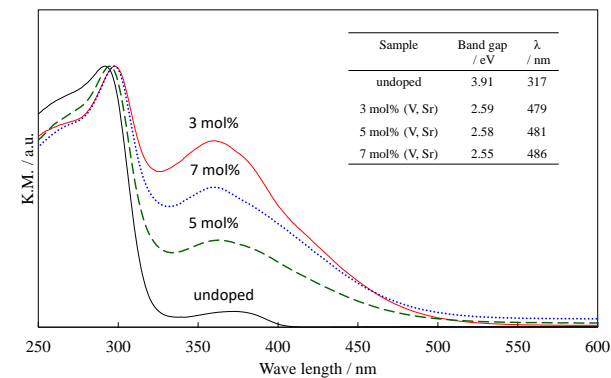
Fig. 5 (Sr, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターンFig. 6 (Ba, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関するXRDパターン

3.2 UV-vis 測定

さらに、合成した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の光学特性を確認するために、UV-vis 測定を実施した。Fig. 7 には、V単独添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の拡散反射スペクトルを示している。吸収端の立ち上がりから、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の光学的バンドギャップを見積もったところ、未添加、3, 5, 7 mol% V 添加は 3.91, 2.59, 2.57, 2.59 eV とそれぞれ見積もられた。未添加では、350 ~ 400 nm 付近でも吸収が見られるが、不純物 Y_2TiO_5 に起因するものと推定されたため、未添加の試料のバンドギャップは、3.91 eV とした。これに対して、V を添加すると、バンドギャップは大きく変化しないが、5 mol% 添加で吸収強度が最

Fig. 7 V 単独添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関する拡散反射スペクトル

大となり、V 添加により禁制帯中に新たな不純物準位が形成されることがわかった。Fig. 8 ~ Fig. 11 には、空气中 1000 °C, 12 時間熱処理をした共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関する拡散反射スペクトル (UV-vis 曲線) を示している。測定した試料は、V 添加、3, 5, 7 mol% の V とアルカリ土類元素 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を共添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ である。V 単独添加系, (Mg, V), (Ca, V), (Sr, V) 及び (Ba, V) 共添加系において 5 mol% 添加した試料と比較すると、それらの吸収スペクトルに立ち上がりは、各々 2.57, 2.57, 2.56, 2.58 eV であると見積もられた。

Fig. 8 (Mg, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の拡散反射スペクトルFig. 9 (Ca, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の拡散反射スペクトルFig. 10 (Sr, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の拡散反射スペクトル

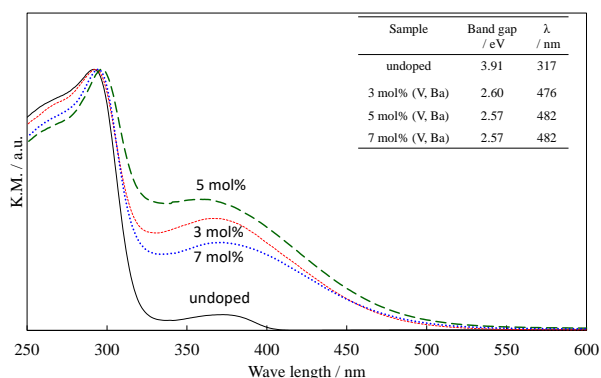


Fig. 11 (Ba, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の拡散反射スペクトル

これらの結果から、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のバンドギャップ中に形成される V 3d の不純物準位の位置は、添加系にあまり依存しないことが示唆される。中でも特に、(Ca, V) 共添加系では、7 mol% 添加した試料において吸収強度が最大になった。

3.3 色度座標評価

次に、各試料について得られた $L^*a^*b^*$ 表色系における b^* 値依存性を調べた。Fig. 12 には、共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における添加量と b^* 値との関係をまとめている。測定した試料は、V 添加、3, 5, 7 mol% の V とアルカリ土類元素 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) を共添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ である。Fig. 12 から、V とアルカリ土類金属を 3 mol% 共添加する場合、V 単独添加系と比較して b^* 値の向上が認められた。一方、5 mol% の共添加では、(Mg, V), (Sr, V) 及び (Ba, V) では b^* 値が減少した。しかしながら、V 単独及び (Ca, V) 共添加では、 b^* 値の向上が確認された。さらに 7 mol% の試料では、V 単独の b^* 値は減少するのに対し、(Ca, V) 添加では上昇した。

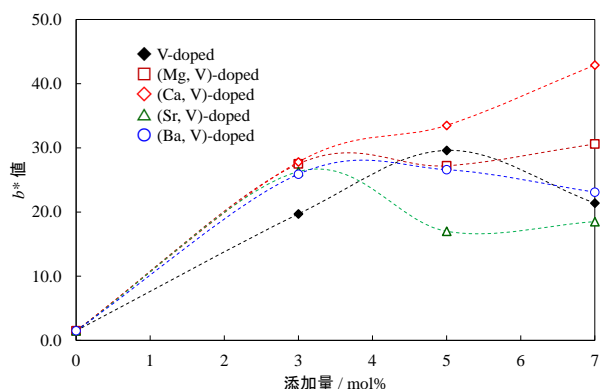


Fig. 12 (M, V) 共添加系 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関する b^* 値依存性 (M = Mg, Ca, Sr, Ba)

以上の結果から、アルカリ土類金属元素と V を共添加した $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では、 V^{5+} と Ca^{2+} を共に固溶させることで黄色度が向上することが確認できた。350 ~ 450 nm 付近の可視光吸収が b^* 値と密接に関係していることは示唆されたが、 Ca^{2+} の共添加の効果の解明までは至らなかった。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

1. XRD 測定より、焼成温度を高くし、処理時間を延長することにより $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の結晶性が向上することが確認された。(Ba, V) 共添加を除く各試料では、いずれも Y_2TiO_5 , TiO_2 , YVO_4 の不純物相が確認され、さらに (Sr, V) 及び (Ba, V) 共添加系では BaTiO_3 や SrTiO_3 の生成が確認された。
2. UV-vis 測定により、V 単独添加及びアルカリ土類と V 共添加系試料の光学的バンドギャップを見積もったところ、可視領域で吸収特性を示すことがわかった。
3. 色度座標評価から、5 mol% の共添加では、(Mg, V), (Sr, V) 及び (Ba, V) 共添加系では b^* 値が減少したが、V 単独系及び (Ca, V) 共添加では、 b^* 値の向上が確認された。7 mol% の試料では、V 単独系の b^* 値は減少するのに対し、(Ca, V) 共添加系では上昇した。

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] N. Pailhé, M. Gaudon, A. Demourgues, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1771-1777 (2009).
- [2] C.C.Ting, L.C.Chuang, C.H.Li, Y.S.Chlu, *Thin Solid Films*, **518**, 5704-5710 (2010).
- [3] S. Ishida, F. Ren, N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2644-48 (1993).
- [4] S. Matsushima, Y. Tanaka, J. Ishii, K. Obata, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **127**, 793-801 (2019).

(2021年11月 1日 受理)