

有害化学物質代替技術開発プロジェクト

評価用資料

平成27年 9月30日

経済産業省製造産業局化学物質管理課

国立大学法人大阪大学

目 次

1. 事業の目的・政策的位置付け.....	1
1－1 事業の目的.....	1
1－2 政策的位置付け.....	3
1－3 国の関与の必要性.....	7
2. 研究開発の目標.....	9
2－1 研究開発の目標.....	9
2－1－1 全体の目標設定.....	12
2－1－2 個別要素技術の目標設定.....	13
3. 成果、目標の達成度.....	14
3－1 成果.....	14
3－1－1 全体成果	
3－1－2 個別要素技術成果	
3－1－3 特許出願状況等	
3－2 目標の達成度.....	49
4. 事業化、波及効果.....	51
4－1 事業化の見通し.....	51
4－2 波及効果.....	52
5. 研究開発マネジメント・体制等.....	53
5－1 研究開発計画.....	53
5－2 研究開発実施者の実施体制・運営.....	55
5－3 資金配分.....	57
5－4 変化への対応.....	58
6. 費用対効果	
6－1 費用対効果.....	59

1. 事業の目的・政策的位置付け

1-1 事業目的

【標準的評価項目】

○事業目的は妥当か。

- ・ 事業の科学的・技術的意義(新規性・先進性・独創性・革新性・先導性等)
- ・ 社会的・経済的意義(実用性等)

世界中で数百万種類を超える化学物質が幅広い産業を支える基礎材料として使われている一方で、有害性が懸念される化学物質については人や環境への有害性がより少ない化学物質への代替化や利用が望まれている。

化学物質管理に係る国際的な対応を示すものとしては、1992年の国連環境開発会議（地球サミット）で採択された「アジェンダ21」がある。第19章「有害化学物質の環境上適正な管理」で、化学物質の管理に関する基本的な方向性とその課題を明らかにしている。

2002年に開催された「持続可能な開発に関する世界首脳会議(WSSD)」において、「ライフサイクルを考慮に入れた化学物質と有害廃棄物の健全な管理のためのアジェンダ21の約束を新たにするとともに、予防的取組方法に留意しつつ透明性のある科学的根拠に基づくリスク評価手順とリスク管理手順を用いて、化学物質が、人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用、生産されることを2020年までに達成する」との、首脳レベルでの化学物質管理に関する国際合意（WSSD 目標）がなされている。具体的に示された行動の一つに、「水銀とその化合物に関する UNEP のグローバル・アセスメントなどの関係する研究をレビューすること等を通じて、人の健康と環境に害を及ぼす重金属によるリスクの軽減を促進すること。」とあり、重金属によるリスクの軽減が求められている。

2006年2月に開催された第1回国際化学物質管理会議（ICCM）において、WSSD 目標を具体化するために、「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ」（Strategic Approach to International Chemicals Management ; SAICM）が策定された。SAICM は、科学的なリスク評価に基づくリスク削減、予防的アプローチ、有害化学物質に関する情報の収集と提供、各国における化学物質管理体制の整備、途上国に対する技術協力の推進等の分野での戦略と行動計画を定めている。SAICM は ICCM において3年ごとに進捗状況をレビューすることとされている。2009年5月に開催された第2回 ICCM において、SAICM の新規課題として「塗料中の鉛の廃絶」が提案され、2012年9月に開催された第3回 ICCM において、塗料中鉛の廃絶を目指した取組を進めることが決定された。

EU においては、2003 年に電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令（RoHS 指令）が公布され、2006 年から鉛、水銀、カドミウム、及び六価クロムを含む電気電子機器の上市を禁止した。また、使用済み車両が環境に与える負荷を低減するための ELV 指令では、2003 年から鉛、水銀、カドミウム及び六価クロムを含む自動車部品や材料の上市を禁止した。また、REACH では、カドミウム、水銀、六価クロム、ニッケル等を含有する製品の上市が制限されており、2012 年には鉛含有製品の上市制限が導入された。米国においては、一部の州法に「容器包装の重金属規制」があるなど、重金属に関する規制が強化されつつある。

国内では、1999 年に化管法（特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律）が制定され、有害な化学物質における事業者の自主管理を促すために、事業所が排出量等を把握して国に届け出る制度や製品中の有害物質を SDS（安全性データシート）に記載して相手に情報提供する制度が始まった。この有害物質には、鉛、水銀、カドミウム六価クロム等の重金属が含まれている。

このように、SAICM 等を受け、各国で重金属の使用に係る規制等が急速に強化されつつあるが、未だ代替品がないものがあり、重金属は一部の用途で使いが続いている。例えば、セラミックス（タイル、食器など）やプラスチック用途に用いられるカドミウム、鉛等を含む有色無機顔料は、耐光性・耐熱性・彩色・視認性、コスト等の課題から他の顔料で代替することができず使用が継続されているものがある。

本事業は、環境を経由した人の健康等への悪影響が懸念される化学物質のうち、特に代替が困難であるものであって規制強化が見込まれる重金属を含有する顔料について、代替物質（有害化学物質に替わる化学物質及び当該代替に伴う改良プロセス、改良製品等）を開発し、これによって、当該物質による環境リスクを低減するだけでなく、厳格化する化学物質規制により必要不可欠な物質が使用できなくなる企業経営上のリスクを低減し、さらに、諸外国に先駆けて代替化を行うことにより、我が国産業界の国際競争力強化に資することを目的とする。

1-2 政策的位置付け

【標準的評価項目】

○政策的位置付けは明確か。

・事業の政策的意義（上位の施策との関連付け等）

経済産業省では、革新的技術の研究開発を通じて、わが国産業の国際競争力の強化と、わが国を巡る経済・社会的課題の解決を実現すべく、研究開発政策を戦略的に実施するためのイノベーションプログラムと技術戦略マップを策定している。

（１）イノベーションプログラム基本計画

経済産業省が実施している 200 以上の研究開発事業は、2008 年 4 月に 7 つの政策目標の下にまとめられ、市場化に必要な関連施策（規制改革、標準化等）と一体となった施策パッケージである「イノベーションプログラム」として推進されている（2010 年 4 月改定）。

本事業は、7 つに体系化されたイノベーションプログラムのうちの 1 つである「環境安心イノベーションプログラム」の一環として実施するものである。当該プログラムにおいて「化学物質総合評価管理」の達成目標は、以下のとおり記述されている。

2002 年に開催された WSSD（持続可能な開発に関する世界首脳会議）において「化学物質が、人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用、生産されることを 2020 年までに達成することを目指す」という国際合意がなされていること等を踏まえ、化学物質のリスクの総合的な評価を行いつつ、リスクを評価・管理するための技術体系を構築する。そのために、化学物質のリスクに係る国民の理解増進のための基盤、事業者が自らリスクを判断する手段及び国が規制等の施策を講ずる際の手段として、化学物質のライフサイクルにわたるリスクの総合的な評価管理を行うための手法を確立するとともに、リスクの削減に資するプロセス、手法の開発、さらには知的基盤を整備する。

本事業は、上記達成目標の「リスクの削減に資するプロセス、手法の開発」に該当し、研究開発内容一覧において「有害化学物質代替技術開発」として位置付けられている。

有害化学物質代替技術開発

有害性が懸念される代替が困難な化学物質について、転換が円滑・迅速になされるよう代替物質の開発等を行う。

（２）技術戦略マップ

経済産業省は、産業技術政策の研究開発マネジメント・ツール整備、産学官における知の共有と総合力の結集及び国民理解の増進を実現するために技術戦略マップを策定している。

技術戦略マップ 2010 の化学物質総合評価管理分野では、WSSD 目標達成のため、リスク評価・管理及びリスク削減に用いられる技術の研究開発に取り組んでいくとしており、そのための技術体系を構築し、技術課題を整理している。

本事業は、化学物質リスク削減技術開発の重要技術として位置付けられている（図 1－1）。

(3) 第4期科学技術基本計画（平成23年8月19日閣議決定）

平成23年度から5カ年を計画期間とする第4期科学技術基本計画が平成23年8月19日に閣議決定された。第4期科学技術基本計画は、国として取り組むべき重要課題を設定し、その達成に向けて重点的に推進すべき研究開発をはじめとする関連施策の基本的方向性を提示している。重要課題の1つとして、産業競争力の強化を設定しており、我が国におけるものづくりを更に強化しつつ、新たな産業基盤の創出に向けて、多くの産業に共通する波及効果の高い基盤的な領域において、世界最高水準の研究開発を推進し、産業競争力の一層の強化を図っていく必要があるとしている。このため、国として、大学や公的研究機関、産業界との連携、協力の下、研究開発等の関連施策を重点的に推進するとしている。本プロジェクトはこれに対応する研究開発である。

1-3 国の関与の必要性

【標準的評価項目】

○国の事業として妥当であるか、国の関与が必要とされる事業か。

- ・国民や社会のニーズに合っているか。
- ・官民の役割分担は適切か。

本事業は、平成 22 年度政府予算で独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が実施した「有害化学物質代替等技術開発」の公募において採択された事業である。

平成 21 年 5 月、残留性有機汚染物質の廃絶を目指すストックホルム条約に産業界で多用されてきたペルフルオロ（オクタノー 1-スルホン酸）等が追加されたこと、同じく平成 21 年 5 月に公布された改正化学物質審査規制法についての衆議院、参議院における審議の際に『「エッセンシャルユース」として認められた化学物質については、（中略）事業者に対し代替化及び低減化に向けた取組を促すこと。』との決議が付されたこと等を背景に、中小企業に代替化を促すために必要な技術開発として「有害化学物質代替等技術開発」の公募が行われた。必要不可欠な用途であっても、1) 代替化には高度な研究開発力が必要であること、2) 基礎研究から製品化までには多額の費用が必要であること、3) 製造・輸入量が少ない場合が多く、研究開発投資に見合うものが見込めないことから、中小企業にとって代替化への対応は困難な状況にあるためである。

WSSD で合意された国際目標の達成に向けた SAICM の新規課題として塗料中の鉛の廃絶が提案され、EU において RoHS が発効するなど、世界的に重金属に関する規制が強化されつつある。規制の内容によっては重金属を含む物質を使用することが困難となるが、重金属を含む有色無機顔料を使用する企業はほとんどが中小企業であり、代替化への対応は困難である。

そこで、大学等有する材料開発の基盤技術を活用し、重金属フリーの代替物質を主要メーカーと連携し産官学にて開発・代替を行う。本事業は化学物質の適正管理を推進するのみならず、安全な我が国製品の輸出を促進し海外市場の獲得・拡大、国際競争力の強化に資する。

化学物質の規制において、化学物質審査規制法は厚生労働省・経済産業省・環境省が所掌し、化学物質排出把握管理促進法は経済産業省・環境省が所掌し、それぞれ所掌している省で連携して運用している。他方、化学物質の規制と人や環境への有害性がより少ない化学物質の研究開発等のイノベーションの促進を表裏一体として捉えていくことは重要な政策課題の一つである。イノベーシ

ヨンの観点から当省が、有害化学物質の代替技術開発の安全性を確保しつつ基礎的研究を推進することは重要な施策であり、基礎的研究を大学で行い、研究成果を民間が活用し製品使用時の評価や量産化に向けた実用化を担い、大学と企業が密接な連携の下で研究開発を実施する。

2. 研究開発目標

2-1 研究開発目標

【標準的評価項目】

○研究開発等の目標は適切かつ妥当か。

- ・ 目的達成のために具体的かつ明確な研究開発等の目標及び目標水準を設定しているか。特に、中間評価の場合、中間評価時点で、達成すべき水準(基準値)が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

最終年度（平成26年度）末までに、ストックホルム条約等の国際的規制でエッセンシャルユースに限定して使用が許容されている化学物質又は今後規制対象となる可能性がある化学物質3物質程度について、代替物質を開発し、実用性を検証することを目標とする。

今後国際的な規制対象となることが想定される化学物質（EU、米国等で規制対象候補物質として議論されているもの、国際条約締約国会合で議論の俎上に載っているもの等）あるいは、規制対象となっているが、執行が猶予されているもの等であって、突然使用が禁止されると産業が止まってしまうような影響の大きい化学物質について、有用な出口を指し示すことで、円滑な規制の執行を確保する。

具体的には、化管法で指定されている物質や RoHS 等で規制対象物質となっているカドミウム、クロム、鉛等を含有する無機顔料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、塗料等の着色用剤として幅広く利用されているが、これらに代表される有害化学物質を含まない無機顔料の開発、並びに環境への負荷を可能な限り低減する合成方法等の開発を目的とする。

ここで、本事業における有害化学物質としては、放射性元素に加え、毒性を有する金属として水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、さらにはベリリウム、ヒ素、タリウム、テルルに、好ましくない元素としてニッケル、コバルトを加えたものとする。本事業（テーマ：人体・環境に優しい3原色無機顔料の開発）においては、このうちカドミウム、鉛、六価クロム、コバルトについての代替を研究する。

最終成果目標として、有害金属を含む顔料の使用を低減し、食器、玩具、塗料など身の回り生活用品を安全かつ安心して利用することを可能にすること、及び我が国が世界に先駆けて代替化学物質を開発し、有害化学物質を含まず、かつ従来顔料と比較して同等以上の性質を有し、ヒトに対する安全性が確保された無機顔料へ3物質程度代替を行うことを目指す。

＜中間・技術成果目標（平成 24 年度末）＞

- ・クロム、鉛等の有害化学物質を含まない無機顔料（黄色）の合成（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で b^* 値が +70 以上）
- ・カドミウム等の有害化学物質を含まない無機顔料（赤色）の合成（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で a^* 値が +25 以上）
- ・コバルト等の化学物質を含まない無機顔料（青色）の合成（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で b^* 値が -35 以下）

＜最終・技術成果目標（平成 26 年度末）＞

- ・クロム、鉛等の有害化学物質を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で b^* 値が +90 以上であり、 L^*C^*h 表現系における C^* 値が 90 以上、かつ、着色力が、現時点における有鉛の酸化物系黄色顔料である、黄鉛 (PbCrO_4) と同等以上) を有し、ヒトに対する安全性が確保された無機顔料（黄色）の合成
- ・カドミウム等の有害化学物質を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で a^* 値が +25 以上であり、 L^*C^*h 表現系における C^* 値が 55 以上、かつ、着色力が、現時点におけるカドミウム系赤色顔料である、カドミウムレッド (CdS) と同等以上) を有し、ヒトに対する安全性が確保された無機顔料（赤色）の合成
- ・コバルト等の有害性が懸念される化学物質を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質（無機顔料の性質のうち JIS に基づく $L^*a^*b^*$ 表現系で b^* 値が -35 以下であり、 L^*C^*h 表現系における C^* 値が 40 以上、かつ着色力が、現時点における酸化物系青色顔料である、コバルトブルー ($\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) と同等以上) を有し、ヒトに対する安全性が確保された無機顔料（青色）の合成

※参考

- ・RoHS 指令：電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令
- ・ $L^*a^*b^*$ 表現系：物体の色を表わすのに、現在あらゆる分野で最もポピュラーに使用されている表色系。1976 年に国際照明委員会(CIE)で規格化され、日本でも JIS(JISZ8729)において採用されている。 $L^*a^*b^*$ 表色系では、明度を L^* 、色相と彩度を示す色度を a^* 、 b^* で表す。 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向、そして $+b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を表しており、絶対値（数値から $\pm$ の符号を取り除いた値）が大きくなるほど色鮮やかになる。
- ・ L^*C^*h 表現系： $L^*a^*b^*$ 表現系をベースに考え出された表色系であり、明度を L^* 、彩度と色相角度をそれぞれ C^* 、 h で表す。 C^* の値が大きいと鮮やかさが増し、小さいとくすんだ色になる。 h は $+a^*$ 方向の軸を 0° として、ここから

反時計方向の色相に対して移動した角度であり、色の位置がわかる。

- ・着色力は、JISK5101-3-3 により評価した。この規格は、可視スペクトル領域において、ドライヤを使用しないアルキド樹脂に分散した二つの類似の有色顔料の着色力を、光度計法によって比較する方法である。

2-1-1 全体の目標設定

表 2-1 全体の目標

目標・指標	設定理由・根拠等
有害化学物質について、代替物質を開発し、スケールアップ時の課題抽出と解決策の検討や、代替に伴って改良するプロセス、製品等の課題の抽出と解決策の検討等を実施し、実用性を検証する。 Pow測定試験又は濃縮度試験の試験成績が高濃縮性と判断されない。 化管法の対象物質見直しにおける「有害性の判断基準」を満たさない。 細菌を用いる復帰突然変異試験及びほ乳類培養細胞を用いる染色体異常試験の試験成績がいずれも陰性と判断される。	化学物質の環境を経由した人の健康等への悪影響を回避するため、有害化学物質の代替物質を開発する必要がある。

2-1-2 個別要素技術の目標設定

表 2-2 個別要素技術の目標

要素技術	目標・指標	設定理由・根拠等
新規無機顔料の創成	黄色：$L^*a^*b^*$表現系における b^*値が+90 以上 L^*C^*h 表現系における C^*値が 90 以上 着色力が黄鉛と同等以上 赤色：$L^*a^*b^*$表現系における a^*値が+25 以上 L^*C^*h 表現系における C^*値が 55 以上 着色力がカドミウムレッドと同等以上 青色：$L^*a^*b^*$表現系における b^*値が-35 以下 L^*C^*h 表現系における C^*値が 40 以上 着色力がコバルトブルーと同等以上	クロム、鉛等の有害化学物質を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質 カドミウム等を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質 コバルト等を含まず、かつ既存顔料と比較して同等以上の性質
実用性の検証	スケールアップ時の課題抽出と解決策の検討や、代替に伴って改良するプロセス、製品等の課題の抽出と解決策の検討	スケールアップ、製品化の際に必須
生体安全性の評価	高蓄積性ではない 有害ではない 復帰突然変異原性試験等陰性	開発顔料が経口的に人体に取込まれる可能性が考えられるため

* 着色力の指標については、中間評価及びその後の推進委員会の指摘を受けて、事業の途中で追加した。

3. 成果、目標の達成度

3-1 成果

【標準的評価項目】

○成果は妥当か。

- ・得られた成果は何か。
- ・設定された目標以外に得られた成果はあるか。
- ・共通指標である、論文の発表、特許の出願、国際標準の形成、プロトタイプの作製等があったか。

3-1-1 全体成果

黄色顔料については、 BiVO_4 系複合酸化物を母体とする優環境型顔料において、世界で初めて $L^*a^*b^*$ 表色系における黄色度 (b^*) が +90 を越える新しい顔料を開発した。

赤色顔料については、 Bi_2O_3 系複合酸化物を母体とする優環境型顔料において、現時点における優環境型の赤色顔料であるベンガラ (Fe_2O_3) の赤色度をを超える新しい顔料を開発した。また、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を母体とする優環境型顔料により、さらに赤色度を向上させることができた。

青色顔料については、アモルファス WOP_2O_7 を母体とする優環境型顔料において、市販の紺青の青色度を凌ぐ新しい顔料を開発した。また、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を母体とする優環境型顔料により、さらに青色度を向上させることができた。また、青色の派生色である緑色無機顔料について、 Y_2BaCuO_5 を母体とする優環境型顔料において、市販のクロムグリーンやコバルトグリーンの緑色度をを超える新しい顔料を開発した。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物を母体とする優環境型黄色顔料について、有田焼の黄色上絵具（有鉛）への応用を評価したところ、伝統色の一つである有鉛の「中黄」の色合いを無鉛で忠実に再現できることがわかった。

Y_2BaCuO_5 及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料についても、有田焼の上絵用顔料としての評価を行った。その結果、上絵の透明性及び発色の均質性ともに良好であった。さらに、上絵具製造業者に発色試験片を直接見てもらい、専門家の見地から評価してもらったところ、見た目の色合いは非常に鮮やかであり、従来の伝統的な有田上絵には無い色で透明感もあることから、新しい有田の色として期待できるという評価を受けた。

また、実用化に向けて企業と連携し、開発顔料のセラミックス用途での実用性評価を行った。下絵としての使用は色が褪せてしまい困難であるが、上絵であれば赤色を除き顔料の色を保っていた。従って、緑、青、黄色については、

釉薬上での 800°C 耐熱性があることが認められた。

開発顔料の実用化に向け、協力企業に $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料 ($b^* = +68.9$) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料 ($b^* = +91.6$)、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}$ 黄色顔料 ($b^* = +93.5$)、 Y_2BaCuO_5 緑色顔料 ($a^* = -46.7$)、及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料 ($a^* = -48.6$) のサンプル品を提供し、実用性について検討を行った結果、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料、及び Y_2BaCuO_5 緑色顔料について事業化を行うことになり、また、工業化を視野にした量産製法として、液相反応法を採り入れる方針で現在検証を開始している。

本委託事業にて開発された優環境型の新規な黄、赤、青色顔料に関し、市販有害顔料を参照試料として、相対着色力 K_r を求めたところ、市販顔料よりも低い結果となった。ただし、着色力が低いことによりプラスチック等の着色時に顔料の添加量が多くなるというデメリットはあるものの、着色力の弱さを利用する絵具等として使用する場合にはあまり影響がない。

$\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料について粉末 X 線回折測定を行い、その結果をリートベルト法により結晶構造を精密解析した結果、立方晶螢石型構造の固溶体を単相で得ることが強い黄色を呈する必須条件であることが明らかとなった。また、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を母体とする新規赤色顔料について、X 線吸収微細構造、並びに X 線光電子分光測定によって金属イオンの酸化状態を解析した結果、開発顔料には Bi^{5+} が含まれていることが明らかとなり、これが赤色の発色に重要な役割を担っていることが明らかになった。さらに、 Zr^{4+} イオンの固溶によって酸化物イオン欠陥量が減少し、赤色光の反射率が増大すること、及び、 Al^{3+} イオンの固溶によって結晶格子が収縮し、 V_{3d} 軌道の分裂幅が広がることでバンドギャップエネルギーが減少することがわかった。そして、これら両方の効果を複合化させることによって試料の赤色度 ($+a^*$ 値) は増大し、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ において最大の赤色度 ($a^* = +41.9$) が得られることがわかった。また、 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 青色顔料について、粉末 X 線回折及び X 線光電子分光測定を行い、結晶構造を精密解析した結果、青色の発色には Eu^{2+} の存在が必須であることがわかった。

さらに、開発顔料の生体安全性評価を行った。各顔料の復帰突然変異原性は陰性であった。開発顔料を実験動物に経口摂取させ、肝臓、腎臓及び脾臓への分布と病理学的な変化を検討した。摂取量、摂取期間、摂取中止後の濃度低下を検討したところ、含有元素は低濃度ながらこれらの臓器に検出された。Bi は肝臓、腎臓、V、Ba は肝臓、腎臓、脾臓、精巣に検出されたが、蓄積性は低く、摂取を中止すると臓器濃度は低下した。腎臓及び脾臓に病理学的な変化は認められなかった。

表 3-1-1 開発した黄色顔料及び性能

番号	試料	$L^*a^*b^*$ 表現系	L^*C^*h 表現系 (C^* 値)	着色力 (Kr)	実用性の証	生体安全性 試験実施
バナジン酸 ビスマス (BiVO_4)を母 体とした黄 色顔料	Y-1	$\text{Bi}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.990}$	$b^*=+85.7$	85.7	○	○
	Y-2	$\text{Bi}_{0.93}\text{Ca}_{0.05}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.965}$	+89.8	89.9		
	Y-3	$\text{Bi}_{0.91}\text{Ca}_{0.07}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.955}$	+90.1	90.2		
	Y-4	$\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}$	+91.6	91.7		
	Y-5	$\text{Bi}_{0.88}\text{Ca}_{0.10}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.940}$	+83.7	83.7		
	Y-6	$\text{Bi}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{VO}_{3.960}$	+88.7	88.8	39%※1	
	Y-7	$\text{Bi}_{0.91}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.01}\text{VO}_{3.955}$	+90.6	90.6		
	Y-8	$\text{Bi}_{0.88}\text{Ca}_{0.09}\text{Zn}_{0.03}\text{VO}_{3.940}$	+91.4	91.6		
	Y-9	$\text{Bi}_{0.86}\text{Ca}_{0.09}\text{Zn}_{0.05}\text{VO}_{3.930}$	+90.0	90.2		
	Y-10	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.01}\text{VO}_{3.950}$	+92.4	92.7		
	Y-11	$\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}$	+93.5	93.8		
	Y-12	$\text{Bi}_{0.83}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.07}\text{VO}_{3.950}$	+91.0	91.4		
	Y-13	$\text{Bi}_{0.80}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.10}\text{VO}_{3.950}$	+89.2	90.1		
セリアージル コニア ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) を母体とした 黄色顔料	Y-14	$\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	$b^*=+68.9$	—	○	○
	Y-14'	$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$	—	—		
	Y-14'	$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.36}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	—	—		
市販黄色 顔料	—	黄鉛(PbCrO_4)	$b^*=+1.12$	96.5		
	—	バナジン酸ビスマス 1 (BiVO_4)	+80.3	80.5		
	—	バナジン酸ビスマス 2 (BiVO_4)	+81.5	83.2		

※1：市販黄色顔料である黄鉛と比較して求めた値。

表 3-1-2 開発した赤色顔料及び性能

番号	試料	$L^*a^*b^*$ 表現系	L^*C^*h 表現系 (C^* 値)	着色力 (Kr)	実用性の検証	生体安全性 試験実施
—	$(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ (既存顔料)	$a^*=+15.5$	56.3			
酸化ビスマ ス (Bi_2O_3) を母体とす る赤色顔料	R-1 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.29})_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{O}_3$	+28.4	53.0		○	○
	R-2 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_2\text{O}_3$	+29.9	51.5			
	R-3 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$	+30.9	49.4			
	R-4 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.29})_{0.74}\text{Fe}_{0.26})_2\text{O}_3$	+30.0	48.5			
	R-5 $((\text{Bi}_{0.70}\text{Er}_{0.19}\text{Y}_{0.11})_{0.79}\text{Fe}_{0.21})_2\text{O}_3$	+31.9	52.7		○	
	R-6 $((\text{Bi}_{0.69}\text{Er}_{0.09}\text{Y}_{0.22})_{0.79}\text{Fe}_{0.21})_2\text{O}_3$	+32.4	55.7			
	R-7 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.04}\text{Y}_{0.25})_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_2\text{O}_3$	+33.1	54.3			
	R-8 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Y}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$	+32.5	54.9			
バナジン酸 ビスマス ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) を母体とす る赤色顔料	R-9 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}^{※1}$	$a^*=+37.1$	52.1		○	○
	R-10 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$	+40.5	57.7			
	R-11 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$	+41.6	56.3			
	R-13 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$	+41.9	53.9	33% ^{※2}		
市販赤色 顔料	— ペンガラ(Fe_2O_3)	+28.9	38.4			
	— カドミウムレッド ($\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$)	+63.7	84.7			
	— パーミリオン (HgS)	+56.5	69.5			

※1：既存の化学物質であるが、顔料用途としての評価は本事業で実施。

※2：市販赤色顔料であるカドミウムレッドと比較して求めた値。

表 3-1-3 開発した青色顔料及び性能

	番号	試料	$L^*a^*b^*$ 表現系	L^*C^*h 表現系 (C^* 値)	着色力 (Kr)	実用性の検証	生体安全性 試験実施
アモルファスオキシリン酸タンゲステン (WOP_2O_7) を母体とする青色顔料	—	WOP_2O_7 (既存顔料)	$b^*=-7.70$	8.5			
	B-1	$(W_{0.85}Eu_{0.15})OP_2O_{7-\delta}$	-21.2	22.7		}	○
	B-2	$(W_{0.80}Eu_{0.20})OP_2O_{7-\delta}$	-22.8	24.5			
	B-3	$(W_{0.78}Eu_{0.22})OP_2O_{7-\delta}$	-23.5	25.7			
	B-4	$(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$	-25.2	27.3			
	B-5	$(W_{0.74}Eu_{0.26})OP_2O_{7-\delta}$	-23.8	25.8			
	B-6	$(W_{0.71}Eu_{0.29})OP_2O_{7-\delta}$	-21.7	23.2			
カルシウムスカンジウムケイ酸塩 ($Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$) を母体とする青色顔料	—	$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ (既存顔料)	$b^*=+0.19$	1.6		}	○
	B-7	$(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_3Sc_2Si_3O_{12+\delta}$	-14.0	17.9			
	B-8	$(Ca_{0.97}Eu_{0.03})_3Sc_2Si_3O_{12+\delta}$	-22.7	28.3			
	B-9	$(Ca_{0.94}Eu_{0.06})_3Sc_2Si_3O_{12+\delta}$	-30.1	37.8			
	B-10	$(Ca_{0.90}Eu_{0.10})_3Sc_2Si_3O_{12+\delta}$	-25.6	31.9			
	B-11	$(Ca_{0.94}Eu_{0.06})_3Sc_2Si_3O_{12+\delta}$	-36.3	45.7	57%※2		○
市販青色顔料	—	紺青($Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3$)	$b^*=-15.6$	20.1			
	—	コバルトブルー($CoAl_2O_4$)	-64.2	71.9			
希土類－バリウム－銅複合酸化物 (Y_2BaCuO_5) を母体とする緑色無機顔料	G-1	Y_2BaCuO_5 ※1	$a^*=-46.7$	52.4		○	
	G-2	$(Y_{0.95}Lu_{0.05})_2BaCuO_5$	-47.2	53.2			
	G-3	$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$	-48.6	54.6		○	○
	G-4	$(Y_{0.8}Lu_{0.2})_2BaCuO_5$	-46.9	52.5			
	G-5	$(Y_{0.7}Lu_{0.3})_2BaCuO_5$	-44.5	50.0			
市販緑色顔料	—	クロムグリーン(Cr_2O_3)	$a^*=-18.2$	26.0			
	—	コバルトグリーン($Zn_{0.97}Co_{0.03}O$)	-25.3	25.8			

※1：既存の化学物質であるが、顔料用途としての評価は本事業で実施。

※2：市販青色顔料であるコバルトブルーと比較して求めた値。

3-1-2 個別要素技術成果

(1) 新規無機顔料の創成

(1) -① バナジン酸ビスマスをも母体とする新規の環境調和型黄色顔料

黄色無機顔料はプラスチックの色味の調整や、道路のセンターラインなどのトラフィック用顔料として用いられるため、特に需要が大きいことで知られている。しかしながら、現在、工業的規模で用いられている黄色無機顔料である黄鉛(PbCrO_4)、カドミウムイエロー(CdS)、ニッケルチタンイエロー($\text{TiO}_2\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_3$)などには、有害な元素(Pb , Cr , Cd , Ni 及び Sb)が含まれており、これらの顔料を使用することによる有害元素の環境中への流出や、人体への悪影響が懸念されている。そのため、構成元素として有害な元素を含まない無害な代替顔料の開発が求められている。

環境調和型の黄色顔料としては、これまでにプラセオジム黄が実用化されているが、黄色の着色力が弱く、明るさの不足するところでは黄色と認識されづらいことが問題となっている。これまでに有害な元素を一切含まない無害な新規黄色無機顔料として、 Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道の混成軌道を形成させることでバンドギャップエネルギーを収縮させた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物^{1, 2)}や $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物³⁾、及び $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物黄色顔料を開発し、既存の環境調和型顔料を上回る黄色度を実現してきた。

構成元素として有害な元素を含まない無害な黄色顔料としては、上記のプラセオジム黄のほかに、バナジン酸ビスマス(BiVO_4)も開発されている。 BiVO_4 は、正方晶、単斜晶及び斜方晶の三つの結晶構造をとることが知られており、これらの中で、単斜晶の BiVO_4 が最も熱安定性に優れているうえ、鮮やかな黄色を呈する。単斜晶の BiVO_4 は、 Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道の混成軌道からなる価電子帯と、 V_{3d} 軌道からなる伝導帯の間で起こる電荷移動の吸収によって黄色に呈色する⁴⁾。 $\text{Bi}_{6s}\text{-V}_{3d}$ 間のバンドギャップは、価電子帯をなす Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道の混成の割合に依存するため、格子内に他の元素を導入し、格子サイズを変化させ、 Bi-O 結合距離を変えることにより、色の調節が可能であると考えられる。そこで本委託事業では、 BiVO_4 に Bi^{3+} よりもイオン半径の小さいイオンを固溶させ、格子を収縮させれば、 Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道の混成効果が大きくなり、 $\text{Bi}_{6s}\text{-V}_{3d}$ 軌道間のバンドギャップエネルギーが低減し、黄色度の向上が期待できると考え、この考えに基づき新しい環境調和型黄色顔料の開発を行った(図 3-1)。

BiVO_4 に固溶させるイオンとして、 Bi^{3+} (0.117 nm^5) よりイオン半径が小さい Ca^{2+} (0.112 nm^5) 及び Zn^{2+} (0.090 nm^5) を選択し、組成の最適化を行った。表 3-2 に各試料の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標を示す。 Ca^{2+} と Zn^{2+} を同時に固溶させることにより、試料の黄色度 (b^* 値) が向上し、合成した試料の中で、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}$ が最大の黄色度 (b^* 値 = +91.6) を示した⁶⁾。

さらなる黄色度 (b^* 値) の向上を目指し、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}$ の Bi^{3+} (0.117

nm⁵⁾) サイトをよりイオン半径の小さい La³⁺ (0.116 nm⁵⁾) で部分置換し、格子をさらに収縮させた Bi_{0.90-z}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_zVO_{3.95} を合成し、その色彩の評価を行った。La を追加導入する元素として選択した理由は、我々の以前の研究により、

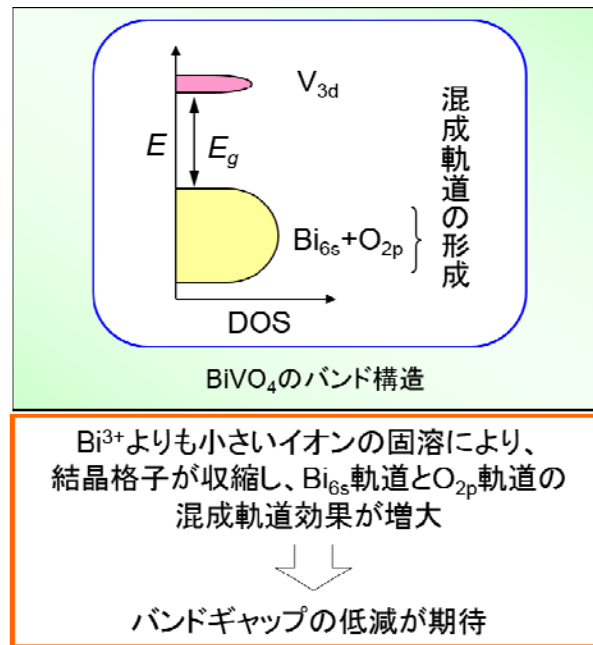


図 3-1 バナジン酸ビスマスをも母体とする新規黄色顔料の設計指針

表 3-2 各試料の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Bi _{0.98} Zn _{0.02} VO _{3.990}	85.4	-2.34	+85.7	85.7	88.4
Bi _{0.93} Ca _{0.05} Zn _{0.02} VO _{3.965}	86.6	-3.34	+89.8	89.9	87.9
Bi _{0.91} Ca _{0.07} Zn _{0.02} VO _{3.955}	87.3	-5.07	+90.1	90.2	86.8
Bi _{0.90} Ca _{0.08} Zn _{0.02} VO _{3.950}	87.7	-4.36	+91.6	91.7	87.3
Bi _{0.88} Ca _{0.10} Zn _{0.02} VO _{3.940}	81.3	+1.83	+83.7	83.7	88.7
Bi _{0.92} Ca _{0.08} VO _{3.960}	87.1	-4.46	+88.7	88.8	87.1
Bi _{0.91} Ca _{0.08} Zn _{0.01} VO _{3.955}	85.8	-2.28	+90.6	90.6	88.6
Bi _{0.90} Ca _{0.08} Zn _{0.02} VO _{3.950}	87.7	-4.36	+91.6	91.7	87.3
Bi _{0.88} Ca _{0.09} Zn _{0.03} VO _{3.940}	89.0	-6.19	+91.4	91.6	86.1
Bi _{0.86} Ca _{0.09} Zn _{0.05} VO _{3.930}	88.8	-5.68	+90.0	90.2	86.4
黄鉛	89.9	+1.12	+96.5	96.5	89.3
バナジン酸ビスマス 1	93.3	-15.7	+80.3	80.5	78.9
バナジン酸ビスマス 2	92.8	-16.6	+81.5	83.2	78.5

BiVO₄ に La を固溶させ、組成を最適化すると、市販のパナジン酸ビスマス系黄色顔料を超える黄色度を示すことが明らかになっていたのである⁷⁾。事実、表 3-2 に示すように La の固溶により黄色度はさらに向上し、中でも Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950} が最大の黄色度 (b^* 値 = +93.5) を示すことがわかった。本事業で開発した Bi_{0.90}Ca_{0.08}Zn_{0.02}VO_{3.950} 顔料 (b^* 値 = +91.6)、及び Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950} (b^* 値 = +93.5) の黄色度は、有害顔料である黄鉛の黄色度 (b^* 値 = +96.5) には及ばないものの、環境調和型顔料で b^* 値が+90 を越える黄色顔料を世界で初めて実現した⁸⁾。

表 3-3 Bi_{0.90}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_zVO_{3.950} の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Bi _{0.90} Ca _{0.08} Zn _{0.02} VO _{3.950}	87.7	-4.36	+91.6	91.7	87.3
Bi _{0.89} Ca _{0.08} Zn _{0.02} La _{0.01} VO _{3.950}	89.2	-7.27	+92.4	92.7	85.5
Bi _{0.85} Ca _{0.08} Zn _{0.02} La _{0.05} VO _{3.950}	89.0	-6.82	+93.5	93.8	85.8
Bi _{0.83} Ca _{0.08} Zn _{0.02} La _{0.07} VO _{3.950}	90.1	-8.80	+91.0	91.4	84.5
Bi _{0.80} Ca _{0.08} Zn _{0.02} La _{0.10} VO _{3.950}	92.0	-12.7	+89.2	90.1	81.9

図 3-2 は、Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950} 顔料及び Bi_{0.90}Ca_{0.08}Zn_{0.02}VO_{3.950} 顔料の色彩を、市販のパナジン酸ビスマス顔料、並びに有害な黄鉛と比較したものである。開発顔料は鮮やかな黄色を実現していることが分かる。

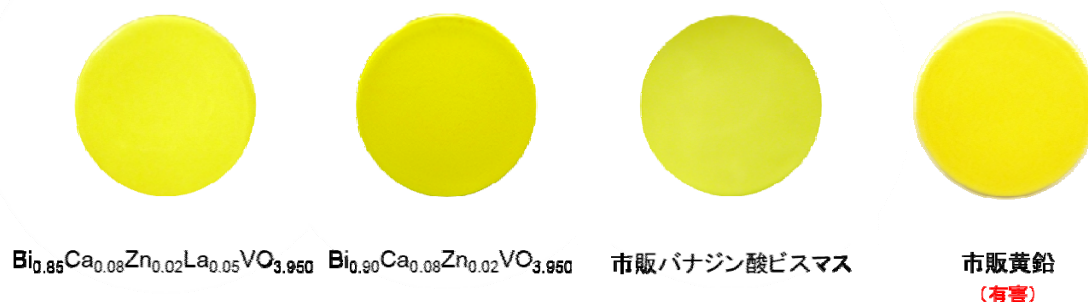


図 3-2 Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950}、Bi_{0.90}Ca_{0.08}Zn_{0.02}VO_{3.950}、市販パナジン酸ビスマス、及び市販黄鉛の写真

(1) ②-1 酸化ビスマス之母体とする新規の環境調和型赤色顔料

赤は警戒色であるため、赤色無機顔料は道路標識などのトラフィック用顔料として用いられており、需要が多い材料である。現在、工業的規模で多く使用されている赤色無機顔料としては、カドミウムレッド (CdS・CdSe) やベンガラ (Fe₂O₃) が知られている。しかしながら、前者は、構成元素として Cd や Se という環境や人体に対して有害な元素を含んでいること、一方後者はその赤色度 (a^* 値) が小さいことがそれぞれ問題となっているため、高い赤色度を有す

る新たな環境調和型の赤色無機顔料の開発が必要とされている。

本委託事業では、より高い赤色度 ($L^*a^*b^*$ 表現系における $+a^*$ 値) を示す新規な環境調和型赤色無機顔料の開発を目指し、毒性のない酸化ビスマス (Bi_2O_3) に着目した^{9, 10)}。 Bi_2O_3 は、常温において単斜晶構造 (α 相) をとるが、 730°C まで加熱すると立方晶構造 (δ 相) へ相転移し、橙色を呈することが知られている。しかしながら、この δ 相と呼ばれる立方晶相は $730 \sim 820^\circ\text{C}$ の温度範囲でのみ安定であり、常温においては淡黄色の単斜晶相 (α 相) となる。ところが、 Bi_2O_3 の Bi^{3+} イオンサイトを希土類イオンで部分置換することにより、立方晶の Bi_2O_3 相を常温でも安定化でき¹¹⁾、中でも Er^{3+} を添加した $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ が鮮やかな橙色を呈することが報告されている¹²⁾。そこで本委託事業では、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ の組成を最適化したうえで、赤色度をさらに増大させるため、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ に d-d 遷移に基づく可視光吸収を示す Fe^{3+} を固溶させた $((\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ を合成し、色彩の評価を行った。

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.5$) について組成の最適化を行ったところ、赤色度を示す a^* の値は、 $(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ ($a^* = +15.5$) において最大となった。この $(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ の赤色度 (a^* 値) をさらに増大させるために、 Fe^{3+} を $(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ に固溶させた $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ ($0 < y \leq 0.3$) を合成した。

表 3-4 に $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{1-y}\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.3$)、及び比較試料として、 Bi_2O_3 と市販の赤色無機顔料である Fe_2O_3 (市販 Fe_2O_3) の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標を示す。

表 3-4 各 $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Y}_y)_{1-z}\text{Fe}_z)_2\text{O}_3$ 試料の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$	74.4	+15.5	+54.1	56.3	74.0
$((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.29})_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{O}_3$	52.0	+28.4	+44.8	53.0	57.6
$((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_2\text{O}_3$	45.1	+29.9	+41.9	51.5	54.5
$((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$	41.2	+30.9	+38.5	49.4	51.2
$((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.29})_{0.74}\text{Fe}_{0.26})_2\text{O}_3$	39.5	+30.0	+38.1	48.5	51.8
$((\text{Bi}_{0.70}\text{Er}_{0.19}\text{Y}_{0.11})_{0.79}\text{Fe}_{0.21})_2\text{O}_3$	42.2	+31.9	+42.0	52.7	52.8
$((\text{Bi}_{0.69}\text{Er}_{0.09}\text{Y}_{0.22})_{0.79}\text{Fe}_{0.21})_2\text{O}_3$	45.8	+32.4	+45.3	55.7	54.4
$((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.04}\text{Y}_{0.25})_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_2\text{O}_3$	42.5	+33.1	+43.0	54.3	52.4
$((\text{Bi}_{0.72}\text{Y}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$	44.9	+32.5	+44.3	54.9	53.7
Fe_2O_3 試薬 1	37.1	+21.0	+14.4	25.5	34.4
Fe_2O_3 試薬 2	23.2	+26.2	+27.9	38.3	46.8
市販ベンガラ	38.9	+28.9	+25.3	38.4	41.2

注：混相となった試料は網掛けで表示

$(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ に Fe^{3+} を加えることによって、試料の赤色度 (a^* 値) が大きく増大することがわかる。中でも、 Fe^{3+} の固溶量が最も大きい $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$ において赤色度 (a^* 値) が最大となった ($a^* = +30.9$)¹³⁾。また、この $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$ の Er^{3+} の一部を Y^{3+} で置換した試料の色座標も表 3-3 にあわせて示す。 Y^{3+} を固溶させると a^* 値はさらに増大し、 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.04}\text{Y}_{0.25})_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_2\text{O}_3$ において最大の値となった ($a^* = 33.1$)¹⁴⁾。

図 3-3 に $(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ 、 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$ 、 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.04}\text{Y}_{0.25})_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_2\text{O}_3$ 、及び市販のベンガラの写真を示す。

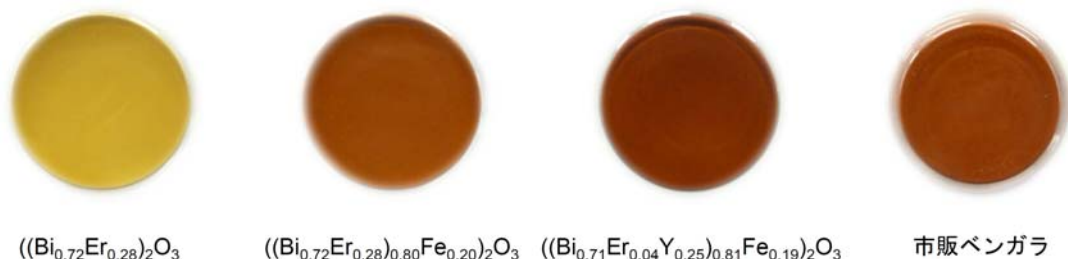


図 3-3 $(\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_2\text{O}_3$ 、 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$ 、 $((\text{Bi}_{0.71}\text{Er}_{0.04}\text{Y}_{0.25})_{0.81}\text{Fe}_{0.19})_2\text{O}_3$ 、及び市販ベンガラの写真

(1) - ② - 2 バナジン酸ビスマスをも母体とする新規の環境調和型赤色顔料

さらに新しい赤色顔料の開発を目的として、Bi、V 及び O から構成される斜方晶の $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$)^{15, 16)} に着目した。 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ は、環境調和型黄色顔料として実用化されている単斜晶の BiVO_4 と同様、 Bi_{6s} と O_{2p} の混成軌道からなる価電子帯と、 V_{3d} 軌道からなる伝導帯の間で起こるバンドギャップ間遷移に基づく光吸収により呈色する⁴⁾。また、斜方晶の $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 中の Bi-O 平均結合距離 (0.2300 nm)¹⁷⁾ は、単斜晶の BiVO_4 中 (0.2467 nm)¹⁸⁾ よりも短くなっていることから、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ の価電子帯を形成する Bi_{6s} 軌道と O_{2p} 軌道の重なりがより大きくなり、混成効果の増大によって価電子帯の幅が広がる。そこで、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 及びその Bi^{3+} イオンサイトを他のイオンで部分置換した $(\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{VO}_{5.5\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Al}$) の合成を行い、それらの色彩を評価した。

合成した試料の中で、高い赤色度を示した試料の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標を表 3-5 にまとめる。母体である $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ において、 $a^* = +37.1$ という赤色度が得られた。また、Zr や Al を加えると赤色度 (a^* 値) が増大し、中でも、Zr と Al を共に固溶させた $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ において最大の赤色度 ($a^* = +41.9$) が得られた¹⁹⁾。この値はカドミウムレッド ($\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$) やバーミリオン (HgS) には及ばないものの、市販の酸化鉄 (ベンガラ、 $a^* = +28.9$) を大きく上回った。図 3-4 に $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ 、市販のカドミウムレッド、市販のバーミリオン及び市販酸化鉄の写真を示す。

表 3-5 $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Al}_y)_4\text{V}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.07$; $0 \leq y \leq 0.07$) 試料の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$	47.3	+37.1	+36.6	52.1	44.6
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$	49.6	+40.5	+41.1	57.7	45.4
$(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$	47.7	+41.6	+38.0	56.3	42.4
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$	49.6	+41.9	+34.0	53.9	39.0
市販酸化鉄（ベンガラ）	38.9	+28.9	+25.3	38.4	41.2
市販カドミウムレッド	51.9	+63.7	+55.8	84.7	41.2
市販バーミリオン	52.0	+56.5	+40.5	69.5	35.6

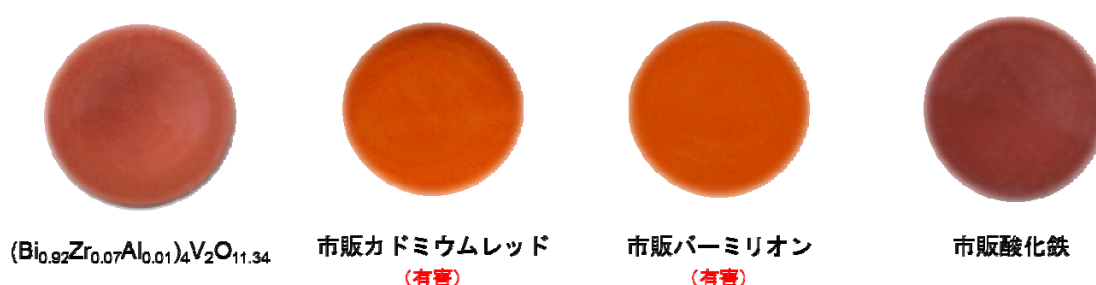


図 3-4 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ 、市販カドミウムレッド、市販バーミリオン、及び市販酸化鉄の写真

（１）－③－１ アモルファスオキシリン酸タングステンを母体とする新規の環境調和型青色顔料

青色の無機顔料は、インキ用や画材用に利用されることに加え、白色度と黒色度を向上させる効果があるため、需要が高い材料である。現在、青色無機顔料としては、 Co_2SiO_4 、 CoAl_2O_4 、 Co_2SnO_4 、 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ が工業的規模で広く使用されている。しかし、これらは青色発色源として、高価かつ毒性を有する Co^{2+} を含んでいることが問題としてあげられている。そのため、コバルト（Co）を含まない新規な青色顔料の開発が求められている。Co を含有しない青色顔料としては、群青（別名：ウルトラマリン、 $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 2\text{NaS}_x$ ）や紺青（フェロシアン化第二鉄、 $\text{Fe}(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_3$ ）等が知られているが、前者は耐酸性が低く、希酸（硝酸、硫酸、塩酸）と反応して硫化水素を発生する。また後者は耐アルカリ性に劣り、還元されると白色になり退色することに加え、耐熱性も低く、 140°C 以上に加熱すると分解し茶褐色に変色するという問題点がある。

そこで本委託事業では、人体や環境に対して無害である新規な青色顔料の開発を目指し、無害なタングステン、リン及び酸素から構成される WOP_2O_7 に着目した。 WOP_2O_7 は、結晶になると白色を呈するが、アモルファスの時は青色を呈することが報告されている²⁰⁾。本事業では、アモルファス WOP_2O_7 の青色

度の向上を目指し、 W^{6+} サイトを、 W^{6+} (0.0600 nm^{5+}) よりイオン半径が大きく、生体に吸収されにくい上に、毒性が極めて低いことが知られている Y^{3+} (0.0900 nm^{5+})、 La^{3+} (0.1032 nm^{5+})、 Eu^{3+} (0.0947 nm^{5+})、 Gd^{3+} (0.0938 nm^{5+})、及び Lu^{3+} (0.0861 nm^{5+}) で部分置換した $(W_{1-x}M_x)OP_2O_{7-\delta}$ ($M = Y, La, Eu, Gd, Lu$) を合成し、色彩を評価した。

アモルファス WOP_2O_7 に Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} または Lu^{3+} を固溶させたところ、いずれもアモルファスとなり、 Eu^{3+} を添加したときに最も青色度が大きくなることが分かった。表 3-6 に $(W_{1-x}Eu_x)OP_2O_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.29$)、母体である WOP_2O_7 、及び市販の紺青 ($Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3$) の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系による色座標をまとめる。 $(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$ において最大の青色度 ($b^* = -25.2$) が得られた²¹⁾。これは市販の紺青の青色度 ($b^* = -15.6$) を凌ぐ値であった。図 3-5 にアモルファス WOP_2O_7 、アモルファス $(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$ 、及び市販紺青の写真を示す。

表 3-6 $(W_{1-x}Eu_x)OP_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.15, 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.29$) の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$(W_{0.85}Eu_{0.15})OP_2O_{7-\delta}$	42.6	+8.17	-21.2	22.7	291
$(W_{0.80}Eu_{0.20})OP_2O_{7-\delta}$	45.3	+8.86	-22.8	24.5	291
$(W_{0.78}Eu_{0.22})OP_2O_{7-\delta}$	36.5	+10.3	-23.5	25.7	294
$(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$	39.2	+10.6	-25.2	27.3	293
$(W_{0.74}Eu_{0.26})OP_2O_{7-\delta}$	40.3	+9.93	-23.8	25.8	293
$(W_{0.71}Eu_{0.29})OP_2O_{7-\delta}$	49.3	+8.34	-21.7	23.2	291
WOP_2O_7	17.6	+3.52	-7.70	8.5	295
紺青	9.31	+12.6	-15.6	20.1	309



アモルファス
 WOP_2O_7



アモルファス
 $(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$



市販紺青

図 3-5 アモルファス WOP_2O_7 、アモルファス $(W_{0.76}Eu_{0.24})OP_2O_{7-\delta}$ 、及び市販紺青の写真

(1) - ③ - 2 カルシウムスカンジウムケイ酸塩を母体とする新規の環境調和型青色顔料

また、新しい青色顔料の探索を目的として、人体や環境に対して無害であることが知られている Ca、Sc、Si 及び O から構成されるガーネット型のカルシウムスカンジウムケイ酸塩 ($\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) に着目し、これに $\text{Eu}^{2+/3+}$ を固溶させた $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 試料を合成した。空气中で焼成して得られた試料は白色であったが、還元雰囲気 ($2\%\text{H}_2-98\%\text{Ar}$ 流通下) で合成した試料において、青色の着色が認められた。表 3-7 に $2\%\text{H}_2-98\%\text{Ar}$ 流通下、 1350°C で 4 時間焼成することにより合成した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 試料の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標を示す。得られた試料の中で、 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ が最大の青色度 ($b^* = -30.1$) を示した²²⁾。

表 3-7 $2\%\text{H}_2-98\%\text{Ar}$ 流通下、 1350°C で 4 時間焼成して得た $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	93.3	+1.61	+0.19	1.6	353
$(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$	78.7	+11.1	-14.0	17.9	308
$(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$	66.4	+16.9	-22.7	28.3	307
$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$	36.8	+22.9	-30.1	37.8	307
$(\text{Ca}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$	40.1	+19.1	-25.6	31.9	307

この試料の焼成温度、焼成時間、及び洗浄方法を最適化した結果、 $2\%\text{H}_2-98\%\text{Ar}$ 流通下、 1375°C で 6 時間焼成後、 2% 塩酸で洗浄した試料において最も青色度が高くなり、 $b^* = -36.3$ となった。表 3-8 に合成条件を最適化して得た $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ 、市販の紺青及びコバルトブルー (CoAl_2O_4) の $L^*a^*b^*C^*h$ 表色系における色座標を示す。 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ の青色度 ($b^* = -36.3$) はコバルトブルーには及ばないものの、市販の紺青 ($b^* = -15.6$) を大きく上回った。図 5 に $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ 、市販紺青及び市販コバルトブルーの写真を示す。

表 3-8 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ (合成条件最適化試料)、市販の紺青、及びコバルトブルーの色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$	31.2	+27.7	-36.3	45.7	307
紺青	9.31	+12.6	-15.6	20.1	309
コバルトブルー	34.6	+32.4	-64.2	71.9	307

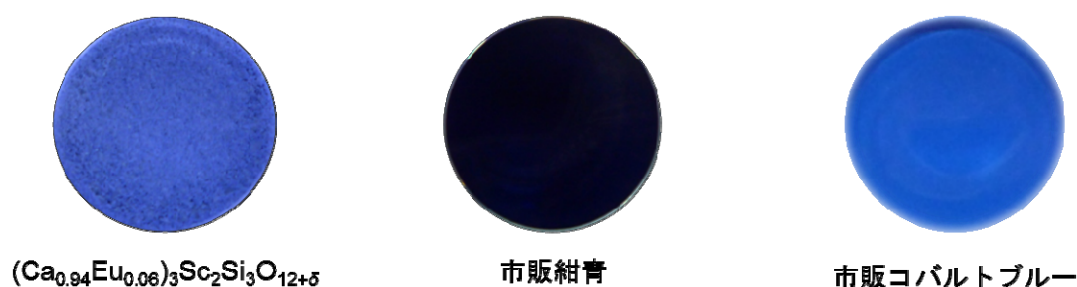


図 3-6 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ 、市販紺青、及び市販コバルトブルーの写真

(1) -④ 希土類－バリウム－銅複合酸化物を母体とする環境調和型の緑色無機顔料

緑色系の無機顔料は単に緑色の色材として利用されるだけでなく、木々の自然色を連想させるため鎮静、緊張緩和などの作用があり、リラックス効果を与える材料としても使用されている。現在工業的に利用されている代表的な緑色無機顔料として、 Cr_2O_3 （クロムグリーン）や $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$ （コバルトグリーン）があるが、構成元素として人体や環境に対して有害な元素（Cr, Co）を含有することに加え、緑色度があまり大きくないことが課題となっている。

そこで本委託事業では、青色の派生色である緑色に関し、既存のクロムグリーン及びコバルトグリーンに代わる新しい緑色顔料の開発を行った。開発にあたり、 Cr^{3+} や Co^{2+} のに代わるイオンとして Cu^{2+} に着目した。 Cu^{2+} は d^9 の電子配置をとり、スピン許容の d-d 遷移によって赤～赤紫領域に相当する可視光を吸収することで青緑～緑色を呈することが知られている。そこで、 Cu^{2+} を含んだ無害な固体化合物である Y_2BaCuO_5 を母結晶に選択した。

Y_2BaCuO_5 は斜方晶(空間群: $Pbnm$)の結晶構造であり、 Y_2O_{11} 、 BaO_{11} の多面体及びピラミッド型配位した CuO_5 によって構成されている²³⁾。 Y_2BaCuO_5 において、 Y^{3+} サイトを他の希土類イオンで部分置換し、格子サイズの変化に伴って発色源である Cu^{2+} を含む CuO_5 ユニットの構造や Cu-O 間距離を変化させることにより、 Cu^{2+} の d-d 遷移確率を制御し、可視光の吸収率や吸収波長を自在に調節することが可能であると考えられる。そこで本研究では、新規な環境調和型の緑色無機顔料の開発を目的とし、 Y_2BaCuO_5 の Y^{3+} サイトを $\text{Y}^{3+}(0.0900 \text{ nm})^{5)}$ よりイオン半径が小さい $\text{Lu}^{3+}(0.0861 \text{ nm})^{5)}$ で部分置換した $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{BaCuO}_5$ ($0 \leq x \leq 0.3$)複合酸化物を合成し、その色彩を評価した。

表 3-9 に得られた $(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{BaCuO}_5$ 試料の $L^*a^*b^*C^*h$ 表現系における色座標を示す。得られた試料の中で、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ が最大の緑色度 ($a^* = -48.6$)を示した²⁴⁾。

表 3-9 $(Y_{1-x}Lu_x)_2BaCuO_5$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 試料の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Y_2BaCuO_5	54.5	-46.7	23.8	52.4	153
$(Y_{0.95}Lu_{0.05})_2BaCuO_5$	53.9	-47.2	24.6	53.2	152
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$	53.4	-48.6	24.9	54.6	153
$(Y_{0.8}Lu_{0.2})_2BaCuO_5$	50.7	-46.9	23.5	52.5	153
$(Y_{0.7}Lu_{0.3})_2BaCuO_5$	50.6	-44.5	22.7	50.0	153

本委託事業で開発した顔料と市販顔料の色彩の比較を行った。本研究で開発した $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ と市販緑色無機顔料であるクロムグリーン (Cr_2O_3)、及びコバルトグリーン ($Zn_{0.97}Co_{0.03}O$) の色座標と写真を表 3-10 と図 3-7 にそれぞれ示す。表 3-9 より、本研究で合成した顔料は、市販緑色顔料よりも高い緑色度 ($-a^*$) を有することが明らかとなった²⁴⁾。また、図 3-7 から、本研究で開発した $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ は、市販緑色無機顔料よりも鮮やかな緑色を呈することがわかった。

表 3-10 各緑色無機顔料の色座標

試料	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$	53.4	-48.6	24.9	54.6	153
市販クロムグリーン(Cr_2O_3)	49.7	-18.2	18.5	26.0	135
市販コバルトグリーン($Zn_{0.97}Co_{0.03}O$)	62.5	-25.3	5.3	25.8	168

 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 

市販クロムグリーン



市販コバルトグリーン

図 3-7 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 、市販クロムグリーン、及び市販コバルトグリーンの写真

(2) 実用性の検証

(2) -① $Ce_{1-x}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ 複合酸化物系黄色顔料の有田焼への応用

有田焼（佐賀県）は色鮮やかな絵付けが特徴であり、その独特の色合いから固定ファンが多いことで知られている。しかしながら、近年の陶磁器業界は、国内他産地製品との競争、諸外国からの輸入品の増加等によって厳しい立場にたたさされており、他産地製品との差別化が非常に重要になっている。

有田焼で用いられる黄色上絵具に、濃黄、中黄（鉛－鉄－アンチモン系）と

呼ばれる上絵具がある。これは、透明性は劣るものの、彩度が高く、やや赤みを帯びている上絵具であり、消費者の環境・安全志向と、競合製品との差別化に対応すべく、無鉛化の要望がだされている。そこで、佐賀県窯業技術センターの協力を得て、本事業開始前にすでに開発していた代替黄色顔料について、黄色絵具材料への応用の可能性を検討した。

本事業開始前に行った代替黄色顔料開発においては、基本的な構成元素として、無害な元素である Ce, Zr, Bi, O を選択した。母体材料として、 $Ce_{4f}-O_{2p}$ 軌道間に基づく電荷移動吸収を示し、高温でも非常に安定な酸化物である CeO_2-ZrO_2 複合酸化物を選択し、その格子内にビスマスを固溶させた $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}$ ($0.35 \leq x \leq 0.44$, $0 \leq y \leq 0.23$) 複合酸化物を合成することにより、 O_{2p} 軌道と Bi_{6s} 軌道との混成軌道形成によるバンドギャップの低減、及び、組成の最適化による黄色度の増大を目指した。その結果、組成の最適化によって、 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ が合成した試料の中で最も鮮やかな黄色 ($b^* = +68.9$) を呈することをすでに見いだしていた^{25, 26)}。

この顔料を用い、本事業にて行った代替化の評価は以下の手順で行った。市販の無鉛上絵フリット 4 種（盛用、描用各 2 種類ずつ）に $Ce_{0.44}Zr_{0.35}Bi_{0.21}O_{1.895}$ 顔料（上記顔料とほぼ同等の組成）を加え（盛用フリットには 3wt% 添加、描用フリットには 20wt% 添加）、自動乳鉢で 10min 乾式混合粉碎し、上絵具を作製した。作製した上絵具を陶板（石灰釉施釉品）上に絵付けし、これを電気炉で $800^{\circ}C$ で 30 分間焼成（昇温 $100^{\circ}C\ h^{-1}$ ）し、黄色上絵発色試験試料を作製した。また、発色比較のため市販の黄色有鉛上絵具、プラセオジウム黄顔料を用いた無鉛上絵具も同様な方法で試料を作製した。これらの試料について、日本電色工業製 SZ-Σ80II を用いて色差測定を行った。

作製した上絵発色試験の試料を図 3-8 に、色差測定結果を表 3-11 に示す。色差測定の結果から、 $Ce_{0.44}Zr_{0.35}Bi_{0.21}O_{1.895}$ 顔料を用いた試料（盛用上絵）は、市販のプラセオジウム黄顔料を用いた試料に比べ、やや赤みのある鮮やかな黄色を呈し、有鉛の中黄に近い色合いであることがわかった。また、上絵の専門家による目視での評価も同様であった。これらの結果から、 $Ce_{0.44}Zr_{0.35}Bi_{0.21}O_{1.895}$ 顔料を用いた試料は、有鉛の「中黄」に近い色合いを無鉛で再現できることがわかった。



図 3-8 上絵発色試験結果

上段左：濃黄（有鉛）

上段右： $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 顔料 20%（無鉛）

下段左：中黄（有鉛）

下段右： $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 顔料 3%（無鉛）

表 3-11 上絵具の色差測定結果

試料		L^*	a^*	b^*
濃黄（盛）	有鉛	82.8	-3.00	+60.2
中黄（盛）	有鉛	84.1	-6.20	+59.6
薄黄（盛）	有鉛	88.2	-10.7	+42.2
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 3% 無鉛 Aー盛		84.7	-9.16	+57.6
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 3% 無鉛 Bー盛		84.1	-7.22	+61.7
プラセオジム黄 3% 無鉛 Aー盛		84.5	-14.6	+41.7
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 20% 無鉛 Aー描		86.2	-7.52	+52.1
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 20% 無鉛 Bー描		82.5	-0.41	+66.6

また、陶磁器上絵具に求められる性能の一つに耐酸性がある。上絵を施してある陶磁器製食器は、食酢や果実酢といった酸溶液と接触する機会が多い。上絵は、使用した顔料や発色金属によって耐酸性が低下する場合があります。耐酸性の悪い上絵の場合は酸溶液によって上絵が浸食し、上絵成分の溶出や上絵の変色が生じる場合がある。そこで、 $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 黄顔料上絵の耐酸性を調べるために、上記上絵具を用いて 1 辺が 4cm の四角形を盃（直径約 8cm、容量約 30cm^3 ）に絵付け（上絵層形成）し、これを電気炉にて 800°C で 30 分間焼成（昇温 100°C h^{-1} ）し、黄色上絵耐酸試験試料を作製した。この盃に 4% 酢酸水溶液を注ぎ、 25°C で 24 時間放置した後、この溶液を ICP 発光分析装置（島

津 ICPS-8100) の簡易定量法で分析し、Ce と Bi の溶出量を測定した。その結果を表 3-12 に示す。耐酸試験の結果、Ce、Bi 共に溶出が確認されたが、その量はわずかであるため、この黄顔料を上絵具に用いた場合の耐酸性は良好であると考えられる。なお、この耐酸試験後の盃試料を目視で確認した結果、上絵の変色や表面の劣化（光沢の低下等）は見られなかった。

表 3-12 上絵の耐酸溶出試験結果

試料	Bi 溶出量 (ppm)	Ce 溶出量 (ppm)
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 3% 無鉛 A-盛	0.5	0.2
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 3% 無鉛 B-盛	0.3	0.1
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 20% 無鉛 A-描	0.7	0.1
$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 20% 無鉛 B-描	1.6	0.2

以上の結果から、 $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.35}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}$ 顔料は、陶磁器用上絵や琺瑯製品等の低融点ガラスの着色顔料として十分に期待できると評価された²⁷⁾。

(2) -② Y_2BaCuO_5 及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料の有田焼上絵具用顔料としての評価

Y_2BaCuO_5 及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料を佐賀県協業技術センターに提供し、有田焼の上絵具用顔料としての評価を受けた。

和絵具用無鉛フリットに阪大緑顔料をそれぞれ 5 及び 7wt% 添加し、緑上絵具試料を作製した。この絵具を 45mm 角の施釉陶板に塗布し、790°C で 30 分焼成（昇温速度 100°C/h）し、上絵評価用試料を作製した。色差測定は日本電色工業製の SQ-2000 を用い光源 C/2 において $L^*a^*b^*$ 値を測定した（3 か所の平均値）。

作製した上絵試料の写真を図 3-9 に、色差測定結果を表 3-13 に示す。上絵の透明性及び発色の均質性ともに良好であった。色合いも良好で陶磁器用上絵（和絵具）への応用が期待できる。

そこで、上絵の専門家（上絵具製造業者）に発色試験片を直接見てもらい、専門家の見地から評価してもらった。その結果、見た目の色合いは非常にきれい（鮮やか）であり、従来の伝統的な有田上絵には無い色で透明感もあることから、新しい有田の色として期待できるという評価を受けた²⁴⁾。

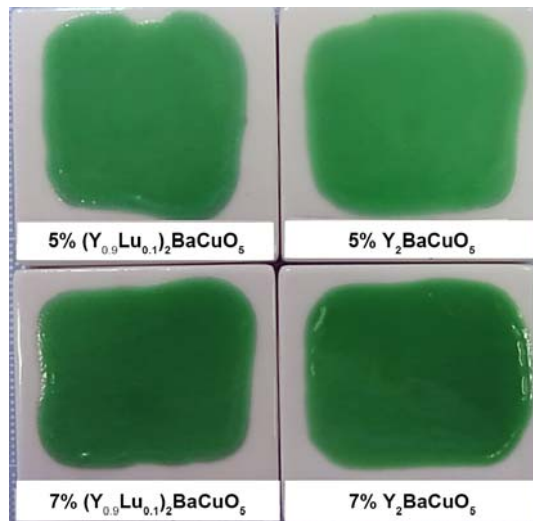


図 3-9 Y_2BaCuO_5 及び $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ の上絵発色試験
上段： 5%添加品、下段： 7%添加品

表 3-13 上絵の色座標測定結果

試料名	L^*	a^*	b^*	C^*	h
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 5%添加品	58.8	-45.2	17.3	48.4	159
Y_2BaCuO_5 5%添加品	60.1	-47.0	18.5	50.5	159
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 7%添加品	52.7	-43.7	17.5	47.1	158
Y_2BaCuO_5 7%添加品	52.7	-43.8	17.7	47.2	158

また、 Y_2BaCuO_5 顔料を用い作製した上絵の耐酸溶出試験を行った。図 3-10 に示すように、直径約 8cm の盃（容量 $30cm^3$ ）に約 4cm 角に上絵具を塗り、乾燥後 $800^\circ C$ で 30 分焼成(昇温速度 $100^\circ C/h$)して、溶出試験用試料を作製した。

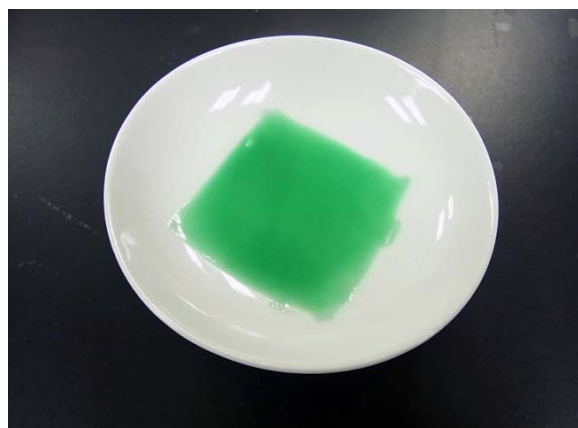


図 3-10 耐酸試験用試料（盃）

この盃に 4%酢酸水溶液を満たし、23℃ で 24 時間放置後、ICP で Cu、Y の濃度を測定した。表 3-14 に耐酸試験の結果を示す。Cu、Y 共に溶出が確認されたが、その量はわずかであるため、この顔料を上絵具に用いた場合の耐酸性は良好であると考えられる。

表 3-14 上絵の耐酸溶出試験結果

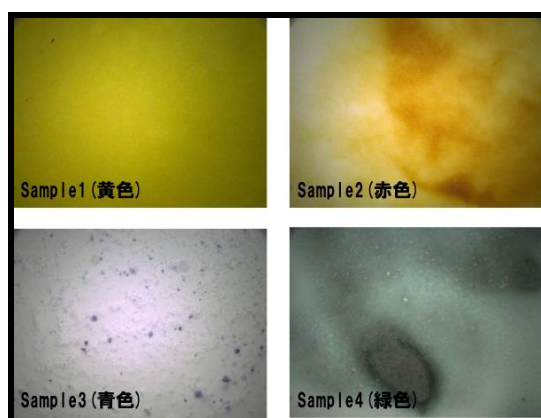
試料	Cu 溶出量 (ppm)	Y 溶出量 (ppm)
Y ₂ BaCuO ₅	2.2	3.5

(2) -③ 陶磁器メーカーによる評価

本プロジェクトにおいてこれまでに開発した Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950} 黄色顔料、((Bi_{0.71}Er_{0.04}Y_{0.25})_{0.81}Fe_{0.19})₂O₃ 赤色顔料、(Ca_{0.94}Eu_{0.06})₃Sc₂Si₃O_{12+δ} 青色顔料、(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅ 緑色顔料を関連企業に提供し、セラミックス用顔料としての評価を行った。当初計画では、粉体メーカーに試料を提供し、分散性、着色力、隠蔽力の評価及び改良に取り組む予定であったが、顔料を実際に使用する企業等に、開発顔料の性能を直接評価してもらう方が早期実用化につながると判断し、開発顔料に関心を抱いた陶磁器メーカーに試料を提供し、評価を受けた。

各顔料を水にとき、下絵、上絵それぞれについてボーンチャイナ上に塗布後、下絵の場合は約 1100℃、上絵の場合は約 800℃ で焼成し、焼いた際の色の変化の有無を評価した。図 3-11 にそれぞれの結果を示す。下絵としての使用は色が褪せてしまい困難であるが、上絵であれば赤色を除き顔料の色を保っていた。従って、緑、青、黄色については、釉薬上での 800℃ 耐熱性があることが認められた。

下絵（1100℃ 焼成）



上絵（800℃ 焼成）

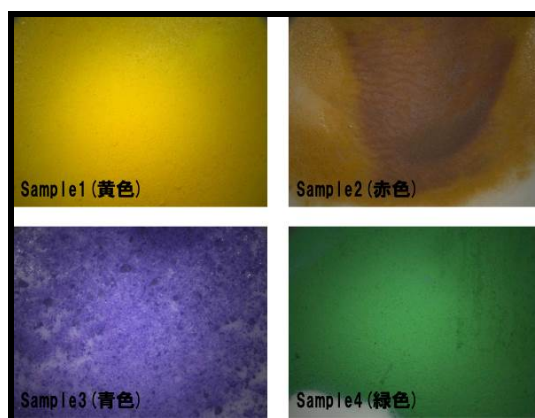


図 3-11 Bi_{0.85}Ca_{0.08}Zn_{0.02}La_{0.05}VO_{3.950} 黄色顔料、((Bi_{0.71}Er_{0.04}Y_{0.25})_{0.81}Fe_{0.19})₂O₃ 赤色顔料、(Ca_{0.94}Eu_{0.06})₃Sc₂Si₃O_{12+δ} 青色顔料、(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅ 緑色顔料を顔料のセラミックス用顔料としての評価結果

(2) -④ 企業との連携強化

開発顔料の実用化に向け、協力企業に $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料 ($b^* = +68.9$) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料 ($b^* = +91.6$)、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}$ 黄色顔料 ($b^* = +93.5$)、 Y_2BaCuO_5 緑色顔料 ($a^* = -46.7$)、及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料 ($a^* = -48.6$) のサンプル品を提供し、実用性について検討を行った。研究室レベルでは固相反応により合成した試料でよい特性が得られているが、スケールアップをして同じ特性が得られるかを確認する必要があることが課題として生じた。固相反応法において、スケールアップ時に目的とする顔料とは粒径の異なる試料の生成や不純物の生成などが課題として生じたが、原料の検討、反応温度や原料粉末の攪拌条件を制御することにより、目的とする顔料を再現性よく製造できることがわかった。製品単価を抑えつつさらにスケールアップするためには、安価な原料を用いることができ、大量に合成しやすい液相プロセスが有効である。しかしながら、液相合成に関しては、固相反応により合成した試料と同じ結果が得られておらず、合成方法の検討が必要である。

代替に伴って改良するプロセス、製品等の課題としては、ビスマス試薬の製造メーカーが異なることと、製造コストの増大があった。ビスマス試薬については、協力企業と従来より取引を行っているメーカーのもので問題ないことを確認した。また、製造コストについては、最適組成顔料に比べて色味はやや劣るが、比較的価格の高い希土類 (La や Lu) を抜いた試料であることにより解決した。

以上の結果を踏まえ、分散性、着色力、隠蔽力、製造コスト等に関する打合せを重ねた結果、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料及び Y_2BaCuO_5 緑色顔料について事業化を行うことになった。黄色と緑色の顔料が事業化に選ばれた理由としては、本プロジェクトで開発した顔料は、いずれも当初の目標数値を超えたものの、実用化（既存顔料の代替）を考えた場合、我が国では未だ規制が厳しくなっていないことから、価格が重要視されている。このため、価格の高騰よりも色味が良いことの利点が上回った黄色と緑色の顔料について、事業化に向けて現在進行しているところである。

事業化（工業化）を考えると、

(1) 研究室で合成した試料と同レベルの特性を示す顔料を大量合成（スケールアップ、kg 単位）し、そのまま大量生産（数百 kg またはトン単位）に拡張したい。

(2) 原料単価が安く、大量合成のしやすい液相反応を用いたい。

理想的には、上記 (1) と (2) が両立できることであり、液相合成が必要であることは確認できている（検討済み）ため、液相合成に移行する方針である。また、開発顔料の着色力不足を解消するために、上記事業者と共同研究を推進する予定である。

(2) -⑤ 開発顔料の着色力の評価

本委託事業にて開発された優環境型の新規な黄、赤、青色顔料に関し、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色座標、彩度 C^* 、色相角 h 及び相対着色力 K_r を表 3-14 にまとめる。ここで、 K_r は、JISK5101-3-3 に基づき、可視スペクトル領域において、ドライヤを使用しないアルキド樹脂に分散した有色顔料の着色力を、光度計法によって参照試料と比較して求めた値であり、参照顔料として、黄色、赤色、青色それぞれに対し、市販黄鉛、市販カドミウムレッド、及び市販コバルトブルーを用いた。

これらの結果より、本委託事業により開発された顔料は、市販顔料に比べ彩度 C^* はやや劣るもののほぼ同等の色相角 h を有しており、ほぼ同じ色を呈することがわかった。しかしながら、着色力については市販顔料よりも低い結果となった。着色力が低いことによりプラスチックやコンクリート等を着色する際に、配合する顔料の添加量が多くなるというデメリットはあるものの、着色力の弱さを利用して思ったような色を出し易くする絵具等として使用する場合にはあまり影響がない。また、着色力については、今後、事業化を行う企業と共同で顔料の粒子サイズや粒子形状を最適化することにより、向上できると考えている。

表 3-14 本委託事業にて開発された優環境型顔料の色座標、彩度、色相角

試料	色	L^*	a^*	b^*	C^*	h	K_r
$\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}$	黄	89.0	-6.82	+93.5	93.8	85.8	39%
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$	赤	49.6	+41.9	+34.0	53.9	39.0	33%
$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	青	31.2	+27.7	-36.3	45.7	307	57%
市販黄鉛	黄	89.9	+1.12	+96.5	96.5	89.3	—
市販カドミウムレッド	赤	51.9	+63.7	+55.8	84.7	41.2	—
市販コバルトブルー	青	34.6	+32.4	-64.2	71.9	297	—

(3) 結晶構造の精密解析と発色機構の解明

(3) -① $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料

$\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料について粉末 X 線回折測定を行い、その結果をリートベルト法により精密解析することによって、結晶構造及び各構成元素の配位環境を明らかにした。

図 3-12 に $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ の粉末 X 線回折図を示す。点で表されているのが実測プロファイルで、実線で表されているのが計算値である。また、プロファイルの下部に示されているのは、実測強度から計算強度を差し引いた差プロファイルである。解析の信頼度因子は、 $R_{wp}=9.19\%$ 、 $R_p=6.30\%$ 、 $S=1.30$ （これらの値は小さければ小さいほどよい）であり、信頼できる解析結果が得られ

ている。結晶系は立方晶、空間群 $Fm-3m$ 、格子定数は $a = 0.532208$ (esd 0.013289) nm、格子体積は $V = 0.1507455$ (esd 0.0065197) nm³ であった。この解析結果から、 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ 顔料は立方晶螢石型構造の単相であり、不純物相は生成していないことが明らかとなった。すなわち、固溶体の生成が強い黄色を呈色する必須条件であることがわかった。

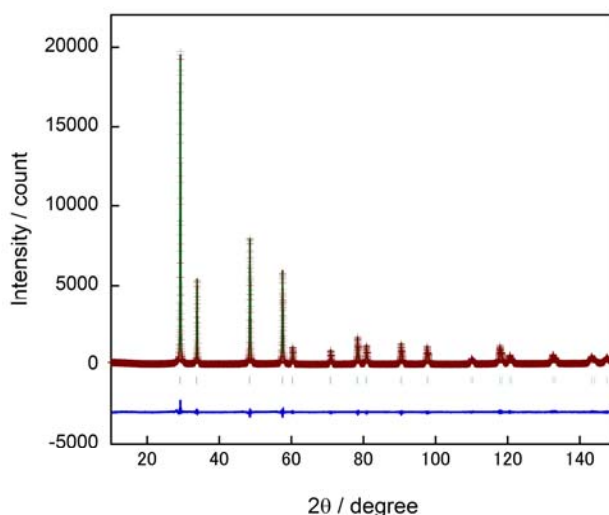


図 3-12 $Ce_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}$ の粉末 X 線回折図（点は実測値、実線は計算値をそれぞれ表す）

以上の結果を、この黄色顔料の合成にフィードバックし、固溶体単相が必ず得られるように、液相法によって合成した複合クエン酸錯体を 1000°C で焼成する合成法を確立した。

（３）－② $Bi_4V_2O_{11}$ 系赤色顔料

本事業で開発した $Bi_4V_2O_{11.17}$ 、 $(Bi_{0.92}Zr_{0.08})_4V_2O_{11.41}$ 、及び $(Bi_{0.97}Al_{0.03})_4V_2O_{11.14}$ 赤色顔料について、バルク内部及び表面近傍におけるビスマス及びバナジウムの酸化状態を調べるために、X 線吸収端近傍構造 (XANES) 及び X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。図 3-13 に合成した試料及び標準試料である $\alpha-Bi_2O_3$ における Bi の L_{III} 吸収端付近の XANES スペクトルを示す。 $Bi_4V_2O_{11.17}$ 、 $(Bi_{0.92}Zr_{0.08})_4V_2O_{11.41}$ 、及び $(Bi_{0.97}Al_{0.03})_4V_2O_{11.14}$ のスペクトルには 13440 eV 付近にピークの存在が認められるのに対し、標準試料である $\alpha-Bi_2O_3$ にはこのピークが見られない。標準試料において、ビスマスイオンはすべて +3 価で存在することから、このピークは +5 価のビスマスイオンに起因することがわかった²⁸⁾。さらに、+5 価のビスマスイオンに起因するピークは、空气中で合成したときよりも、酸素中で合成したときの方が大きくなることもわかった。

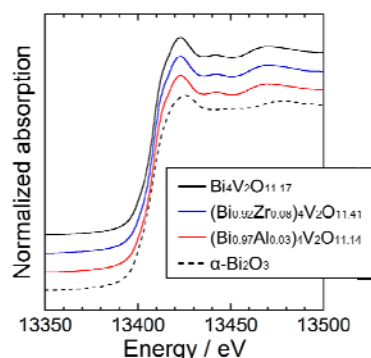


図 3-13 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$, $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$, 及び $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の Bi の L_{III} 吸収端付近の XANES スペクトル

また、図 3-14 に $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ および標準試料である VO_2 、 V_2O_5 における V の K 吸収端付近の XANES スペクトルをそれぞれ示す。 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 及び V_2O_5 では、ほぼ同じスペクトルが観測されたのに対し、バナジウムイオンの酸化数が+4 価である VO_2 では 5470 eV 付近の pre-edge ピークが極めて小さかった。従って、バナジウムは+5 価で存在していることがわかった²⁹⁾。

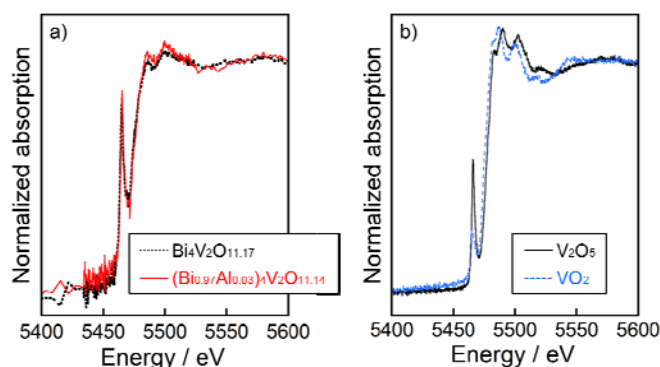


図 3-14 (a) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ と $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 、及び(b) VO_2 と V_2O_5 の V の K 吸収端付近の XANES スペクトル

図 3-15 に $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ 、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ の Bi4f に対する XPS スペクトル及びピーク面積より見積もった表面近傍における Bi^{5+} の割合 ($\text{Bi}^{5+}/(\text{Bi}^{5+}+\text{Bi}^{3+})$) を示す。 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ において、表面近傍における Bi^{5+} の割合が、母体である $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ よりも多くなった結果、 Zr^{4+} の固溶により格子内に取り込まれる酸化物イオンの量が増大し、試料中の格子欠陥が減少していることがわかった。また、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ においては、Bi4f 電子の束縛エネルギーが母体である $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11+\delta}$ よりも小さくなった。これは、イオン半径の小さい Al^{3+} の固溶により、元来結晶場の影響を極めて受けにくい 4f 軌道においても電子間反発力が増大す

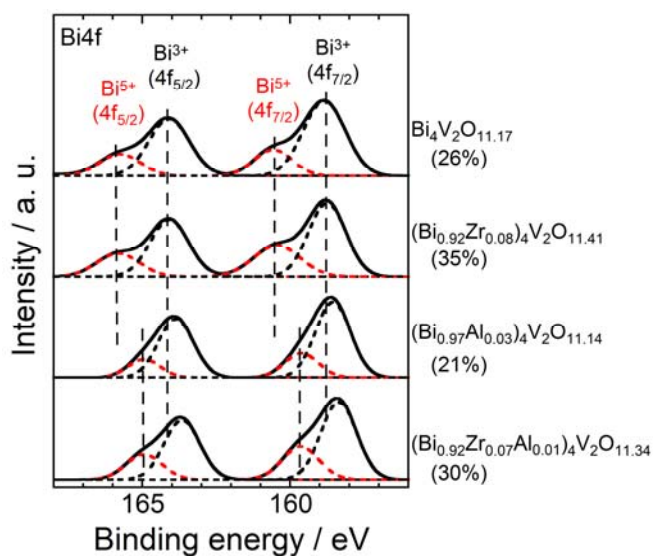


図 3-15 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$, $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$, 及び $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ の XPS スペクトル

るほど格子が縮小していることを示している。その結果、伝導帯を形成する V3d 軌道はそれにもまして結晶場の影響を受けることになり、その結果、伝導帯の分裂幅が広がっていると考えられる。さらに、 Zr^{4+} と Al^{3+} を共に固溶させた $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ においては、 Bi^{5+} の割合の増大と Bi4f 電子の束縛エネルギーの減少の両方が観測された。

図 3-16 に $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ 、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ の紫外可視反射スペクトルを示す。また、表 3-16 に、

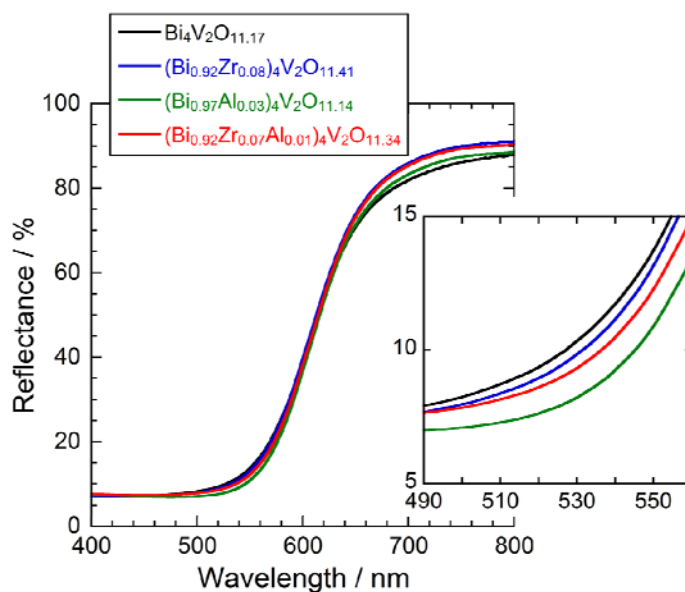


図 3-16 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$, $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$, $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$, 及び $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ の紫外可視反射スペクトル

これらの試料並びに市販の赤色無機顔料であるカドミウムレッド、バーミリオン及びベンガラの見かけのバンドギャップエネルギー (E_g) を示す。
 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ 、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 、及び $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ において、波長 605～780 nm の赤色光の反射率が $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$ よりも大きくなったことに加え、赤色の補色である緑色領域 (490～560 nm) における反射率も減少した (即ち、緑色光の吸収が増大した)。赤色光 (605～780 nm) の反射率は $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ において、また、緑色光 (490～560 nm) の吸収率は $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ においてそれぞれ最大となり、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ はこれらの中間的な挙動を示した。

表 3-16 $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Al}_y)_4\text{V}_2\text{O}_{11+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.07$; $0 \leq y \leq 0.07$) 試料のバンドギャップエネルギー

試料	E_g / eV
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11.17}$	2.20
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$	2.18
$(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$	2.17
$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$	2.18
市販酸化鉄	2.11
市販カドミウムレッド	2.13
市販バーミリオン	2.21

上述の XPS 測定の結果から、 Zr^{4+} の固溶は Bi^{5+} の割合を増大させ、酸化物イオン欠陥を減少させること、並びに Al^{3+} の固溶は著しい格子の縮小を招き、伝導帯幅を増大させることを明らかにしたが、図 3-16 の結果はこれらを反映している。即ち、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_4\text{V}_2\text{O}_{11.41}$ においては、酸化物イオン欠陥の減少によって赤色光の反射率が増大し、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ においては、伝導帯を構成する V_{3d} 軌道の結晶場分裂の増大によって、見かけのバンドギャップエネルギーが最も小さくなっている。従って、これらの効果を足しあわせた $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ においては、波長 605～780 nm の赤色領域における反射率と、赤色の補色である緑色光 (490～560 nm) の吸収が、共に最大ではないものの比較的大きい状態となる。その結果、 $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ において最大の赤色度 ($a^* = +41.9$) が得られたと考えられる。

以上の結果を、これら赤色顔料の合成にフィードバックし、 Bi^{5+} の生成を促すために、試料合成の雰囲気を実験室ではなく酸素中で行う合成法を確立した。

(3) -③ $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系青色顔料

本委託事業で得られた $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 青色顔料について粉末 X 線回折

測定を行い、結晶構造について精密解析した。その結果、ガーネット型構造の $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 相に帰属されるピークに加え、 SiO_2 相及び Sc_2O_3 相に帰属されるピークもわずかに観測され、混相となった。また、いずれの試料においても Eu の添加に伴うピークシフトは確認されなかった。これは、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の Ca^{2+} サイトが、 Ca^{2+} (0.112 nm^5 、8 配位) よりもイオン半径の大きい Eu^{2+} (0.125 nm^5 、8 配位) で部分置換されると同時に、イオン半径の小さい Eu^{3+} (0.1066 nm^3 、8 配位) で部分置換されたためであると考えられる。そこで、 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 青色顔料中に含まれる Eu の酸化数、電子の束縛エネルギー及び結合状態を調べるために、X 線光電子分光 (XPS) 分析を行った。130 eV 付近に Eu^{2+} の $4d_{5/2}$ に帰属されるピーク、136 eV 付近に Eu^{2+} の $4d_{3/2}$ 及び Eu^{3+} の $4d_{5/2}$ に帰属されるピーク、142 eV 付近に Eu^{3+} の $4d_{3/2}$ に帰属されるピークがそれぞれ観測され、Eu は Eu^{2+} 及び Eu^{3+} の状態が混在していることが確認された。一方、同じ組成であるにも関わらず、青色を呈さない試料では、 Eu^{2+} の $4d_{5/2}$ に帰属されるピークは観測されず、Eu は全て Eu^{3+} の状態であることが確認された。従って、青色の発色には Eu^{2+} の存在が必須であることがわかった。

以上の結果を、この青色顔料の合成にフィードバックし、 Eu^{2+} の生成を促すために、試料合成の雰囲気気を空気中ではなく希釈水素中 ($2\%\text{H}_2$ - $98\%\text{Ar}$) で行う合成法を確立した。

(4) 生体安全性の評価

本委託事業にて開発された優環境型の新規な黄、赤、青顔料に関し、生体安全性を検討した。開発顔料による環境リスクを低減するだけでなく、厳格化する化学物質規制によって、開発顔料が使用できなくなる企業経営上のリスクを低減し、さらに、諸外国に先駆けて安全性評価を行うことによって、我が国における産業界の国際競争力強化に貢献することを目指した。

顔料製造、取扱い、製品の使用や廃棄後の環境等から、水、食事や呼吸を介して、経口的に開発顔料が人体に取込まれる可能性が考えられることから、本再委託研究では、図 3-17 に示すように、ICR 系雄性マウスを用い、各開発顔料を含有する飼料を摂食させ、経口的に消化管から吸収される元素の分布と経時



図 3-17 生体安全性の評価実験の様子 (マウスへの経口投与)

変化を評価した。

$\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.36}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}$ 黄色顔料、 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$ 赤色顔料、 $(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ 青色顔料、 $(\text{Bi}_{0.97}\text{Al}_{0.03})_4\text{V}_2\text{O}_{11.14}$ 赤色顔料及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料について、開発顔料を含む餌を与えたマウス臓器への顔料成分の分布と排泄挙動を検討し、臓器の病理的变化を調べた。

飼料 AIN93 組成に各化合物を 0.02% または 0.2% 含有する精製飼料を作成し、1 週間（7 日間）または 4 週間（28 日間）自由摂取させた。一部は 4 週間摂食後、顔料を含まない対照飼料を 4 週間摂食させた。期間終了時に、1 群につき 5 匹ずつを、吸入麻酔下で頸椎脱臼後、肝臓、脾臓、腎臓、精巣、骨（下肢）を摘出した。金属等の蓄積が予想される、肝臓、脾臓、腎臓について、生殖への影響を検討するために精巣について、また、一部の群については骨についても含有元素濃度を測定した。

摂食期間中、マウスの外観に変化は認められず、対照群に比較しての体重増加の抑制も認められなかった。また、摘出した臓器重量も対照群に比較して増減は認められなかった。臓器の一部を超高純度硝酸および過酸化水素を用いて有機物を分解したのち ICP-MS で含有元素濃度を測定した。

臓器中濃度、病理、変異原性試験の結果を表 3-17 に示す。摂餌量（4.5g/day）と体重から顔料摂取量は、およそ 20 または 200 mg/kg 体重/day を推定される。どの臓器にも顔料成分元素が検出されたが、多くの場合 0.05 $\mu\text{g/g}$ 未満の非常に低濃度であった。Bi と V は一部の臓器では 0.1～1 $\mu\text{g/g}$ 、Ba は骨に高濃度に分布した。28 日間で摂食した量を考慮すると顔料の消化管吸収率は極めて低いことがわかった。臓器中元素濃度は飼料中顔料濃度に依存したが、摂食期間の影響は元素と臓器により異なった。特に Bi は 1 週間以降、蓄積が認められなかった。摂食中止後 4 週間で、臓器中濃度は 1/2～1/10 に減少し、いずれも蓄積性は認められなかった。各顔料を 4 週間摂食させ、翌日解剖したマウスの 1 または 2 匹について、腎臓、脾臓および肝臓の一部をホルマリン固定し、切片を HE 染色して病理学的変化を検討した。腎臓と脾臓については、Control 群と比べて変化は認められなかった。肝臓については一部の顔料で壊死や肉芽が認められたが、個体数が少なく用量依存性が認められないものがあり、また含有元素濃度は非常に低いことから、不（難）溶性粒子を大量摂食したことによる可能性が考えられる。

全ての顔料は、ネズミチフス菌の塩基対置換型菌株 TA100 及びフレイムシフト型菌株 TA98 並びに大腸菌の塩基対置換型菌株 WP2uvrA/pKM101 に対する復帰突然変異原性試験で全て陰性と判定された。

表 3-17 生体安全性の評価結果

顔料組成		動物実験						復帰突然変異原性
		元素	肝臓	腎臓	脾臓	精巣	骨	
			高用量 group、臓器中濃度 ($\mu\text{g/g wet}$)				($\mu\text{g/g dry}$)	
黄色顔料 $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.36}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	28 日間投与翌日 18.8~23.7 mg 顔料/kg/day および 188~237 mg 顔料/kg/day	Ce	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	—	陰性
		Zr	<0.005	0.01	ND	ND	—	
		Bi	0.006	0.12	<0.005	0.015	—	
	餌中濃度依存性 (0.2%/0.02%)	Ce	unclear	unclear	unclear	unclear	—	
		Zr	unclear	unclear	○ *3	unclear	—	
		Bi	○ *3	unclear	○ *8	○ *10	—	
	蓄積(28 日間投与/7 日間投与)	Ce	○ *4	○ *10	○ *3	○ *18	—	
		Zr	unclear	unclear	unclear	unclear	—	
		Bi	≡	≡	≡	≡	—	
	排泄(投与終了翌日⇒28 日後)	Ce	○ 1/2	○ 1/10	○ <1/10	○ <1/10	—	
黄色顔料 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$		Zr	○ 1/3	○ <1/10	○ <1/10	○ <1/10	—	陰性
		Bi	○ 1/4	○ <1/10	○ <1/10	○ <1/10	—	
	病理変化		無	無	無	—	—	
	28 日間投与翌日	Bi	0.006	0.049	<0.005	<0.005	—	
		V	0.576	0.582	0.647	0.392	—	
		Ca,Zn	Cont 群と差はなし				—	
	餌中濃度依存性	Bi	○ *12	○ *11	unclear	unclear	—	
		V	○ *13	○ *11	○ *13	○ *5	—	
	蓄積(28 日間投与/7 日間投与)	Bi	unclear	unclear	unclear	○ *2	—	
		V	○ *2	≡	○ *3	○ *2	—	
赤色顔料 $((\text{Bi}_{0.72}\text{Er}_{0.28})_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_2\text{O}_3$	排泄(投与終了翌日⇒28 日後)	Bi	○ 1/2	○ 1/10	unclear	unclear	—	陰性
		V	○ 1/3	○ 1/10	○ 1/2	○ 1/2	—	
	病理変化		無	無	無	—	—	
	28 日間投与翌日	Er	0.022	0.011	0.008	0.002	—	
		Bi	0.064	0.933	0.035	0.011	—	
		Fe	Cont 群と差はなし				—	
	餌中濃度依存性	Er	○ *10	○ *7	○ *6	○ *8	—	
		Bi	○ *9	○ *15	○ *14	○ *20	—	
	蓄積(28 日間投与/7 日間投与)	Er	○ *6	○ *2	○ *3	○ *4	—	
		Bi	≡	≡	≡	≡	—	
青色顔料	排泄(投与終了翌日⇒28 日後)	Er	○ 1/5	○ 1/5	≡	○ 1/2	—	陰性
		Bi	○ 1/5	○ 1/10	○ 1/3	○ 1/3	—	
	病理変化		無(低) 高用量群で Necrosis(壊死)と Neutrophil (好中球)は 一箇所(n=1)	無	—	—	—	
青色顔料	28 日間投与翌日	Eu	0.027	0.008	0.004	0.002	0.110	陰性

(Ca _{0.94} Eu _{0.06}) ₃ Sc ₂ Si ₃ O ₁₂		Sc, Si Ca	検出限界以下 Cont 群と差はなし						
	餌中濃度依存性	Eu	○ *13	○ *10	○ *4	○ *2	○ *13		
	蓄積 (28 日間投与/7 日間投与)	Eu	○ *2	○ *3	○ *2	○ *2	○ *3		
	排泄 (投与終了翌日⇒28 日後)	Eu	○ 1/5	○ 1/3	○ 1/2	≡	○ 1/2		
	病理変化		無 (高) 低用量群で Necrosis (壊死) が一箇所 (n=2 のうちの片方)	無	無	—	—		
赤色顔料 (Bi _{0.97} Al _{0.03}) ₄ V ₂ O _{11.14}	28 日間投与翌日	Bi V Al	0.007 0.006	0.008 0.038	<0.005 0.031	<0.005 0.022	0.021 0.542	陰性	
			バラツキが多く投与による変化が不明						
	餌中濃度依存性	Bi V	○ *9 ≡	○ *6 ○ *4	unclear ○ *3	unclear ○ *3	○ *3 ○ *6		
	蓄積 (28 日間投与/7 日間投与)	Bi V	○ *10 ≡	○ *2 ○ *2	≡ ○ *2	unclear ○ *2	○ *2 ○ *3		
	排泄 (投与終了翌日⇒28 日後)	Bi V	○ 1/10 ≡	○ 1/10 ○ 1/3	unclear ≡	unclear ○ 1/2	○ 1/10 ○ 1/2		
	病理変化		無	無	無	—	—		
緑色顔料 (Y _{0.9} Lu _{0.1}) ₂ BaCuO ₅	28 日間投与翌日	Y Lu Ba Cu	0.060 0.008 0.084	0.041 0.005 1.331	0.034 0.006 0.198	0.006 0.001 0.050	2.047 0.235 435.7	陰性	
			Cont 群(0.5～5 μg/g)と差なし						
	餌中濃度依存性	Y Lu Ba	○ *5 ○ *5 ○ *9	○ *4 ○ *4 ○ *20	○ *4 ○ *4 ○ *2	○ *3 ○ *3 ○ *3	○ *5 ○ *5 ○ *4		
	蓄積 (28 日間投与/7 日間投与)	Y Lu Ba	○ *2 ○ *2 ○ *2	≡ ≡ ○ *7	○ *2 ○ *2 ○ *2	○ *2 ○ *2 ≡	○ *4 ○ *4 ○ *3		
	排泄 (投与終了翌日⇒28 日後)	Y Lu Ba	○ 1/2 ○ 1/2 ○ 1/10	○ 1/5 ○ 1/5 ○ 1/10	≡ ≡ ○ 1/5	≡ ≡ ○ 1/10	≡ ≡ ○ 1/2		
	病理変化		無 (低) 高用量群で Granuloma、 Microabscess (好中球の少数簇)	無	無	—	—		

(引用文献)

- 1) T. Masui, S. Furukawa, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **35**, 1032 (2006).
- 2) S. Furukawa, T. Masui, N. Imanaka, *J. Alloys Compd.*, **451**, 640 (2008).
- 3) N. Imanaka, T. Masui, S. Furukawa, *Chem. Lett.*, **37**, 104 (2008).

- 4) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459 (1999).
- 5) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- 6) T. Masui, T. Honda, Wendusu, N. Imanaka, *Dyes Pigm.*, **99**, 636 (2013).
- 7) Wendusu, K. Ikawa, T. Masui, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **40**, 792 (2011).
- 8) Wendusu, T. Honda, T. Masui, N. Imanaka, *RSC Advances*, **3**, 24941 (2013).
- 9) B. Bradley, M. Singleton, A. Li Wan Po, *J. Clin. Pharm. Ther.*, **14**, 423 (1989).
- 10) K. A. Winship, *Adv. Drug. React. Ac. Pois. Rev.*, **2**, 103 (1983).
- 11) H. Iwahara, T. Esaka, T. Sato, T. Takahashi, *J. Solid State Chem.*, **39**, 173 (1981).
- 12) P. Šulcová, M. Trojan, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88**, 111 (2007).
- 13) Wendusu, T. Masui, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **41**, 1616 (2012).
- 14) Wendusu, T. Masui, N. Imanaka, *J. Asian Ceram. Soc.*, **2**, 195 (2014).
- 15) S.J. Patwe, A. Patra, R. Dey, A. Roy, R.M. Kadam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3448 (2013).
- 16) K. Sooryanarayana, T.N. Guru Row, K.B.R. Varma, *Mater. Res. Bull.*, **2**, 1651 (1997).
- 17) I. Abrahams, F. Krok, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3351 (2002).
- 18) S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **13**, 4624 (2001).
- 19) Wendusu, A. Shiraishi, N. Takeuchi, T. Masui, N. Imanaka, *RSC Advances*, **5**, 44886 (2015).
- 20) Z. S. Teweldemedhin, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 429 (1993).
- 21) Wendusu, A. Hosoya, T. Masui, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**, 906 (2013).
- 22) Wendusu, T. Honda, T. Masui, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**, 1562 (2013).
- 23) W. Knafo, C. Meingast, A. Inaba, T. Wolf, H. Löhneysen, *J. Phys. Cond. Matter*, **20**, 7 (2008).
- 24) T. Masui, A. Shiraishi, H. Nakado, N. Takeuchi, Wendusu, N. Imanaka, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **88**, 203 (2015).
- 25) T. Masui, S. Furukawa, N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **35**, 1032 (2006).
- 26) S. Furukawa, T. Masui, N. Imanaka, *J. Alloys Compd.*, **451**, 640 (2008).
- 27) T. Masui, A. Shiraishi, S. Furukawa, Wendusu, N. Nunotani, N. Imanaka, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 9 (2012).
- 28) A. Demourgues, C. Dussarrat, R. Bontchev, B. Darriet, F. Weill, J. Darriet, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **97**, 82 (1995).
- 29) Y. Wu, L. Fan, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, *Mater. Lett.*, **127**, 44 (2014).

3-1-3 特許出願状況等

表 3-18 特許・論文等件数

要素技術	論文数	論文の被引用度数	特許等件数（出願を含む）
新規無機顔料の創成	11	17	0
実用性の検証	2	0	1
計	13	17	1

表 3-19 論文、解説、講演、発表、特許、報道、受賞リスト

	題目・メディア等	時期
論文	Novel Environment-friendly Yellow Pigments Based on (Bi,La)VO ₄ , Wendusu, K. Ikawa, T. Masui, and N. Imanaka, <i>Chem. Lett.</i> , 2011 , 40, 792–794.	H23.8
	Novel Lead-free CeO ₂ –ZrO ₂ –Bi ₂ O ₃ Yellow Pigments for Arita Ware, T. Masui, A. Shiraishi, S. Furukawa, Wendusu, N. Nunotani, and N. Imanaka, <i>J. Jpn. Soc. Colour Mater.</i> , 2012 , 85, 9–13.	H24. 1
	Environmentally Friendly Inorganic Red Pigments Based on Bismuth Oxide, Wendusu, T. Masui, and N. Imanaka, <i>Chem. Lett.</i> , 2012 , 41, 1616–1618.	H24. 9
	Novel Environmentally Friendly Inorganic Yellow Pigments Based on CeO ₂ –SiO ₂ –Al ₂ O ₃ –Bi ₂ O ₃ , Wendusu, D. Kato, T. Masui, and N. Imanaka, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 2013 , 86, 283–288.	H25.2
	Novel and Environmentally Friendly (Bi,Ca,Zn)VO ₄ Yellow Pigments, T. Masui, T. Honda, Wendusu, and N. Imanaka, <i>Dyes Pigm.</i> , 2013 , 99, 636–641.	H25.12
	Novel Environmentally Friendly Inorganic Blue Pigments Based on Amorphous Tungsten Oxyphosphate, Wendusu, A Hosoya, T. Masui, and N. Imanaka, <i>Chem. Lett.</i> , 2013 , 42, 906–908.	H25.8
	Novel Environmentally Friendly Inorganic Blue Pigments Based on Calcium Scandium Silicate Garnet, Wendusu, T. Honda, T. Masui, and N. Imanaka, <i>Chem. Lett.</i> , 2013 , 42, 1562–1564.	H25.12
	Novel Environmentally Friendly (Bi, Ca, Zn, La)VO ₄ Inorganic Yellow Pigments, Wendusu, T. Honda, T. Masui, and N. Imanaka, <i>RSC Advances</i> , 2013 , 3, 24941–24945.	H25.12
	Novel Environment-friendly Inorganic Red Pigments Based on	H26.7

	(Bi, Er, Y, Fe) ₂ O ₃ Solid Solutions, Wendusu, T. Masui, and N. Imanaka, <i>J. Asian Ceram. Soc.</i> , 2014 , 2, 195–198.	
	Novel Environment-friendly Green Pigments Based on Rare-earth Cuprate, T. Masui, N. Takeuchi, H. Nakado, and N. Imanaka, <i>Dyes Pigm.</i> , 2015 , 113, 336-340.	H27. 2
	Novel Environmentally Friendly Inorganic Red Pigments Based on Calcium Bismuth Oxides, Wendusu, T. Yoshida, T. Masui, and N. Imanaka, <i>J. Adv. Ceram.</i> , 2015 , 4, 39-45.	H27. 3
	Novel Environment Friendly Inorganic Red Pigments Based on Bi ₄ V ₂ O ₁₁ , Wendusu, A. Shiraishi, N. Takeuchi, T. Masui, and N. Imanaka, <i>RSC Advances</i> , 2015 , 5, 44886-44894.	H27. 4
	Novel Environment-friendly Green Pigments for Over-glazed Decoration of Arita Ware, T. Masui, A. Shiraishi, H. Nakado, N. Takeuchi, Wendusu, and N. Imanaka, <i>J. Jpn. Soc. Colour Mater.</i> , 2015 , 88, 203-207.	H27. 7
解説	増井敏行, 温 都蘇, 今中信人, 優環境型酸化物顔料の現状, 色材, 2011 , 84, 439–443.	H23.12
講演	愛媛大学応用化学セミナー「環境に優しい新しい無機顔料」	H23.1
	色材講演会「人体・環境に優しい新しい無機顔料の開発」	H23.10
	2012 年度色材研究発表会「人体・環境に優しい新しい無機顔料」	H24.9
	顔料物性研究会「新しい優環境型の酸化物顔料」	H25.9
	色材協会創立 85 周年記念会議「有田焼用の新規な鉛フリー CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ 黄色顔料」	H25.10
	第 52 回セラミックス基礎科学討論会「環境に配慮した機能性セラミックスの設計－構成元素の観点から－（環境触媒、優環境型顔料を例として）」	H26.1
	The 31 st Korea-Japan International Seminar on Ceramics「Novel Environmentally Friendly (Bi, Ca, Zn, La)VO ₄ Inorganic Yellow Pigments」	H26.11
発表	2010 年度色材研究発表会「バナジン酸塩を母体とする環境調和型の新規な無機顔料」	H22.11
	第 28 回希土類討論会「バナジン酸塩を母体とする新しい環境調和型黄色顔料」	H23.5
	2011 年度色材研究発表会「バナジン酸ビスマスをも母体とする環境調和型の新規な黄色無機顔料の開発」	H23.11
	セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会「酸化ビスマ	H24.1

	スを母体とする優環境型の赤色無機顔料」	
	日本化学会第 92 春季年会「バナジン酸ビスマスをも母体とする新規な優環境型の黄色無機顔料」	H24.3
	第 29 回希土類討論会「新規な環境調和型の希土類含有 BiVO_4 黄色無機顔料」	H24.5
	第 29 回希土類討論会「希土類含有酸化ビスマスをも母体とする新規な環境調和型の赤色無機顔料」	H24.5
	第 29 回希土類討論会「新規な環境調和型の希土類含有 WOP_2O_7 青色無機顔料」	H24.5
	2012 年度色材研究発表会「バナジン酸ビスマスをも母体とする優環境型の新しい黄色顔料」	H24.9
	2012 年度色材研究発表会「酸化ビスマスをも母体とする優環境型の新しい赤色顔料」	H24.9
	第 51 回セラミックス基礎科学討論会「バナジン酸ビスマスをも母体とする環境調和型の黄色無機顔料」	H25.1
	日本セラミックス協会 2013 年年会「バナジン酸ビスマスをも母体とする新しい優環境型黄色無機顔料の開発」	H25.3
	日本セラミックス協会 2013 年年会「酸化ビスマスをも母体とする優環境型の赤色顔料」	H25.3
	日本化学会第 93 春季年会「酸化ビスマスをも母体とする環境に優しい赤色無機顔料」	H25.3
	第 86 回日本産業衛生学会「新規開発黄色無機顔料の生体影響・経口摂取実験」	H25.5
	第 30 回希土類討論会「希土類含有酸化ビスマスをも母体とする環境調和型の赤色無機顔料」	H25.5
	第 30 回希土類討論会「 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を母体とする新規な環境調和型の青色顔料」	H25.5
	第 30 回希土類討論会「 Y_2BaCuO_5 を母体とする新規な環境調和型の緑色無機顔料」	H25.5
	色材協会創立 85 周年記念会議「Novel Environmentally Friendly (Bi, Ca, Zn, La) VO_4 Inorganic Yellow Pigments」	H25.10
	色材協会創立 85 周年記念会議「Novel Environmentally Friendly Inorganic Red Pigments Based on Bismuth Oxide」	H25.10
	第 52 回セラミックス基礎科学討論会「ガーネット構造を有する新規な環境調和型青色無機顔料」	H26.1
	日本セラミックス協会 2014 年年会「バナジン酸ビスマスをも母体とする新規な環境調和型の赤色無機顔料」	H26.3

	母体とする新しい優環境型黄色顔料」	
	日本化学会第 94 春季年会「Novel Environmentally Friendly Inorganic Blue Pigments with Garnet-type Structure」	H26.3
	第 31 回希土類討論会「希土類含有 $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$ を母体とする新規な環境調和型の赤色顔料」	H26.5
	第 31 回希土類討論会「希土類－銅複合酸化物を母体とする環境調和型の緑色顔料」	H26.5
	日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム「 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を母体とする新規な優環境型の赤色無機顔料」	H26.9
	2014 年度色材研究発表会「カルシウム－ビスマス複合酸化物を母体とする優環境型の赤色無機顔料」	H26.10
	2014 年度色材研究発表会「希土類－銅複合酸化物を母体とする新規な環境調和型の緑色顔料」	H26.10
	日本セラミックス協会 2015 年年会「希土類－銅複合酸化物を母体とする新しい優環境型緑色顔料」	H27.3
	日本化学会第 95 春季年会「Novel Environment-friendly Red Pigments Based on $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 」	H27.3
特許	特許第 5028012 号 優環境型の黄色顔料	H24.6 成立
報道	化学工業日報「赤色無機顔料 毒性元素使わず開発 阪大 弁柄と比べ発色鮮明」	H26.8
受賞	2011 年度色材研究発表会 優秀講演賞	H24.9
	2012 年度色材協会賞（論文賞）	H26.10
	2014 年度色材研究発表会 優秀講演賞	H26.10

3-2 目標の達成度

【標準的評価項目】

○目標の達成度は妥当か。

- ・設定された目標の達成度(指標により測定し、中間及び事後評価時点の達成すべき水準(基準値)との比較)はどうか。

表 3-20 目標に対する成果・達成度の一覧表

個別要素技術	目標		成果	達成度
新規無機顔料の創成	黄色顔料	b*値が+90 以上 C*値が 90 以上 着色力が黄鉛と同等以上	$\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.95}$ において b*値 = +93.5、C*値 = 93.8。着色力は黄鉛の 39%。	一部達成
	赤色顔料	a*値が+25 以上 C*値が 55 以上 着色力がカドミウムレッドと同等以上	$(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ において a*値 = +41.9、C*値 = 53.9。着色力はカドミウムレッドの 33%。	一部達成
	青色顔料	b*値が-35 以下 C*値が 40 以上 着色力がコバルトブルーと同等以上	$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ において b*値 = -36.3 C*値 = 45.7。着色力はコバルトブルーの 57%。	一部達成
生体安全性の評価	高蓄積性ではない 有害ではない 復帰突然変異原性試験等陰性		蓄積性、有害性は認められなかった。 復帰突然変異原性試験は陰性と判定された。	達成

実用性の 検証	スケールアップ時の課題抽出と解決策の検討や、代替に伴って改良するプロセス、製品等の課題の抽出と解決策の検討	$\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料 (b^* 値 = +68.9) $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料 (b^* 値 = +91.6)、$\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{La}_{0.05}\text{VO}_{3.950}$ 黄色顔料 (b^* 値 = +93.5)、Y_2BaCuO_5 緑色顔料 (a^* 値 = -46.7)、及び $(\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1})_2\text{BaCuO}_5$ 緑色顔料 (a^* 値 = -48.6) のサンプル品を事業者に提供し、実用性について検討を行った。 スケールアップをして同じ特性が得られるかを確認する必要があることが課題として生じたが、固相反応法においては原料の検討、反応温度や原料粉末の攪拌条件を制御することにより解決した。 代替に伴って改良するプロセス、製品等の課題としては、試薬の製造メーカーが異なることと、製造コストの増大があった。前者については、協力企業と従来より取引を行っているメーカーのもので問題ないことを確認した。製造コストについては、最適組成顔料に比べて色味はやや劣るが、比較的価格の高い希土類 (La や Lu) を抜いた試料で事業化することにより解決した。 以上の結果を踏まえ、$\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料、及び Y_2BaCuO_5 緑色顔料について事業化を行うことになった。 工業化を視野にした量産製法として、合成条件の最適化が必要であるものの、液相合成が必要であることは確認できている (検討済み) ため、液相合成に移行する方針である。	達成
--------------------	--	---	-----------

4. 事業化、波及効果について

4-1 事業化の見通し

【標準的評価項目】

○事業化については妥当か。

- ・事業化の見通し(事業化に向けてのシナリオ、事業化に関する問題点及び解決方策の明確化等)は立っているか。

事業化の見通しについては、以下の通りである。

- ・ 開発顔料の事業化に向け、顔料メーカーにおいて黄色顔料と緑色顔料の検討を行った結果、粒径のばらつきや不純物の生成等の課題が生じたが、原料の検討、反応温度や原料粉末の攪拌条件の制御により目的とする顔料を再現性よく製造できることがわかった。さらに、分散性、着色力、隠蔽力、製造コスト等に関する打合せを重ねた結果、 $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.95}$ 黄色顔料、及び Y_2BaCuO_5 緑色顔料について事業化を行うことになった。着色力が弱いことについては、粒子サイズや粒子形状を最適化することにより向上できると考えている。
- ・ 有田焼用の有鉛伝統黄色顔料については、佐賀県窯業技術センターの協力を得て検討し、上絵の専門家の評価の結果、伝統色の一つである「中黄」に近い色合いを再現できており、製造先さえ見つければすぐにでも開発顔料（ $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 黄色顔料）で代替可能である。また、緑色顔料については、非常に鮮やかな色合いで従来の伝統的な有田上絵にはない透明感もあるため、新しい有田の色として期待されている。
- ・ 赤色顔料に関しては、当初の目標数値を超えたものの、既存のベンガラが安価に合成できることから、価格が問題となっている。また、青色顔料に関しても、当初の数値目標を超えたが、価格面のデメリットを打ち消すほどの発色ではない。このため、絵の具用顔料としての利用を考えた場合、多少高価でも色味が良ければ使用されるという特殊な事情があるため、現在、絵の具メーカーにサンプルを提供し、実用化に向けて検討を行っているところである。

4-2 波及効果

【標準的評価項目】

○波及効果は妥当か。

- ・ 成果に基づいた波及効果を生じたか、期待できるか。
- ・ 当初想定していなかった波及効果を生じたか、期待できるか。

波及効果については、以下の点が列挙される。

- ・ 我が国における当該物質の環境リスクを早急に削減させることが可能となるとともに、厳格化する化学物質の世界の環境規制により必要不可欠な物質が使用できなくなることによる経営上のリスクを低減させることができる。
- ・ 人体や環境に対する安全性が高く、地球、生態系に対し負荷が小さい材料を提供できる。
- ・ 当該顔料は耐熱性、耐光性、耐薬品（酸・アルカリ）性に優れるだけでなく、高い鮮明度、着色力から、スポーツ・レジャー分野における環境や施設・用具において、人間のこころを豊かにするには欠かせない材料（着色剤）を提供できる。
- ・ 当該顔料は低温での液相合成が可能であり、天然資源の枯渇や二酸化炭素排出の抑制効果がある。
- ・ 普及が拡大しているインクジェットプリンター用顔料として利用すれば、一般消費者と有害元素との接触機会を激減させることが可能である。
- ・ 製造、使用さらに廃棄あるいはリサイクルのそれぞれの各段階で、これらの材料と製品が環境破壊の原因にならない、かつ、よりアクティブに環境調和とこころの豊かさをもたらす、エコマテリアルとして提供できる。

5. 研究開発マネジメント・体制等

5-1 研究開発計画

【標準的評価項目】

○研究開発計画は適切かつ妥当か。

- ・事業の目標を達成するために本計画は適切であったか(想定された課題への対応の妥当性)
- ・採択スケジュール等は妥当であったか。
- ・選別過程は適切であったか。
- ・採択された実施者は妥当であったか。

本事業は平成22年度から平成26年度の5年間で、色の三原色である、赤、青、黄それぞれに対して、人体や環境に対する負荷が極めて少ない原料および合成プロセスを用い、新しい環境調和型の無機顔料を開発し、その実用性を評価することを計画して開始された。

研究初年度にあたる平成22年度は、NEDOからの委託により研究を行ったが、政府の事業仕分けの結果、平成23年度以降は経済産業省からの直接委託に変更され、生体安全性の評価を新たに検証する計画が追加された。

年度ごとに予算が縮小される中、計画が追加されたために、一部目標が未達成となったが、おおむね計画通り研究を実施した。なお、未達成目標である開発顔料の着色力不足を解消するために、事業化を推進する企業と共同研究を推進する予定である。

表 5-1 研究開発計画

実施項目／年度	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6
新規無機顔料の創成					
黄色顔料	合成・色彩の評価と最適化				
赤色顔料	合成・色彩の評価と最適化				
青色顔料	合成・色彩の評価と最適化				
実用性の検証					
黄色顔料	ユーザー評価・改良				
赤色顔料				ユーザー評価・改良	
青色顔料					評価
生体安全性の評価					
黄色顔料		経口投与			
赤色顔料			経口投与		
青色顔料					経口投与
予算（百万円）	4 2	3 3	2 8	2 7	2 2

5-2 研究開発実施者の実施体制・運営

【標準的評価項目】

○研究開発実施者の実施体制・運営は適切かつ妥当か。

- ・適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか、いたか。
- ・全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか、いたか。
- ・目標達成及び効率的実施のために必要な、実施者間の連携／競争が十分に行われる体制となっているか、いたか。
- ・成果の利用主体に対して、成果を普及し関与を求める取組を積極的に実施しているか、いたか。

本研究開発は、公募による選定審査手続きを経て、国立大学法人大阪大学がNEDOからの委託を受けて平成22年度から開始された。政府の事業仕分けの結果、平成23年度からは経済産業省からの委託を受けて実施した。また、平成23年度より、開発顔料の生体安全性の評価について、再委託先として清泉女子大学が参加した。

また、研究開発の実施に当たっては、研究開発を統括するためのプロジェクトリーダー（大阪大学大学院工学研究科 今中信人）を設置した。なお、実用性を評価しつつ開発を進めるため、外部有識者からの指導・助言を受けるとともに、当該外部有識者が所属する機関（協力機関）に試作品を提供し、生体安全性の評価、陶磁器、塗料、プラスチック及び食器着色用の無機顔料としての評価、及び開発した無機顔料のスケールアップについての検討を実施した。

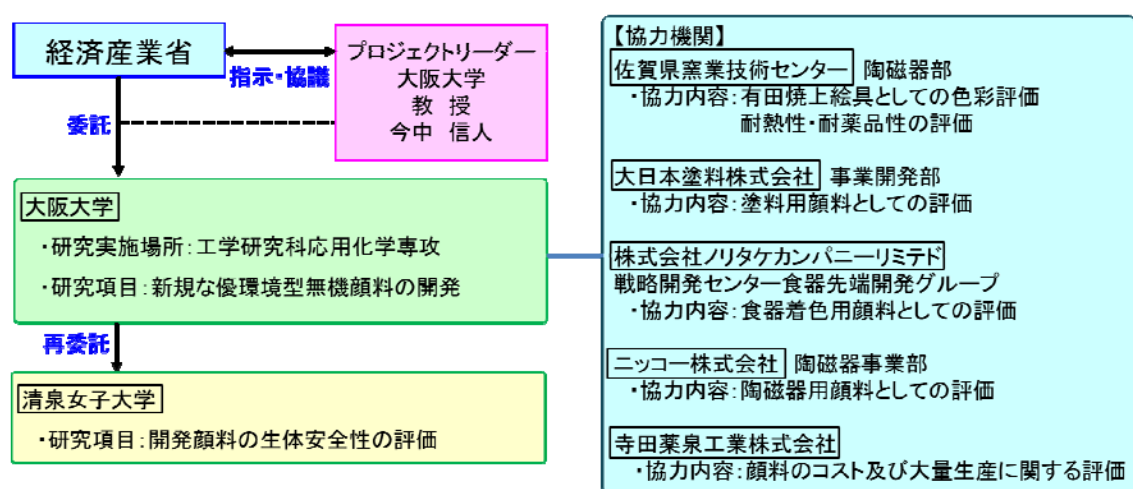


図 5-1 研究開発実施体制

表 5-2 研究開発推進委員会

氏 名	所属・役職
伊藤 征司郎 (委員長)	近畿大学名誉教授・サクラクレパス顧問
宮脇 律郎	国立科学博物館地学研究部・部長
八尋 秀典	愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻・教授
指宿 堯嗣	社団法人産業環境管理協会・常務理事
染宮 昭義	神鋼リサーチ株式会社先進技術情報センター・主席研究員

5－3 資金配分

- 資金配分は妥当か。
- ・ 資金の過不足はなかったか。
 - ・ 資金の内部配分は妥当か。

新規無機顔料の開発、実用性の検証の各段階において適切に資金を配分し、事業の円滑な推進に努めた。また、平成23年度以降は、これらのほかに、生体安全性の評価を清泉女子大学に再委託したため、平成23年度は資金全体の約10%、平成24年度以降は約20%を配分した。

表 5-3 資金配分 (単位：百万円)

年度 平成	22	23	24	25	26	合計
有害化学物質 代替技術開発						
新規無機顔料 の創成	40	28	20	20	15	123
実用性の検証	2	2	2	2	2	10
生体安全性の 評価	0	3	6	5	5	19
合計	42	33	28	27	22	152

5-4 変化への対応

【標準的評価項目】

○変化への対応は妥当か。

- ・社会経済情勢等周囲の状況変化に柔軟に対応しているか(新たな課題への対応の妥当性)。
- ・代替手段との比較を適切に行ったか。

希土類（レアアース）の生産国は中国一国に隔たっており（現在、世界の希土類生産量の97%を占める）、独占供給体制になってから、政策的に希土類の供給量や価格が支配されるようになった。2006（平成18）年10月から希土類に対して5%の輸出関税がかけられるようになり、同年10月には10%、2008（平成20）年1月には15～25%と、短期間に著しく引き上げられた。また、本委託事業が始まった2010（平成22）年7月には希土類の総輸出枠を前年比の約40%に削減、2011（平成23）年上期ではさらに前年同期比で約35%削減した。我が国が消費する希土類の9割以上を中国からの輸入に頼っているため、著しい調達価格の上昇につながった。現在はやや落ち着きを見せたものの、尖閣諸島をめぐる直近の我が国と中国の緊張関係の高まりに代表されるように、再び希土類の供給体制悪化が懸念される。こうした背景を鑑み、希土類を使用しない顔料の開発にも着手し、高い黄色度を示す $\text{Bi}_{0.90}\text{Ca}_{0.08}\text{Zn}_{0.02}\text{VO}_{3.950}$ や高い赤色度を示す $(\text{Bi}_{0.92}\text{Zr}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_4\text{V}_2\text{O}_{11.34}$ を新たに開発した。

表2-1において、生体安全性の評価3項目（濃縮性、有害性、遺伝毒性）については、費用対効果を鑑み、実験動物への反復投与試験と遺伝毒性試験である復帰突然変異試験について検討を行った。

最終・技術成果目標については、中間評価において、開発した顔料の実用化に向けては、実際の使用現場を想定した色相や着色力等についても評価することが必要であると評価委員より提言があったことに加え、研究開発推進委員会において、実用化を考慮すると $L^*a^*b^*$ の数値のみの指標だけでなく、目で見た実際の鮮やかさや着色力も重要であるため、 $L^*a^*b^*$ の値は今すでに達成されているものとし、新たに鮮やかさや着色力も指標とするよう意見があった。そこで、色の鮮やかさを表す L^*C^*h 表色系における C^* 値、及び着色力を目標の指標に加えるため、基本計画における最終目標の指標を変更した。

6. 費用対効果

6-1 費用対効果

【標準的評価項目】

○費用対効果等は妥当か。

- ・投入された資源量に見合った効果が生じたか、期待できるか。
- ・必要な効果がより少ない資源量で得られるものが他にないか。

本委託事業で開発対象としている環境対応型顔料の市場規模は、以下のよう
にまとめられる。

- ① 色の種類により異なるが、有彩色顔料では 70%以上が黄色である
- ② 黄色無機顔料の世界市場規模は、15,000～20,000 トン／年
1 キロあたり、おおよそ USD \$6.00 であるので、金額としては
おおよそ 110～140 億円の市場規模となる。

現状の顔料は、鉛、クロム、アンチモンといった、環境に対して危惧される
元素を含んでいるので、これらすべてが市場と考えられる。用途としては、黄
色無機顔料の大半がプラスチックの練りこみ用である。

また、顔料の出来次第、色（鮮やかさ）次第、価格次第では、下記のものも
すべて市場の対象と考えられる（いずれも 2014 年現在の世界市場規模）。

- ・トラフィック塗料を主体とした黄鉛顔料の代替が可能であれば、
27,000 トン／年 約 55 億円
- ・セラミック用途のカドミウム顔料の代替が可能であれば、
3,000 トン／年 約 30 億円
- ・アゾ系有機顔料の代替が可能であれば、
151,000 トン／年 約 1,700 億円
- ・バナジン酸ビスマス顔料の代替が可能であれば、
3,000 トン／年 約 180 億円

従って、実用化が軌道に乗れば、大きな市場になると期待できる。