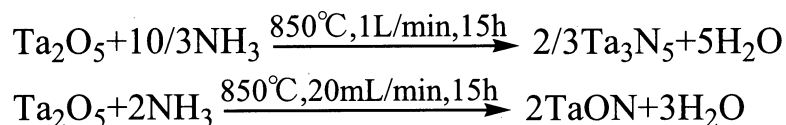


液体アンモニア法で合成したタンタル窒化物・ 酸窒化物顔料の合成条件と色彩特性

報告者 大学院総合理工学研究科 東大阪モノづくり専攻 教授 森本純司
共同研究者 工学部応用化学科 講師 佐々木洋

1. 背景

一般的に、無機顔料は有機顔料のような鮮やかな色彩や色の幅はないが、隠蔽力と耐久性は格段に優れている。耐久性が優れていることから、塗料、印刷インキ、ゴム、プラスチック、建築材料、導電性材料など多彩な用途があり、コストの面でも有機顔料に比べ安価なので注目され研究が進められている。その中でも Ta_3N_5 に代表されるタンタル窒化物および $TaON$ に代表されるタンタル酸窒化物は有害重金属を含まない赤黄系無機顔料として期待される材料である。これらの材料はこれまで、タンタル酸化物を高温の NH_3 気流で窒化するガス窒化法が用いられてきた。



一方、我々は、金属ハロゲン化物 ($TaCl_5$) を液体アンモニアと反応させて得られる前駆体材料を真空焼成して窒化物および酸窒化物を得る液体アンモニア法を開発してきた。液体アンモニア法は、出発原料の元素組成を自由に設定することが可能であり、新しい顔料組成を探索するには適した合成方法である。

2. 目的

液体アンモニア法で合成したタンタル窒化物および酸窒化物は、合成条件により様々な色調を呈した。一連の試料はすべてほぼ単一の結晶構造の回折パターンを示したので、この原因を明らかにするとともに液体アンモニア法においてその色調を制御する合成条件を明らかにし、実際に合成した顔料の色特性を明らかにすることを目的とした。液体アンモニア法では還元雰囲気が強くと Ta の酸化数が想定よりも低くなることが考えられるため、XPS による酸化状態の確認および還元雰囲気を緩和する合成条件の検討を行った。

3. 研究組織

研究代表者：森本純司（理工学部機械工学科・教授）・研究グループ組織担当
共同研究者：佐々木洋（理工学部応用化学科・講師）・合成および反応評価担当
共同研究者：辻井康弘（理工学部・シニアエンジニア）・反応及び物性評価担当

共同研究者：伊藤勝久（総合理工学研究科東大阪ものづくり専攻・博士前期課程 2 年）・合成および物性評価担当

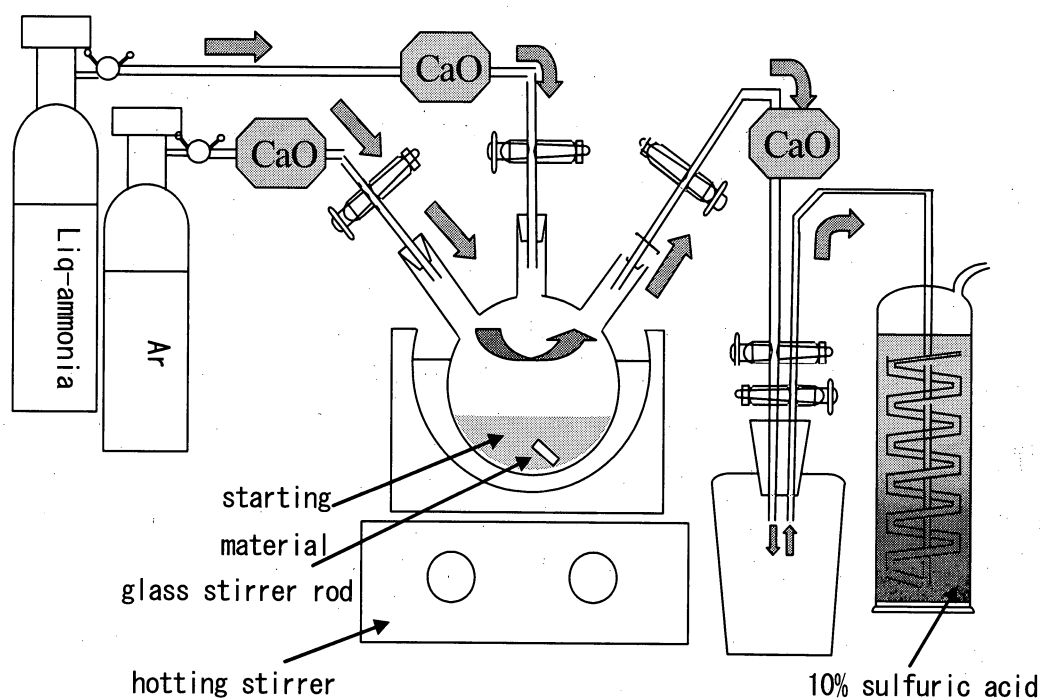
共同研究企業：東罐マテリアル・テクノロジー株式会社

学外共同研究者：三原宗三（東罐マテリアル・テクノロジー株式会社・顔料事業部技術グループ）

4. 実験方法

4-1 タンタル窒化物前駆体の合成

大気中の水蒸気の影響を除くため、(株) UNICO 製バキュームグローブボックス UN-650F を用いて窒素雰囲気下、水蒸気濃度が 23.8 wt ppm (露点- 50°C) 以下になるように操作を行った。反応試薬は市販品をグローブボックス内で開封し、室温 24h 以上静置したものを使用した。窒化物合成用前駆体は既報に従い、グローブバックを用い窒素ガス雰囲気下、100 cm³ 三ツロフラスコに 3 mmol-TaCl₅(Aldrich 99.99%) およびガラス製攪拌子を投入し、テフロンプラグ付二方コックでシールした。これを低温恒温槽 (EYELA 製 PSL-1800、1-propanol 冷媒、設定-80°C) にセットし、アルゴンガスを流入させながら冷却した (-75°C)。次いで高純度アンモニアガス(住友精化, 99.9%)を流入させ、50 cm³ の液体 NH₃ を得た(下図)。三ツロフラスコを低温恒温槽から取り出し、フラスコを



室温に戻し、未反応のアンモニアを揮発させ、攪拌した。その後、得られた前駆体は空気中の水分によって分解するため、窒素ガスで置換したグローブボックス内にて三ツロフラスコから石英反応管に移し、ウールで栓をしたあと、真空焼成を行った。

4-2 タンタル酸窒化物の合成

バキュームグローブボックスを用いて、アルゴン雰囲気下、100 cm³ 三ツロフラスコに 3 mmol-TaCl₅, 30 mmol-KCl(和光純薬工業, 試薬特級)およびガラス製攪拌子を投入し、テフロンプラグ付二方コックでシールした。これを低温恒温槽にセットし、アルゴンガスを流入させながら-75°Cまで冷却した。次いで、高純度アンモニアガスを流入させ、50 cm³の液体アンモニアを得た。再度アルゴンガスを通じながら 3 mmol-H₂O をマイクロシリンジで添加し、内容物を攪拌した。フラスコを室温に戻し、未反応のアンモニアを揮発させ、窒化物と同様の操作を行った。

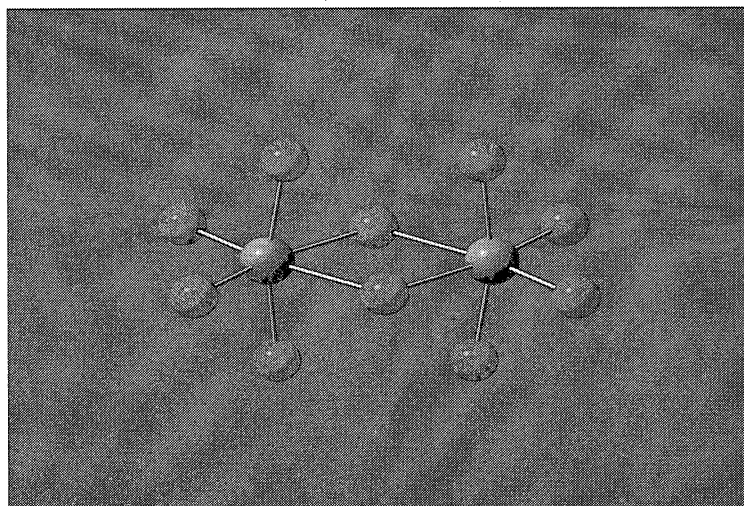
4-3 キャラクターゼーション

窒化物用前駆体 (NH₄Cl 共存) はアルゴン雰囲気下で分離することなく 3×3×0.5 mm KBr 板に挟み、マイクロ錠剤成型器 (φ5 mm) を用いて IR 測定試料を作製した。また、酸窒化物用前駆体 (NH₄Cl 共存) も IR 測定に供した。合成物について XRD 測定及び XPS 測定を行った。さらに、XPS 測定用試料には、窒化物および酸窒化物試料に 10 wt% のグラファイト (Alfa Aesar, 200mesh, 99.9995%) を混合したものをを用い、錠剤成型器を用いて φ10 mm のディスクを作製して測定に供した。

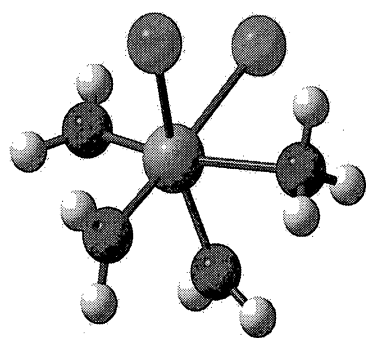
5. 研究成果

5-1 タンタル窒化物及び酸窒化物の前駆体の構造決定

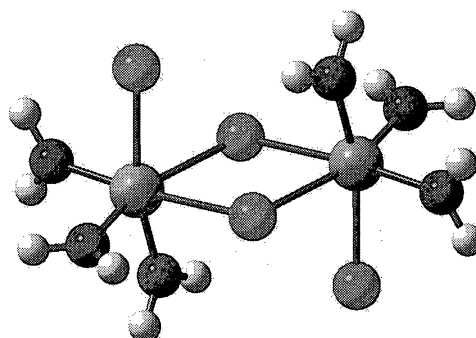
タンタル五塩化物 (TaCl₅) は固体状態では二つの分子が結合した二核錯体であり、2つの TaCl₆ からなる 8 面体ユニットが辺を共有した構造を有することが明らかにされている(下図)。



液体アンモニアと TaCl₅ の反応により合成された前駆体の重量増加からタンタル原子あたりアンモニア (NH₃) が 6~7 分子分の重量増加が確認された。重量増加から前駆体材料はタンタルの塩素 (Cl) がアミン (NH₂) 及びアンミン (NH₃) に置換された構造であることを予測した。これらの結果および DFT 計算から考えられるタンタル窒化物 (Ta₃N₅) の前駆体材料のモデルの単核構造及び複核構造を下図に示す。

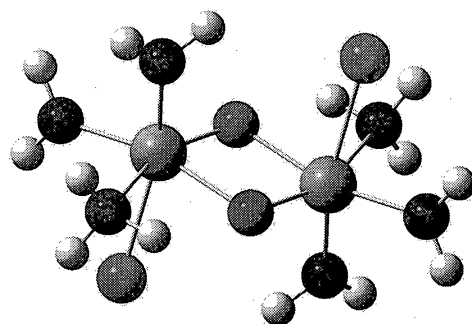


[TaCl₂(NH₂)₃NH₃]

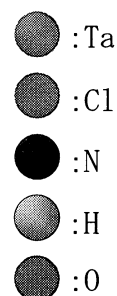


[{TaCl(NH₂)₃}₂(μ-Cl)₂]

同様に酸窒化物 (TaON) でも重量増加からタンタル原子に対しての NH₃ 増加量を計算した場合、4~5 分子分の重量増加が見られた。TaON の場合は H₂O を添加することにより、Ta₃N₅ 前駆体から NH₃ 分子が脱離した反応であると考えられる。また、FT-IR 測定から TaON 前駆体に Ta-O-Ta 伸縮振動に由来する弱い吸収が 800~900 cm⁻¹ に観測された。つまり、TaON 前駆体材料では Cl ではなく酸素 (O) が架橋していると考えられる。これらのことを踏まえて TaON 前駆体のモデルを下図に示す。

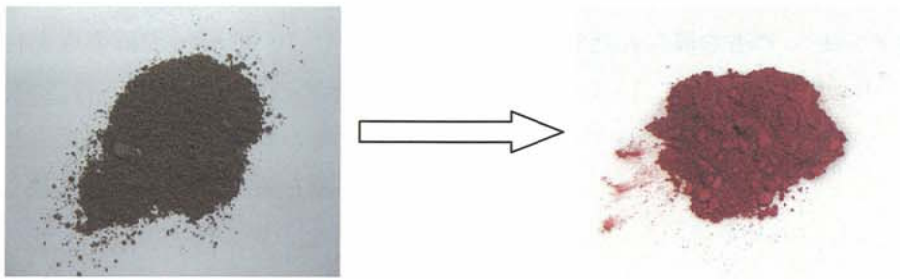


[{TaCl₂(NH₃)(NH₂)₂}₂(μ-O)₂]

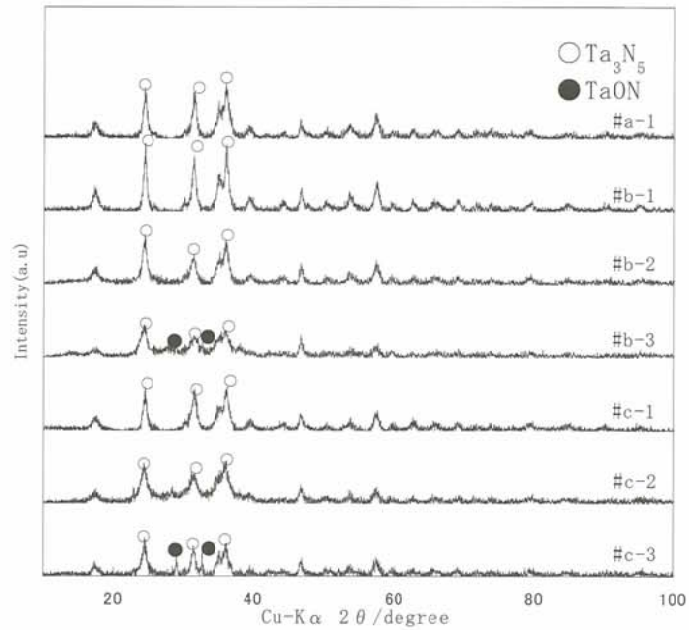


5-2 タンタル窒化物の色彩特性

これまで、液体アンモニア法で得られた Ta₃N₅ は褐色であり、本来の色彩とは異なるものであった。しかし、酸化剤として H₂O や塩化ヒドロキシアンモニウム (HONH₃Cl) を添加したり、大気中で再焼成を行うことにより、赤色を呈することを見出した (次項上図)。



加えた酸素源の添加量はタンタルに対して 0.2, 0.5, 0.8 (無酸素源 : a, HONH₃Cl : b1~3, H₂O : c1~3) で添加した時の合成物の XRD 測定結果より、0.2, 0.5 当量の酸素源を添加した場合、無酸素源と同様に Ta₃N₅ のみの単相のピークが検出された(右図)。しかし、0.8 当量の酸素源を添加した場合は、酸素源が過度に存在するために Ta₃N₅ および TaON の混相のピークが検出されたことから、これ以上酸素源を添加すると酸化物 (Ta₂O₅) になると考えられる。これらのことから酸素源を添加する場合は 0.5 当量以下が適切であると判断した。



また、合成時に酸素源を添加することで合成物の色彩の変化が観察された。これらの合成物の拡散反射スペクトルを測定し、その結果から色彩計算を行い、L* a* b* 表色系を求めた(下表)。酸素源を添加することにより、赤色の彩度を示す a* の値が増加していることが確認できる。これらの中で、H₂O, HONH₃Cl に関わらず 0.5 当量の酸素源を添加した場合、最も a* の値が増加したことが確認できる。また、0.8 当量の酸素源を添加した場合、明度を示す L* の値が増加し、a* の値が減少したことが明らかである。これは、酸素源を過度に添加したため、合成物に TaON が混在していることが関与していると考えられる。

sample No	L*	a*	b*
#a-1	40.34	2.37	3.39
#b-1	45.05	15.28	12.98
#b-2	49.81	20.85	20.37
#b-3	55.87	20.30	21.40
#c-1	41.44	10.17	8.52
#c-2	55.82	25.27	25.40
#c-3	43.01	7.53	7.60

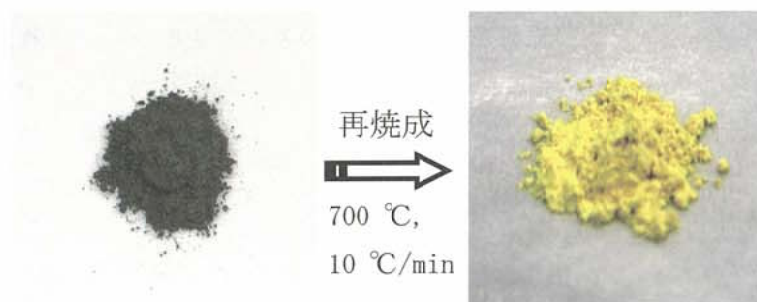
次に、液体アンモニア法で得られた Ta_3N_5 を大気中、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で再焼成を行った。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ は大気中の酸素によって Ta_3N_5 が酸化物に変化し始める温度である。そこで、a-1～c-3 すべての合成物に対して再焼成を行ったところ、合成物の構造には変化が見られなかった。しかし、すべての合成物の a^* の値が増加した。酸素源を添加した中でも、最も赤色を呈した 0.5 当量の合成物を再焼成した $L^* a^* b^*$ 表色結果を下表に示す。

Sample No	L^*	a^*	b^*
(a-1-1)	40.34	2.37	3.39
(a-1-2)	45.22	14.69	13.37
(a-1-3)	50.69	22.93	21.64
(b-2-1)	49.81	20.85	20.37
(b-2-2)	53.78	28.53	26.42
(b-2-3)	56.13	33.11	30.53
(c-2-1)	55.82	25.27	25.40
(c-2-2)	57.78	29.00	28.28

さらに 1h 保持を行うことにより、 a^* の値が増加した。中でも、0.5 当量の $HONH_3Cl$ を添加し、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、1h 保持で再焼成した Ta_3N_5 ($L^*:56.13$, $a^*:33.11$, $b^*:30.53$) が最も赤色を呈した。

5-3 タンタル酸窒化物の色彩特性

液体アンモニア法で得られたこれまでの $TaON$ は濃緑色 ($TaON\text{-Green}$) であり、本来の色彩とは異なるものであった。しかし、大気中で $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で再焼成を行うことにより本来の黄色 ($TaON\text{-Yellow}$) を呈することを見出した (下図)。



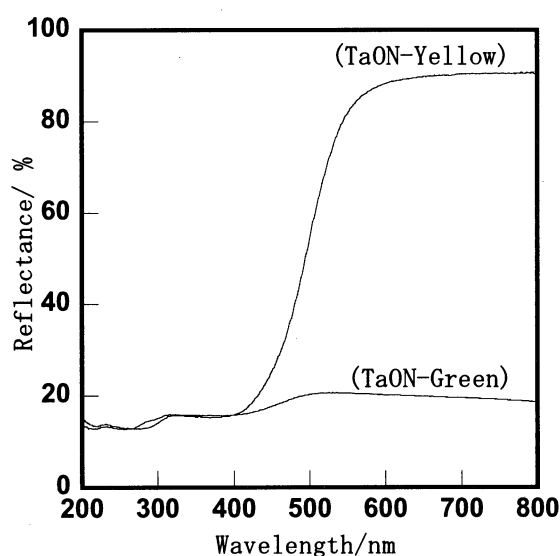
得られた $TaON\text{-Green}$ の XRD 回折パターンから $TaON\text{-Green}$ は $TaON$ 単相であり、再焼成を行っても構造が変化することは見られなかった。

$TaON$ でも Ta_3N_5 同様に合成物の拡散反射スペクトルを測定し、その結果から色彩計算を行い、 $L^*a^*b^*$ 表色系を求めた (下表)。

($TaON\text{-Green}$)	52.15	-2.50	4.89
($TaON\text{-Yellow}$)	84.20	-2.71	44.07

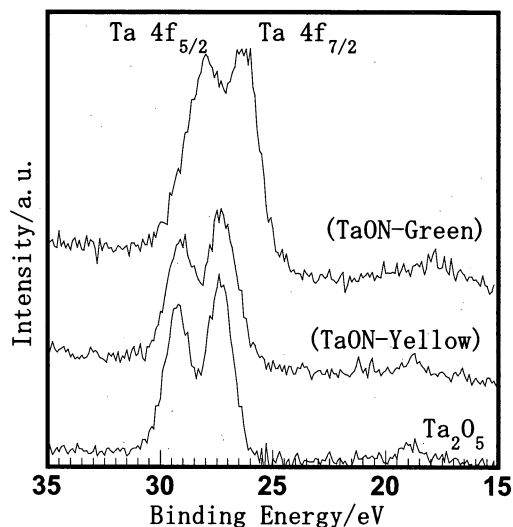
TaON-Green はほとんどの光を吸収しているのに対し、TaON-Yellow は 500 nm 以上の光を反射していることが確認された(次項上図)。L*a*b*表色系で比較すると黄色の彩度を示す b*の値と L*の値が増加していることが確認された。また、TaON-Green を真空下で再焼成を行ったところ色の変化が見られなかった。

TaON は窒素と酸素が規則正しく入っているため、加水分解してしまうオキシナイトライドの中でも非常に安定な物質であり、色を変化させるためには空気中の酸素と熱を加えることが必要であると考えられる。



XPS 測定の結果から TaON-Yellow の結合エネルギーは TaON-Green のそれに比べて高エネルギー側にシフトしており、 Ta_2O_5 の結合エネルギーより TaON-Green の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしていることがわかる(次項図)。つまり、前駆体合成時に $TaCl_5$ が液体アンモニア還元雰囲気下にあるために、タンタルイオンが低次の酸化状態になっていると考えられる。そのため、空気中で再焼成を行うことで酸素が酸化剤として働き、本来の価数である V 価になったと考えられる。

Ta_3N_5 の合成時に酸化剤として $HONH_3Cl$, H_2O を添加した時に色彩が鮮やかになった理由も還元雰囲気下での抑制剤として関与したためであると考えられる。



6. 今後の展開

6-1 タantal窒化物・酸窒化物の色彩制御

液体アンモニア法で合成する場合、還元雰囲気下にあるため Ta の価数を V 価に保つことが重要であることが明らかになった。また、酸窒化物では N と Ta, O と Ta が結合するので、軌道が混ざると予想され、価電子帯には電子の入った N2p 軌道が主軌道になると予想される。一方、伝導帯には Ta5d 軌道が主軌道になると予想される。そのため、N2p から Ta5d となりバンドギャップが小さくなると予想され、窒素の量を制御することができれば N2p 軌道と Ta5d 軌道とのバンドギャップが制御でき、目的の色を出すことができると考えられる。

6-2 複合窒化物の合成法の検討

液体アンモニア法の特徴として合成時の原料調整が容易であることがあげられる。現在、Ta 系の赤色顔料では TaLaON₂、黄色顔料では TaCaO₂N が知られている。このように複数の金属を混合して目的の赤～黄色顔料の合成法を検討する。