

環境にやさしい青色顔料

新潟大学自然科学系生産デザイン工学系列（工学部）

准教授 戸田 健司

2022年11月17日

顔料とは？

- 着色に用いる粉末で、水や溶剤に不溶のものを「顔料」、溶解するものを「染料」と呼ぶ。



従来の無機顔料の問題点

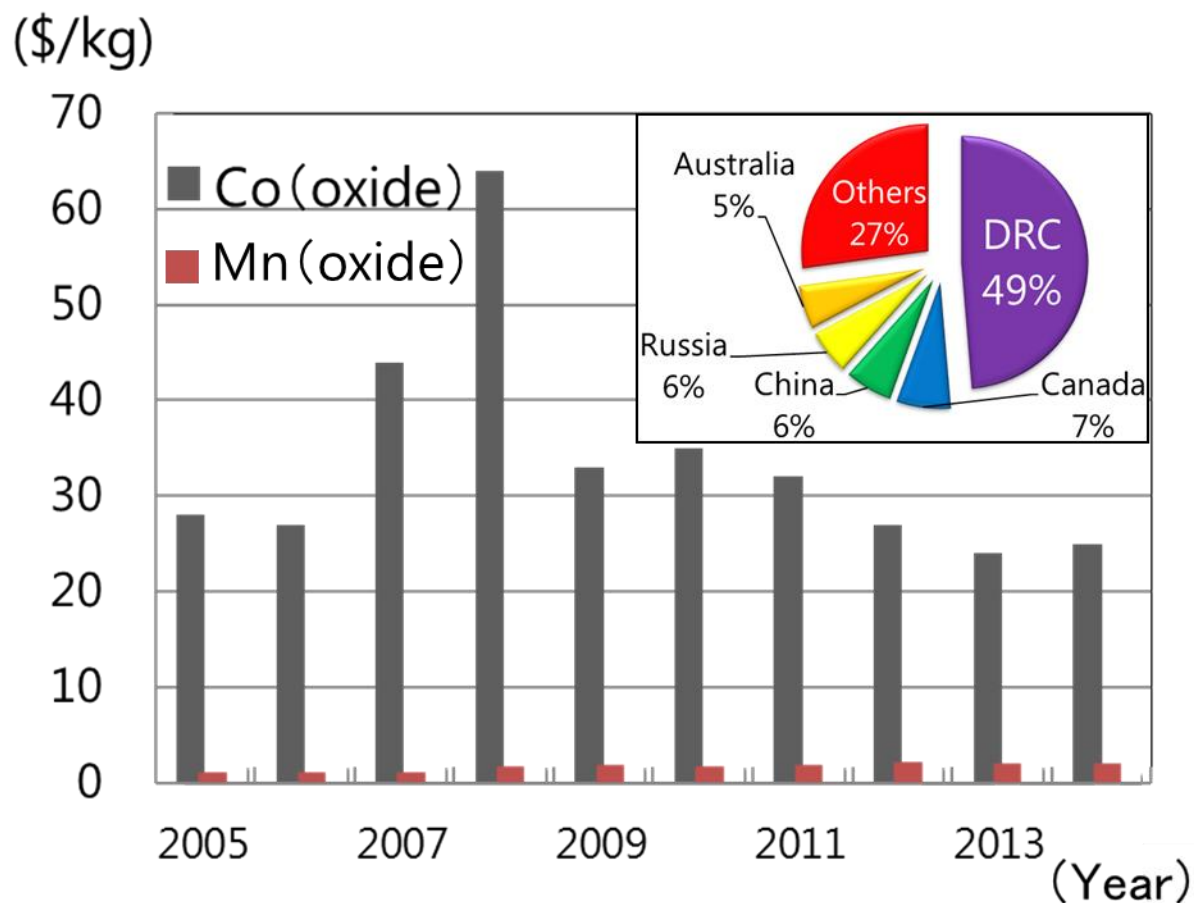
- 良い発色を示す無機顔料の多くは、強い毒性を示す金属を使用している
 - 黄色顔料の CdS
 - 赤色顔料の Pb_3O_4
 - 青色顔料の CoAl_2O_4 (コバルトブルー)
- 特に青色顔料の CoAl_2O_4 におけるコバルトは、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)において、発がん性が指摘されており、今後使用が制限される可能性が高い。





コバルトブルーの問題

- JOGMECの鉱物資源マテリアルフローによれば、生産国の政治的な不安定性により、コバルトは価格の変動が大きい。



先行研究としてのインミンブルー

- インミンブルー (YInMn Blue) は、安価なマンガンを着色成分とする青色顔料である。Yは希土類のイットリウム、Inはインジウム、Mnはマンガンである。
- 2009年に、オレゴン州立大学のMas Subramanian教授らにより、他の研究において偶然発見された。

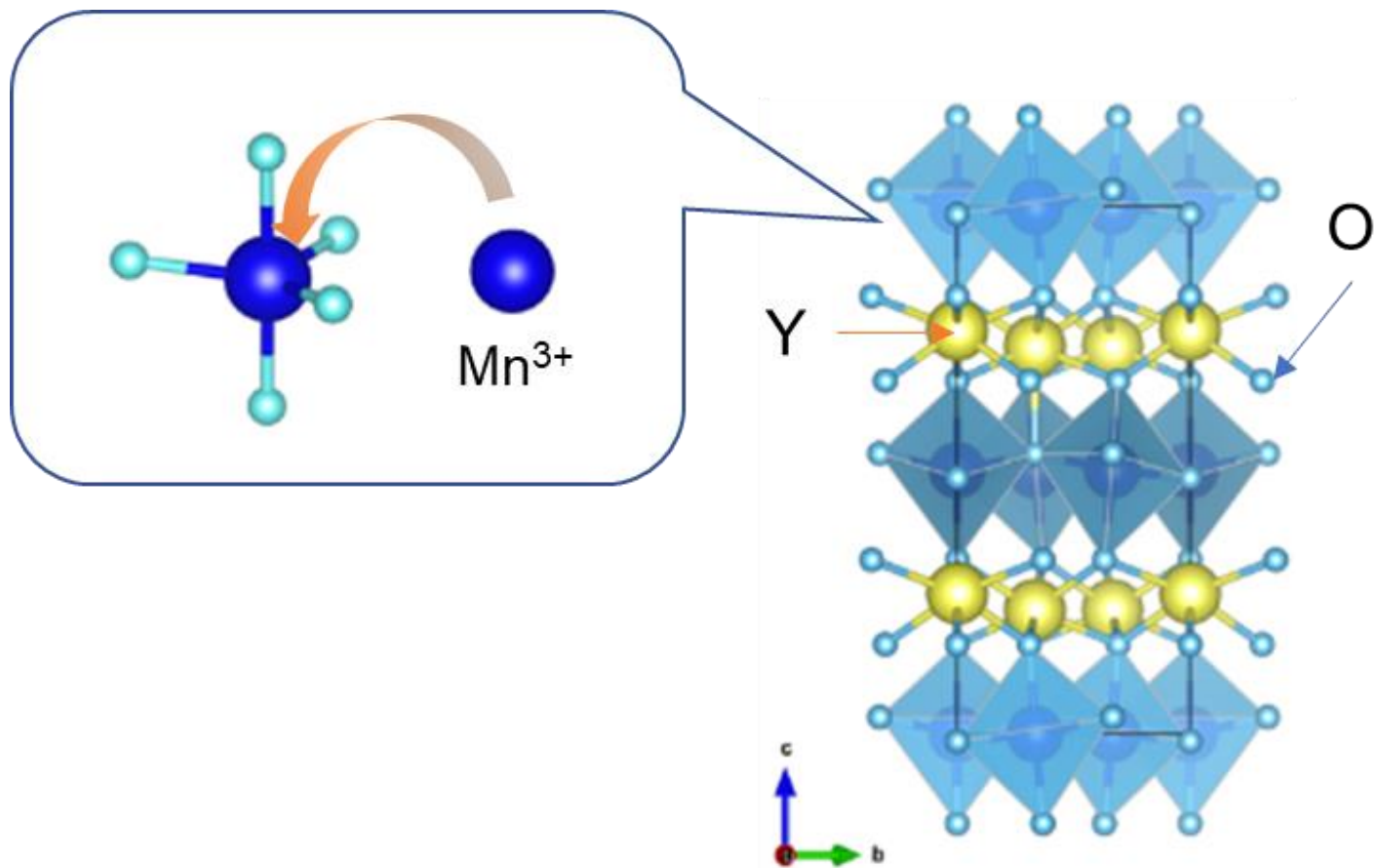


Mas Subramanian教授による研究室で合成した粉末試料の写真

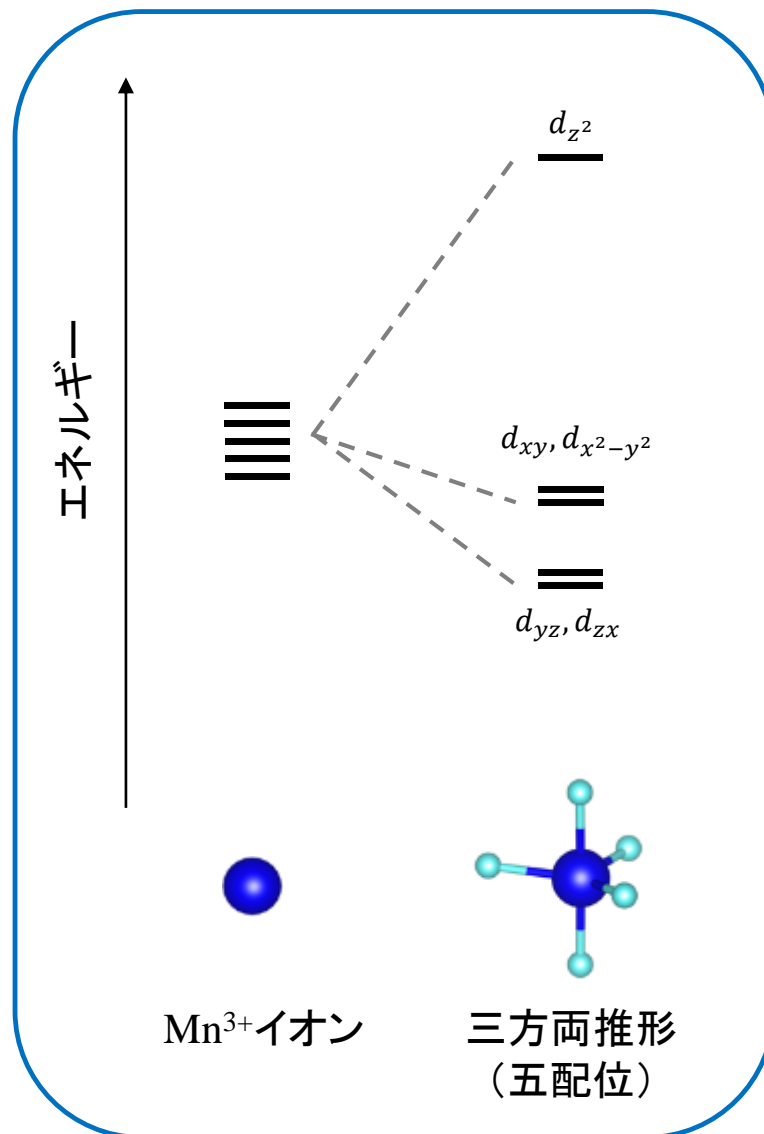
インミンブルーの問題点

- インジウムの価格が高い。(最近の価格で3万/kg以上)
- インジウムは希少金属であり、ディスプレイで多く使用されていることから枯渇が心配される。
- インジウムにも毒性がある。(動物実験で、重度の肺障害や肺炎、肺腺がんなどの症状が確認されている。IARCの発癌性リスクでもインジウムはGroup2A(ヒトに対する発癌性がおそらくある化学物質、混合物、環境)に属している。)

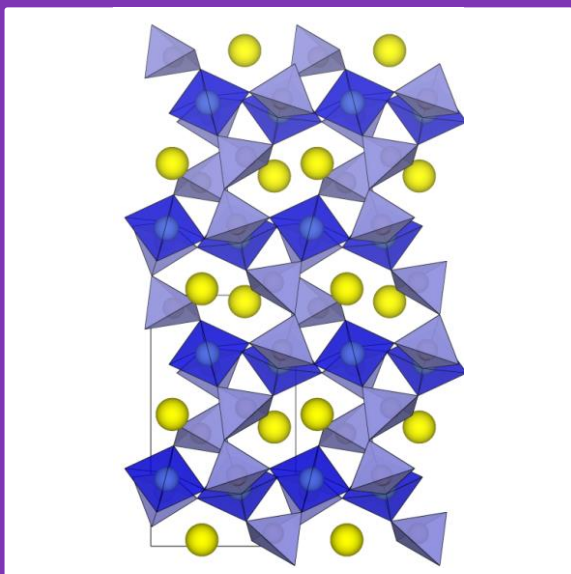
インミンブルーの結晶構造



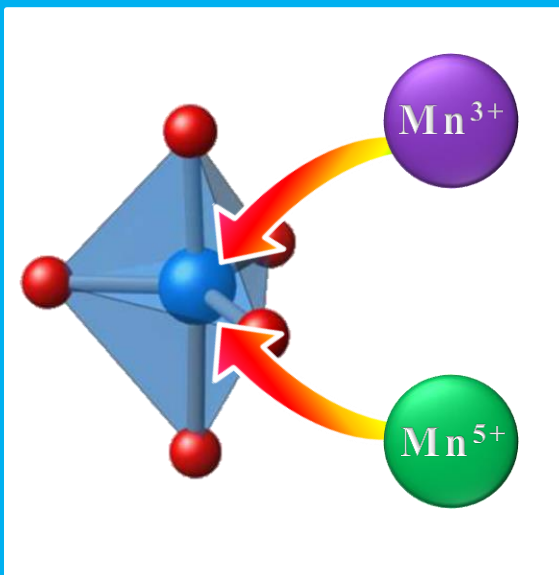
インミンブルーはなぜ青色か？



本研究における新規顔料設計方針



固溶サイトを有する母体 結
晶の探索、および選択



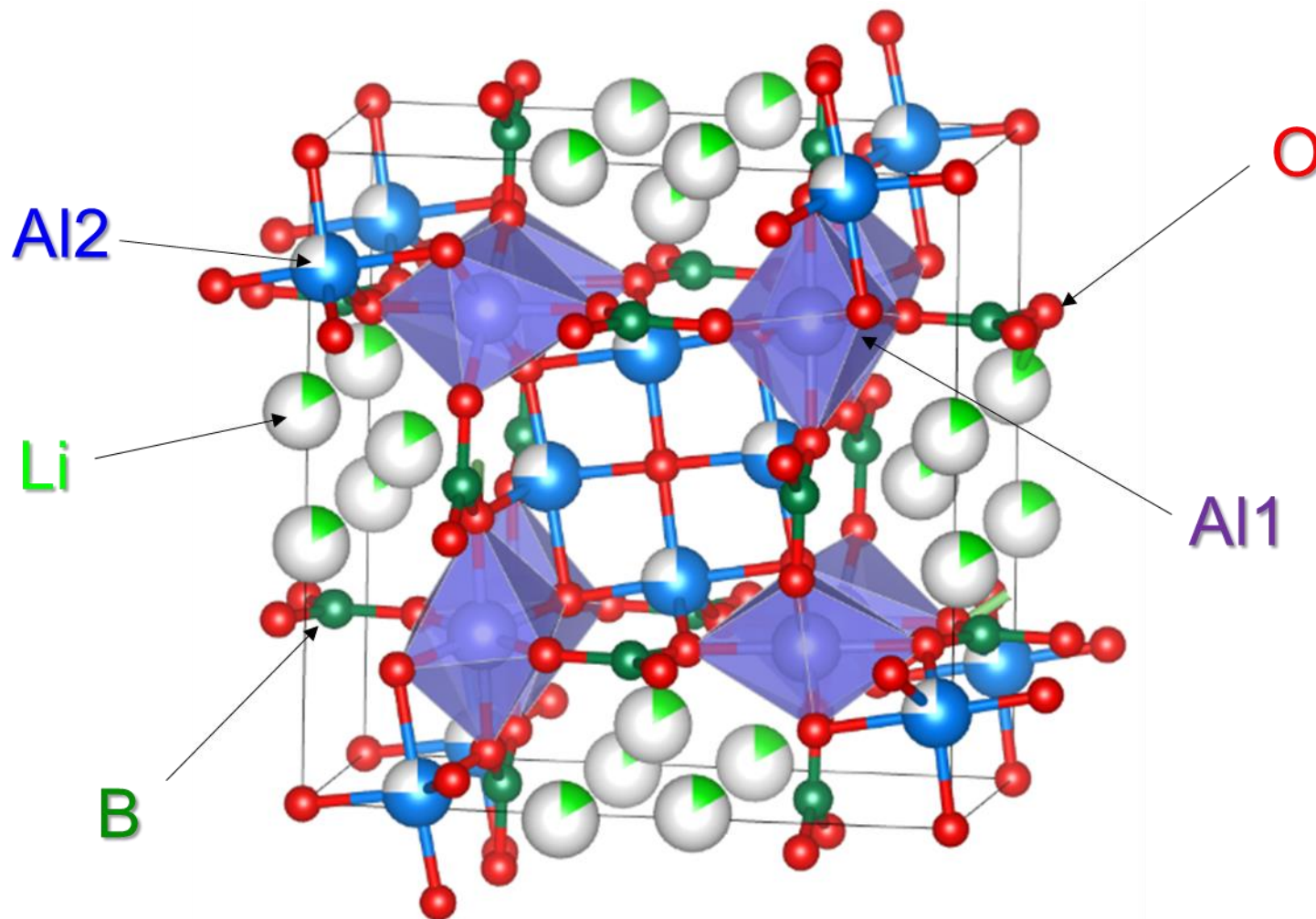
固溶サイトへのMn固溶



青色顔料の合成

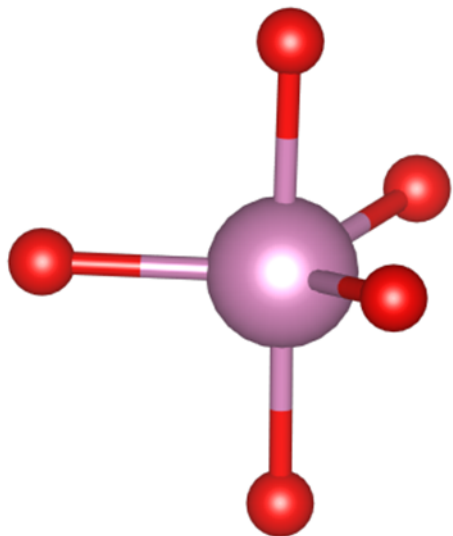


母体構造の選択

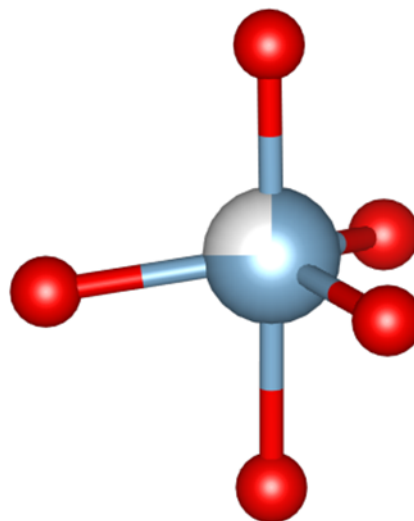
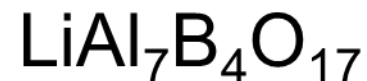


$\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ の結晶構造

青色の発色に適した三方両錐形の配位



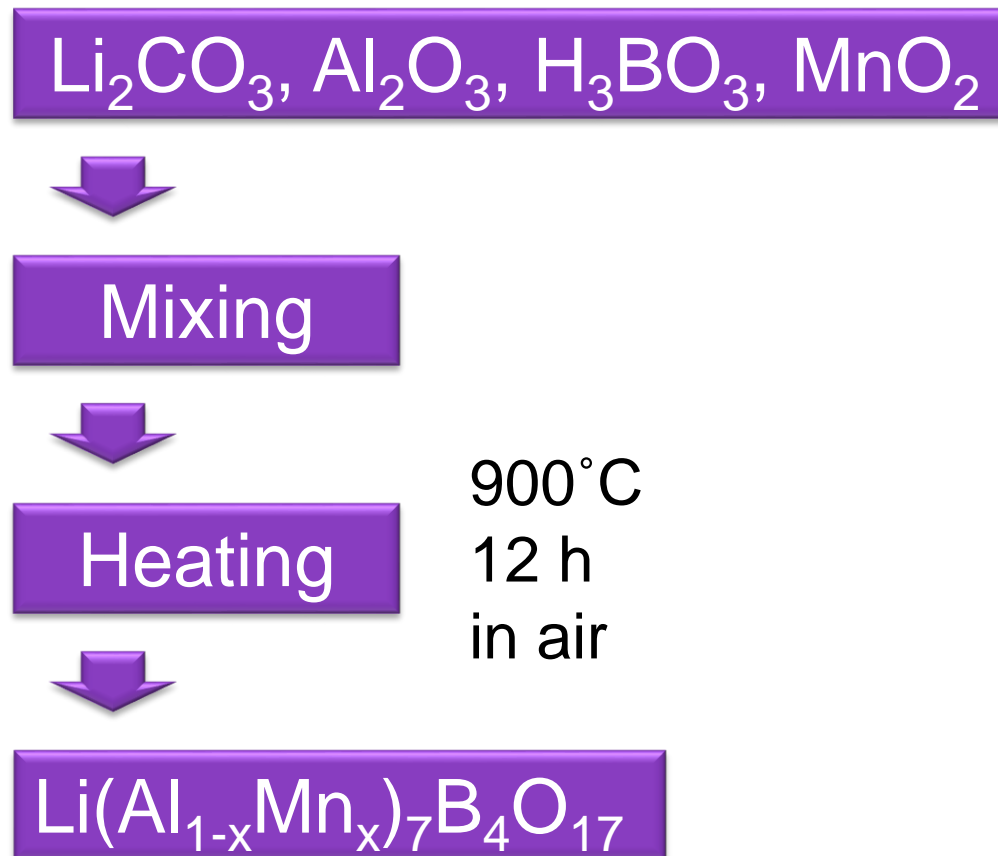
$I(\text{In1-O4}) = 2.121(7) \text{ \AA}$
 $I(\text{In1-O3}) = 2.098(9) \text{ \AA}$
 $I(\text{In1-O2}) = 2.09(4) \text{ \AA}$
 $I(\text{In1-O1}) = 2.09(3) \text{ \AA}$
 $I(\text{In1-O4}) = 2.121(7) \text{ \AA}$



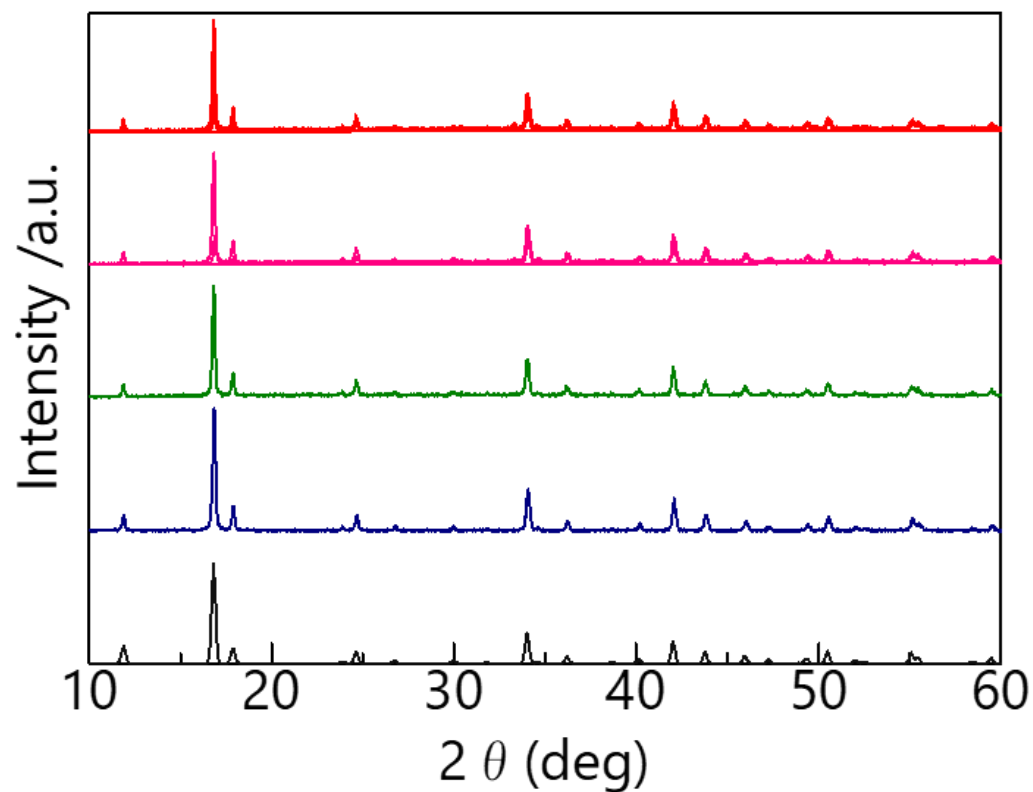
$I(\text{Al2-O3}) = 2.000(3) \text{ \AA}$
 $I(\text{Al2-O1}) = 1.8879(16) \text{ \AA}$
 $I(\text{Al2-O1}) = 1.8879(16) \text{ \AA}$
 $I(\text{Al2-O2}) = 1.8814(12) \text{ \AA}$
 $I(\text{Al2-O3}) = 1.804(3) \text{ \AA}$

青色顔料の合成

- 一般的な固相合成法により容易に合成できる。
- 安価な原料のみで合成できる。



XRDパターン



$\text{Li}(\text{Al}_{0.90}\text{Mn}_{0.10})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ (Sample)

$\text{Li}(\text{Al}_{0.92}\text{Mn}_{0.08})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ (Sample)

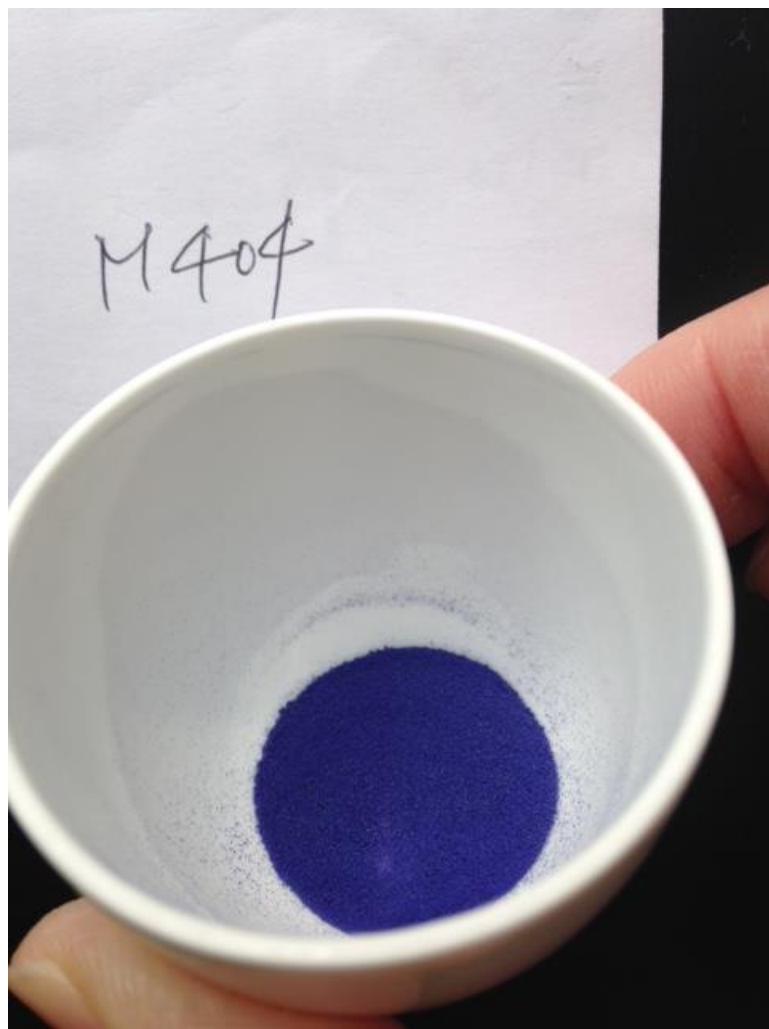
$\text{Li}(\text{Al}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ (Sample)

$\text{Li}(\text{Al}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ (Sample)

$\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ (ICSD #84240)

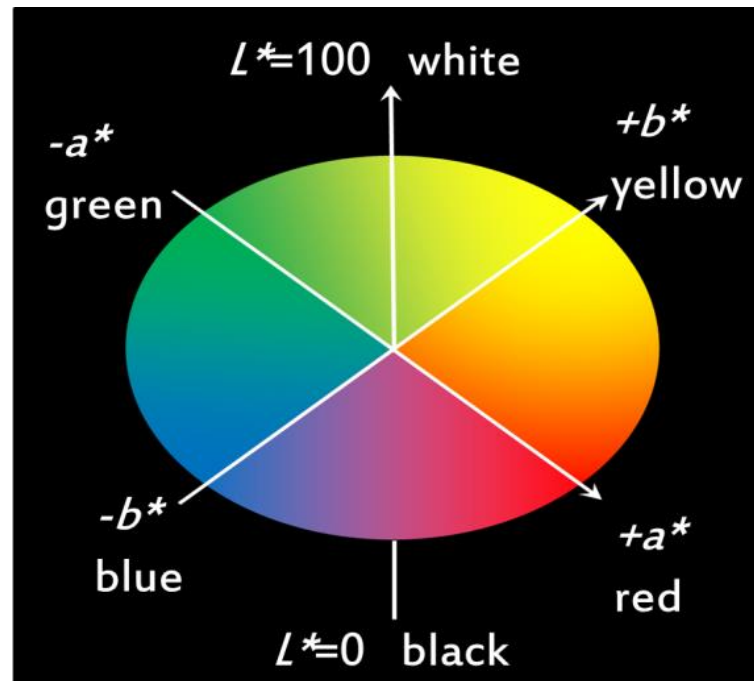
新規青色顔料

- 深い青色の発色を示している。



CIE $L^*a^*b^*$

- $L^* = 0$ は黒、 $L^* = 100$ は白
- a^* 、負の値は緑で、正の値は赤
- b^* 、負の値は青、正の値は黄



CIE L*a*b*

- コバルトブルーより純粋な青色で、インミンブルーに匹敵する。

無機顔料	L*	a*	b*
$\text{Li}(\text{Al}_{0.99}\text{Mn}_{0.001})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	80.2	+5.16	-11.7
$\text{Li}(\text{Al}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	61.9	+11.4	-22.8
$\text{Li}(\text{Al}_{0.999}\text{Mn}_{0.01})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	52.7	+13.1	-25.8
$\text{Li}(\text{Al}_{0.95}\text{Mn}_{0.02})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	48.2	+8.1	-31.4
$\text{Li}(\text{Al}_{0.90}\text{Mn}_{0.05})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	35.4	+8.9	-18.2
$\text{Li}(\text{Al}_{0.98}\text{Mn}_{0.10})_7\text{B}_4\text{O}_{17}$	25.9	+5.67	-11.5
インミンブルー	35.7	+10.8	-45.0
コバルトブルー	45.2	-14.2	-38.1

従来技術とその問題点

既に実用化されている青色顔料として、コバルトブルーがあるが、

コバルトの毒性（発がん性）

コバルトの希少性

等の問題があり、安価で環境にやさしい代替材料が求められている。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術における青色顔料コバルトブルーの毒性の問題点を改良することに成功した。
- 毒性の強いコバルトを代替する青色顔料としてインミンブルーがあったが、高価なインジウムを原料として用いているため応用用途は限定されていた。
- 本技術の適用により、価格はインミンブルーの1/5程度まで削減される。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、セラミックスや陶器等の着色に適用することで安全性とコストダウンのメリットが大きいと考えられる。
- また、安全性が高いことから、玩具・クレヨン・化粧品のような分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、基礎的な合成技術として色調を評価できるところまで開発済み。
- 今後、粒子形状や分散性についての実験データを取得していく。

企業への期待

- 実用顔料の評価技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- コバルトブルーまたはインミンブルーを現在利用しており、安全性や価格の問題で代替品を探索している企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 青色顔料
- 出願番号 : 特願2022-182848
- 出願人 : 新潟大学
- 発明者 : 戸田健司

産学連携の経歴

- 2011年 大学発ベンチャー
N-ルミネセンス株式会社設立



お問い合わせ先

新潟大学地域創生推進機構

TEL 025-262-7554

FAX 025-262-7513

e-mail; onestop@adm.niigata-u.ac.jp