

称号及び氏名 博士（工学） 米田 美佳

学位授与の日付 2019年9月25日

論文名 「固相反応法による青色顔料コバルトブルーの合成条件と色調の関係に関する研究」

論文審査委員 主査 小西 康裕

副査 安田 昌弘

副査 齊藤 丈靖

副査 野村 俊之

論文要旨

スピネル型酸化物であるアルミン酸コバルトを主成分とするコバルトブルーは、熱的・化学的安定性が優れており、青色顔料としてセラミックス、プラスチックなど幅広い分野で用いられている。コバルトブルー粉末の合成法としては、共沈法やゾルゲル法などの液相法も近年盛んに研究されているが、工業的にはコストパフォーマンスに優れた固相反応法が従来から利用されてきた。固相反応法によるコバルトブルー粉末の合成プロセスは、原料の選択、原料粉末の分散混合、焼成、粉砕などの各種工程から構成されている。このため、複数の操作因子が最終生成物であるコバルトブルー粉末の色調に影響を与えると考えられるが、各種の操作因子とコバルトブルーの色調との関係について系統的に研究が行われていないのが現状である。また、固相反応法では、焼成工程におけるエネルギー使用量が多いため、焼成工程の低温化と時間短縮を図ることは省エネルギーの観点から重要である。さらに、価格・供給リスクを伴う希少元素 Co が原料粉末に含まれることから、Co 使用量を削減する方策を講じることも重要である。

本論文は、固相反応法によるコバルトブルー粉末の合成条件として、原料粉体（Co 源、Al 源）の種類、原料粉体の粒子径と混合比（Co/Al モル比）、原料粉体の混合時間、焼成の温度と時間に着目し、これら主要な操作条件がコバルトブルーの色調（明度および彩度）に与える影響について系統的な実験を通して明らかにすることを研究目的としている。さらに、希少元素 Co の使用量削減を図るために、コバルトブルーの中実粒子とともにコアシェル粒子（ α -アルミナ粒子表面をアルミン酸コバルト層が被覆）の合成方法を開発するとともに、コアシェル粒子の色調に及ぼす合成条件の影響を明らかにする。本論文の各章の概要は、次のとおりである。

第1章では、本論文の研究背景をまとめるとともに、研究目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、原料粉体の混合時間と焼成温度を広範囲に変化させて、固相反応法によるコバルトブルーの合成実験を行った。その結果、原料（水酸化アルミニウム、四酸化三コバルト）の混合時間を 1~200 min の範囲で変化させても、生成するコバルトブルーの色調は明度が 44.2~48.9、彩度が 21.2~22.7 とほとんど変化しないことが分かった。一方、焼成温度を 800°C から 1200°C に上昇させた場合、生成物の明度は 43.0~48.3 の範囲内であるが、彩度は 6.1 から 43.2

に著しく向上した。また、生成物の X 線回折分析から、焼成温度の上昇に伴って、結晶相が四酸化三コバルトから中間生成物 ($\text{Co}_2\cdot x\text{Al}_1+x\text{O}_4$ 固溶体) を経てアルミン酸コバルトへと変化することが判明した。さらに、焼成条件と生成相の関係から、 1200°C で 2 h の焼成条件下で、アルミン酸コバルトの生成反応は完了することが分かった。

第 3 章では、原料粉体 Co 源として四酸化三コバルトを用いて、原料粉体 Al 源の種類 (水酸化アルミニウム、 γ -アルミナ、 α -アルミナ) および粒子径 (中位径 $3.32\ \mu\text{m}$ と $9.78\ \mu\text{m}$ の α -アルミナ) がコバルトブルーの色調に与える影響について検討した。なお、原料粉体の Co/Al モル比 1/2、原料粉体の混合時間 100 min、室温から 1200°C までの昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 2 h である。本操作条件下で合成されたコバルトブルーの明度は、結晶子サイズや Al 源の種類には影響されなかったが、中位径の減少に伴って 31.0 から 49.1 に増加した。コバルトブルーの粒子径と原料 Al 源の粒子径の間には正の相関が成立したことから、原料 Al 源の粒子径は明度の制御において重要な操作因子であることが明らかになった。また、コバルトブルーの彩度は、原料 Al 源の種類に依存し、 α -アルミナを用いた場合に最大彩度 52.4 を示した。この Al 源の影響は、焼成過程における四酸化三コバルトから酸化コバルトへの還元温度の違いに起因することが熱分析から示唆された。

第 4 章では、原料粉体 Al 源として γ -アルミナを用いて、原料粉体 Co 源の種類 (四酸化三コバルト、水酸化コバルト) および粒子径 (中位径 $0.26\ \mu\text{m}$ と $6.60\ \mu\text{m}$ の水酸化コバルト) がコバルトブルーの色調に与える影響について検討した。なお、原料粉体の Co/Al モル比 1/2、混合時間 100 min、室温から 1200°C までの昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 2 h である。本条件下で合成されたコバルトブルーの明度は、Co 源の種類や粒子径の影響を受けず、 $42.8\sim 46.5$ のほぼ一定値を示した。一方、コバルトブルーの彩度は、Co 源の粒子径と種類に依存した。すなわち、水酸化コバルト粒子径が $6.60\ \mu\text{m}$ から $0.26\ \mu\text{m}$ に減少するに伴い、彩度が 41.5 から 47.6 に増加した。これは、原料粉末 Co 源粒子が小さい方が Al 源粒子との接触面積が相対的に増加し、コバルトブルー生成反応が促進されたためと推察される。また、Co 源の種類としては、熱分解過程を経て四酸化三コバルトとなる水酸化コバルトを用いた方がコバルトブルーの彩度が向上した。

第 5 章では、コバルトブルー合成における希少元素 Co 使用量を削減するために、 α -アルミナ粒子 (コア) の表面全体にアルミン酸コバルト層 (シェル) が存在するコアシェル型粒子の合成方法を開発した。具体的には、原料粉体として、コアとなる α -アルミナ大粒子 (中位径 $9.78\ \mu\text{m}$) とシェル前駆体となる水酸化コバルト小粒子 (中位径 $0.26\ \mu\text{m}$) を用いた。両粉体試料を乾式混合した後、焼成処理 (昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 1200°C 、保持時間 2 h) を行った。原料粉体の Co モル分率 ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Al})$) は $0.030\sim 0.50$ であり、混合時間は 100 min である。本操作条件下において、 α -アルミナ粒子表面にアルミン酸コバルト層が形成されたコアシェル型コバルトブルーが合成できることが、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 元素分析から明らかになった。とくに、Co モル分率 $0.059\sim 0.33$ の原料粉体を用いて合成されたコバルトブルーは、市販品と同等の色調を示した。一方、アルミン酸コバルトの化学量論比である Co モル分率 0.33 を境にして、Co モル分率 $0.33\sim 0.5$ の範囲では黒色の四酸化三コバルトが残存するためにコバルトブルーの明度および彩度が低下した。

第 6 章では、コアシェル型コバルトブルー合成における原料粉体 Co モル分率と焼成条件の関係について検討した。なお、原料粉体の Co モル分率 $0.059\sim 0.20$ 、混合時間 100 min、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼成温度 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 、保持時間 $0\sim 50\ \text{h}$ である。本操作条件下において原料 Co モル分率を減少させると、低温・短時間の焼成処理でも、 1200°C 焼成時と同等の色調を示すコアシェル型コバルトブルーを合成できることが分かった。したがって、コバルトブルーのコアシェル構造化は、Co 使用量の削減とともに、合成操作の省エネルギー化にも寄与する。

さらに、コアシェル構造の生成過程を考察するために、モデル試料 (アルミナ板表面に Co 源粒子層を形成) の焼成実験を行い、焼成物の EDX 元素分析によって Co イオン拡散距離を 2 次元方向 (アルミナ板の深さ方向と表面方向) に測定した。その結果、Co イオン拡散によるアルミン酸コバルト生成は、アルミナ板の深さ方向に比べて表面方向に優先的に起こることが分かった。

したがって、原料粉末の混合段階においてアルミナ大粒子の表面を Co 源小粒子が不均一に被覆していても、焼成段階では Co イオン拡散がアルミナ表面方向に優先して起こるために、アルミナ表面をアルミン酸コバルト層が均一に被覆する傾向が顕著に現れてコアシェル構造が形成されたと推察される。

第 7 章では、本論文における各章の研究成果を総括したうえで、今後の研究展望を示した。

審査結果の要旨

本論文は、アルミン酸コバルトを主成分とする青色顔料コバルトブルーの固相反応法による合成条件と色調（明度および彩度）の関係について実験的研究を系統的に行ったものであり、以下の成果を得ている。

1) 原料粉体（水酸化アルミニウム、四酸化三コバルト）の焼成温度は、コバルトブルー彩度に大きく影響することを明らかにした。また、原料粉体の混合時間は、コバルトブルーの明度および彩度に影響を与えないことを示した。

2) 原料粉体 Al 源の種類と粒子径は、コバルトブルー色調の制御において重要な操作因子であることを見出した。すなわち、彩度は Al 源の種類（水酸化アルミニウム、 γ -アルミナ、 α -アルミナ）に依存し、 α -アルミナを用いた場合に最大彩度を示した。また、Al 源（ α -アルミナ）中位径が減少するに伴い、明度は増加した。

3) 原料粉体 Co 源の種類と粒子径も、コバルトブルー彩度を制御するうえで重要な操作因子であることを明らかにした。すなわち、Co 源として四酸化三コバルトよりも水酸化コバルトを用いた方が彩度は向上した。また、Co 源（水酸化コバルト）中位径の減少に伴って Co 源粒子と Al 源粒子の接触面積が相対的に増加し、コバルトブルー生成反応が促進されるために彩度は増加した。一方、原料粉体 Co 源の種類や粒子径は、明度に影響を与えないことを示した。

4) コバルトブルー合成における希少元素 Co 使用量を削減するため、 α -アルミナ粒子（コア）の表面全体にアルミン酸コバルト層（シェル）が存在するコアシェル型粒子の合成方法を開発した。原料粉体 Co モル分率（ $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Al})$ ）が 0.059~0.33 の条件下で合成されたコバルトブルーは、市販品と同等の色調を示すことを明らかにした。これは、原料粉末の焼成段階において Co イオン拡散がアルミナ表面方向に優先して起こり、アルミナ表面をアルミン酸コバルト層が均一に被覆する傾向が顕著に現れるためである。

以上の諸成果は、固相反応法によるコバルトブルーの合成条件と色調の関係について学術的のみならず工業的にも重要な知見を与えるものであり、青色無機顔料の合成において貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。