研究論文

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔9〕，306–310（2014）

—小特集　色材・コーティング領域におけるナノテクノロジー—

有機金属化合物を出発原料とする無機黄色透明薄膜の創製

太田達也*・有本邦夫*,†・辻本明子**・渡邉順司**・池田能幸**

*㈱日本コーティング　兵庫県尼崎市大物町1-8-8（〒660-0823）
**甲南大学理工学部機能分子化学科　兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1（〒658-8501）
† Corresponding Author, E-mail: arimoto@za3.so-net.ne.jp

（2014年6月30日受付，2014年8月20日受理）

要　　旨

バナジウム（Ⅲ）アセチルアセトナートと2-エチルヘキサン酸ビスマス（Ⅲ）およびアルコキシシランのオリゴマーを有機溶剤に溶解させ，硬質ガラス基板に塗布後，焼成することにより，黄色透明薄膜が得られた。UV-Vis測定では440 nm付近に極大吸収波長が見られた。SEM観察において，粒子は約100 nmの大きさで薄膜中に存在していることがわかった。元素マッピングではVとBiが同じ位置に存在しており，バナジウムとビスマスの複合酸化物が形成されていると考えられた。XPS測定とラマン分光測定では黄色物質はバナジン酸ビスマスであることを確認した。これらのことより，バナジン酸ビスマスがアルコキシシランのオリゴマーを反応の場として合成され，その粒子径はナノサイズであることがわかった。

キーワード：バナジン酸ビスマス，黄色透明膜，無機透明膜，ナノ粒子

1. 緒　　言

テレビモニターや照明に用いられる光の三原色は赤（R），緑（G），青（B）であり，カラーフィルターなどには主として有機顔料が用いられている。しかし，有機顔料は耐熱性に劣るため，耐久性が要求される照明などの分野での使用は制限される場合が多い。無機顔料は耐熱性に優れているが，透明性が要求される用途では，粒子径がナノサイズでなければならない。赤はナノサイズの金コロイドがよく知られている[1)]。粒子径約10 nmの金とアルコール溶剤からなる金コロイドを自動車のサイドランプの表面に塗布，乾燥させ，その金属の上にオルガノシロキサンを塗布，焼成することにより赤色透明膜が得られている[2)]。青はナノサイズのアルミン酸コバルトが市販されており，このアルミン酸コバルトのアルコール分散液を自動車用ハロゲン電球表面に塗布，乾燥させ，その青色層の上にシリカ釉薬液を塗布，焼成することにより青色透明膜が得られている[3)]。このように耐熱性，透明性に優れた膜を形成する赤色，青色無機顔料の入手は容易であるが，透明性に優れた緑色無機顔料は見当たらない。緑色のベースとなる黄色無機顔料としてバナジン酸ビスマスは好ましい顔料であるが，ナノサイズのバナジン酸ビスマスは市販されていない。

Galembeckらは，2-エチルヘキサン酸ビスマスとバナジウム（Ⅳ）オキシアセチルアセトナートを有機溶剤に溶解させ，混合し，溶剤を蒸発させた後に400～500℃で焼成し，粒子径0.65～1.40 μmのバナジン酸ビスマスを得ている[4)]。

本報では，バナジウム（Ⅲ）アセチルアセトナート（$V(acac)_3$）と2-エチルヘキサン酸ビスマス（Ⅲ）（2-EHBi）およびアルコキシシランのオリゴマーを有機溶剤に溶解させ，硬質ガラス基板に塗布後，焼成することにより，アルコキシシランのオリゴマーから形成されるマトリックスを反応の場とする，ナノサイズのバナジン酸ビスマスの作製と黄色透明薄膜の創製について検討した。

2. 実　　験

2.1　アルコキシシランのオリゴマーの調製

テトラエトキシシラン10.4 g（0.05 mol/L），メチルトリメトキシシラン20.4 g（0.15 mol/L），フェニルトリエトキシシラン72.0 g（0.3 mol/L），2-プロパノール70 gを秤量し，この液に攪拌しながら3 mol/L塩酸水溶液5 gを徐々に添加した。塩酸水溶液の滴下にともない，温度は50℃まで上昇したが，加温せず，8時間攪拌した。その後，ジエチルアミノエチル基を有するイオン交換樹脂を加え，塩酸を除去し，ろ過した。ろ液に無水硫酸ナトリウムを加え，ろ過後，ろ液を減圧濃縮した後，2-プロパノールを加え，不揮発分20％のアルコキシシランのオリゴマー溶液を調製した。

2.2　試料溶液の調製と薄膜の作製

バナジウムおよびビスマス源として，バナジウム（Ⅲ）アセチルアセトナート（$V(acac)_3$）と2-エチルヘキサン酸ビスマス（Ⅲ）2-エチルヘキサン酸溶液（Bi：25％）（2-EHBi）を用いた。エタノールにV：Bi＝1：1のモル比となるように$V(acac)_3$および2-EHBiを加えて，約30分間撹拌した。この溶液にアルコキシシランのオリゴマーを**Table 1**に示す割合で添加し，約10分間撹拌して試料溶液を調製した。焼成によりバインダーと成り得るアルコキシシランのオリゴマーを使用しなかった例も検討した。また，VとBiの併用効果を確認することを目的として，V単独使用例とBi単独使用の例も検討した。

得られた試料溶液を硬質ガラス基板にディップ法で塗布（牽引速度：4 mm/sec）した後，440℃で5分間焼成することによ

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material