The Effects of the Atmosphere of the Heat Treatment on the Colour of CdS

Makoto TSUNASHIMA* and Kenzo MOHRI*
*Mitsubishi Metal Corporation**

Abstract

The effects of the atmosphere of the heat treatment on the colour of CdS were studied. Original sample is CdS powder 99.999% of purity. It was heat-treated under the four atmospheres, and treated in a nitric acid solution.

The lattice constant, particle size and spectral reflectance curves of these treated specimens were measured.

As the results, CdS showed remarkably an increase of the rising slope of spectral curve and more brightness in color than other samples by the heat treatment in an atmosphere of oxygen, and meanwhile, it gave a tendency of dark reddening in nitrogen, in vacuo and in sulfur. An increase of hexagonality and particle size were promoted in the presence of sulfur.

Therefore, it is assured that the existence of oxygen in an atmosphere affects to brighten the colour of CdS.

* Kitabukuro-machi, Omiya City, Saitama, Japan

CdS の加熱処理ふん囲気の色調におよぼす影響

綱 島 真*・毛利 憲 三*

要 旨

カドミウム系顔料の一品種であるところの CdS に関して、焼成ふん囲気の色調におよぼす影響を検討した。

試料としては高純度 CdS (99.999%) を使用し、これを種々の条件で加熱処理した。

これら処理試料に対して結晶多形、格子定数、粒子径ならびに分光反射率曲線などを測定した。

以上の結果、CdS を加熱処理するふん囲気として酸素が存在するときは、分光曲線の吸収端の立上りこう配が大きくなるとともに色調は他の試料に比較して著しく鮮明となることが示された。また、ふん囲気が窒素、減圧さらにイオウの場合は、立上りこう配が小さくなり、色調も暗赤色化していくことが見いだされた。六方度と粒子径の増加はイオウふん囲気の場合に著しく促進された。

したがって、原理の解明はできなかったが、CdS の鮮明な色調のものを得るためには酸素の存在がきわめて有効であることが見いだされた。

1. 緒 言

カドミウム系顔料の色調と特性に関しては多くの研究、報告がある^{1)~8)}。それらのうち、CdS 組成の顔料に関しては佐藤¹⁾、また CdS-CdSe 組成に関しては Eroles ら²⁾あるいは山内ら³⁾、さらに CdS-ZnS 組成に関しては Cherin ら⁴⁾あるいは Kane ら⁵⁾が主として結晶学的研究を行なっている。また著者ら^{6)~8)}もこれら組成の顔料全般にわたって製造工程の解析と色調変化の原因解明を行なってきた。

一方、これらの研究に関連して CdS, CdSe などの化合物の非化学量論性、および結晶表面あるいは内部の酸素に関する研究も行なわれている。特に CdS 単結晶については酸素が CdS 結晶内に入り、電気特性などに影響をおよぼすことが報告されている^{9)~13)}。また Daweritz ら¹⁴⁾は CdSe に関し、Ludeke¹⁵⁾は II-VI 化合物全般にわたって同様な研究を報告している。CdS の組成が化学量論的当量から主として Cd 過剰になっていることは、Hársy ら¹⁶⁾、Clark ら¹⁷⁾により、同じく CdSe に関して

は Reisman ら¹⁸⁾によって報告されており、共にイオウあるいはセレンの空孔によるものと述べている。

以上のべたような研究経緯を総合すれば、CdS の色調および諸特性はイオウあるいは酸素のわずかな量によって変化することが推察できる。したがって本報告では、CdS の色調に対するイオウと酸素の影響を検討するため、色調が最も大きな影響を受ける加熱処理ふん囲気の効果を追求した。

2. 実験方法

2.1 試 料

原試料は 99.999% の高純度 CdS 粉末を用いた。粒子は電子顕微鏡写真および窒素ガス吸着法による比表面積の測定によると、ほぼ均一で約 170nm の大きさをもっている。結晶形は Short ら¹⁹⁾の式の修正式⁹⁾により粉末 X 線回析図から算出すると、六方度(結晶全体に占める六方晶の割合)は約 20% となった。これから原試料は低温安定形の立方晶に近いものといえる。

試料は 10g を内容積約 40cc の石英管に入れ、ふん囲気を調整した後加熱処理を行なった。

2.2 処理条件

加熱処理の詳細な条件は表-1 に示した。前処理はす

昭和 48.12.17 受理

* 三菱金属株式会社大宮工場
埼玉県大宮市北袋町 1-297

Table 1. Conditions of heat treatment of CdS

Sample	Pretreatment	First treatment			Second treatment		
		Temperature	Time	Atmosphere	Temperature	Time	Atmosphere
A	200°C 10 ⁻³ mmHg 60 min.	700°C	60 min.	O ₂	—	—	—
B	"	"	"	N ₂	—	—	—
C	"	"	"	S* ¹	—	—	—
D	"	"	"	10 ⁻³ mmHg	—	—	—
A C	"	"	"	O ₂	700°C	30 min.	S* ²
B A	"	"	"	N ₂	"	"	O ₂
C A	"	"	"	S* ¹	"	"	"
D A	"	"	"	10 ⁻³ mmHg	"	"	"

*¹ 1% Sulfur powder admixed to original sample*² " " to first heat-treated sample

べて 200°C, 10⁻³ mmHg にて 1 時間行なった。つづいて試料管内のふん囲気を所定のガスで満たし, 所定の温度に昇温後試料管内が大気圧と平衡になった後, コックを閉めて管を密封状態で所定時間加熱を行なった。したがって加熱処理はほぼ大気圧で行なわれているといえる。第 1 段階と第 2 段階の加熱処理の間において試料を一度 200°C で 5 分脱気を行ない, 第 2 段階のふん囲気ガスを導入後所定温度に昇温した。表-1 には温度 700°C の場合の条件を示したが, 500°C および 600°C の場合もこれに準じた処理条件である。

試料をイオウふん囲気で加熱処理する場合, イオウの沸点は 445°C で気化するので本実験の最低処理温度 500°C においてもふん囲気ガスとなっている。イオウふん囲気は試料中にあらかじめ粉末イオウを混合しておき, 加熱処理を窒素ふん囲気中で行なうことによってイオウを気化させて得た。このときのイオウ分圧に関するイオウの量は, すでに報告⁸⁾したように試料 CdS に 1 重量%でも著しい効果を示すとともに, 200°C, 10⁻³ mmHg の脱気 (前処理) の段階では飛散はほとんどないので本実験でも 1 重量%とした。混合の割合は実質的にはガス化することを考えて, 乳鉢中で 5 分間混合するにとどめた。

さらに, これらの加熱処理試料は pH 3 の硝酸水溶液 500cc 中に 10g を入れて 10 分間煮沸し, 洗浄, 乾燥後各種測定に供した。これによって酸化カドミウム, 硫酸カドミウムなどの可溶性塩類を除去できる。

2.3 処理試料の特性の測定

処理試料の諸特性は次のような方法で測定した。

色調は分光光度計 (日立製作所製 EPR-2 型) によって分光反射率曲線を測定した。さらにこれから CIE 表示法²⁰⁾による特性値を算出した。

結晶構造に関しては X 線回折計 (フィリップ社製) を

用いて解析した。測定は Cu-K_α 線 (Ni フィルター), 管電圧 30kV, 管電流 20mA, 走査速度 1°/分, 発散スリット 1°, 受光スリット 0.2 mm, 時定数 1 秒の条件で行なった。また格子定数はデバイーシェラーカメラを用いて測定したフィルムから最少 2 乗法を用いて算出した。

粒子表面の官能基の差をみるため, 赤外分光光度計 (日本分光製 DS-402G 型) を用いて, KBr 錠剤法によって調製した試料を測定した。

粒子の形と大きさは日本電子製 T-6S 型電子顕微鏡を用い, カーボンレプリカ法によって作成した試料を写真撮影した。また液体窒素温度における窒素ガス吸着法を用いて, BET 法によって表面積を算出した。

ガス分析は定容測圧型 (離合社製) のガス分析計によって行なった。前処理は室温で 10⁻⁵ mmHg にて脱ガスした。これを 500°C に加熱昇温したときの脱着ガスを定量した。

化学分析は Cd に対しては EDTA 滴定法, S に対しては重量法によって行なった。

3. 実験結果

3.1 加熱処理ふん囲気の色調への影響

原試料の CdS を表-1 に示したように酸素, 窒素, イオウおよび減圧の 4 種ふん囲気中で 700°C, 1 時間加熱処理し, さらに硝酸処理した試料の分光反射率曲線を図-1 に示す。また表-2 にはこれら試料の CIE 表示法による特性値を示す。

これらの結果から, 加熱処理のふん囲気を変えた 4 種の試料 (A~D) の色調 (特に鮮明度* を表わす刺激純

* 色調の刺激純度の大きさ, あるいは分光曲線のこう配の大なることをここでは色調が鮮明であるという表現で示した。

Table 2. Some characteristics of heat-treated CdS powders at 700°C

Sample	Colour*1			Lattice constant (Å)		Separated gas (ppm)			hexagonality (%)	S/Cd
	λ_d	P_e	Y	a_0	c_0	O ₂	N ₂	H ₂		
A	579.7	89.2	63.4	4.136	6.720	100	7	—	>95	0.99
B	582.8	87.9	54.1	4.137	6.720	50	5	4		0.99
C	584.2	84.2	36.4	4.135	6.719	30	2	7		0.99
D	583.8	87.2	47.9	4.139	6.720	40	7	5		0.98

*1 CIE colour system, λ_d : dominant wavelength, P_e : excitation purity, Y: lightness.

Fig. 1. Spectral reflectance curves of heat-treated CdS specimens at 700°C **Fig. 2.** Differences of Spectral reflectance curves between before and after nitric acid treatment

度 P_e) が著しく異なり、酸素、窒素、減圧、イオウの順に暗赤化していくことが明らかとなった。

次に表-1 の 2 次加熱処理した試料についてのべる。これら試料に酸処理を行なうと図-2 に示したように酸処理後において色調が 1 次加熱処理試料の色調にもどる傾向がみられた。これは酸処理によって主として微少粒子あるいは粒子表面などふん囲気の影響を受けやすい部分が溶解除去されたためといえる。図示しなかった試料も全く同じ結果であるが、図が判別しにくくなるため省略した。

次に図-3 には 1 次および 2 次加熱処理の試料間の比較を示した。この結果、ふん囲気の色調に対する効果は 1 次処理の場合とまったく同じ傾向を示し、鮮明度は酸素によって大きくなり、減圧、イオウによって小さくなった。

以上のように加熱処理のふん囲気は未処理試料の履歴および結晶性によって多少の影響を受けるが、最終的には色調 (特に鮮明度) を規制することがわかった。この

Fig. 3. Differences of spectral reflectance curves between first and second heat treatment

Fig. 4. Effects of the time of heat treatment on spectral reflectance curves

鮮明度への効果は酸素、窒素、減圧、イオウの順に低くなる。またこれに対応して色相も暗赤色化していくことがわかった。ここで CdS が各ふん囲気に固有の色調あるいは分光曲線を示すものとすれば、その固有値はすでに報告⁸⁾したように加熱処理5時間後にはほぼ飽和する。したがって、本実験においても表-1 の A, B, C, D 相当ふん囲気において5時間あるいは25時間の加熱処理を行ない、それら試料の分光曲線の比較を行なった結果を図-4 に示した。

この結果、酸素ふん囲気の場合は図-1 の曲線 A (酸素, 1時間) より立上りこう配がやや大となるが、大きな変化ではなかった。また、窒素および減圧ふん囲気の場合、各々程度は異なるが図-1 の分光曲線 C (イオウ, 1時間) に近づく傾向を示した。さらにイオウふん囲気の場合は、曲線 C のこう配がさらに小さくなる傾向を示したが変化は小さかった。したがって、酸素ふん囲気のみが分光曲線の立上りこう配 (すなわち鮮明度) の向上に有効であることが確かめられた。

3.2 加熱処理のふん囲気の諸物性への影響

3.2.1 結晶構造

加熱処理のふん囲気を変えた試料の X 線回折図形を図-5 に示した。またこれら試料の六方度および格子定数を表-2 に示した。

これらの結果を総合すると、700°C で加熱処理した試料は、ふん囲気によって色調が大幅に異なっているにもかかわらず、X 線回折法によってはほとんど差異が認められなかった。

Fig. 5. X-ray diffractometry traces of heat-treated CdS specimens at 700°C

Fig. 6. Electron micrographs of heat-treated CdS specimens at 700°C

3.2.2 粒子の形態

同じく 700°C で加熱処理した試料の電子顕微鏡写真を図-6 に示した。粒子の形と大きさは酸素、窒素および減圧ふん囲気の場合はほとんど同じであり、平均粒径は約 1μ であった。しかしイオウふん囲気の場合は粒子径が著しく大となり (約 3μ となり) 粒子成長に対するふん囲気イオウの効果の大なることが明らかとなった。

3.2.3 表面状態

加熱処理のふん囲気による粒子表面状態の差を赤外線吸収スペクトルによって比較検討した。この結果 400~4,000cm⁻¹ の範囲においては、全域にわたって全試料

Table 3. Hexagonalities of heat-treated samples at 500, 600 and 700°C

Sample	Temperature of heat treatment (°C)		
	500	600	700
A	20	70	95
B	20	80	95
C	60	95	95
D	20	85	95

とも吸収がみられず、差は認められなかった。

また、ガス分析によって減圧 10^{-5} mmHg, 500°C ににおける脱着ガスを定量した。各試料の吸着ガスの種類および量は表-2 に示したようにほとんど差がなく、測定前後の試料の色調もほとんど変化していなかった。

以上の結果から、各試料の色調の大きな差は表面状態からは説明できなかった。

3.2.4 六方度

加熱処理の温度が 500°C, 600°C および 700°C の場合の各試料の六方度を表-3 に示した。

この結果、六方度の向上に対するイオンふん囲気の効果は他のふん囲気より著しいものがあり、前述の粒子径への効果とよく対応している。一方、酸素ふん囲気に関しては六方度の向上への寄与は最も少ないことが示された。

3.2.5 化学組成

加熱処理した試料の S/Cd モル比は、化学分析の結果、表-2 に示されるように 1~2 モル% のイオウが化学量論的当量から不足している。これは Reisman ら¹⁸⁾ の測定結果と同程度であり、Cd よりも気化しやすいイオウが不足となるのは妥当な結果といえる。したがって試料 B, C, D の鮮明度の低い原因の一つとしてイオウ不足による構造欠陥があると推測した。また酸素ふん囲気において再加熱処理することによって鮮明度を増すことは、酸素の結晶内への拡張を示唆するが、この点の確認はできなかった。

4. 総合的考察

本実験の結果によって、加熱処理のふん囲気ガスによる CdS の色調の著しい差異との傾向が明らかとなったが、その原因すなわち色調と物性との相関を明確にすることはできなかった。

分光曲線の吸収端の立上りこう配が大きい(鮮明)ということは結晶粒子の平均的結晶性が高いということである。これと粒子表面と光との相互作用が加わって吸収、反射などが起こり、総合的に色調として現われる。同一結晶形をもった粉状 CdS においては、結晶欠陥あ

るいは不均一性によって総合的結晶性が変化する。加熱処理のふん囲気はこれらに対して重要な役割を果たしており、本研究によって定性的な効果を明らかにすることができた。

一般に顔料としての CdS を考える場合、その製造過程においては粒子径を 0.1~0.5 μ に抑えたまま結晶性(鮮明度)の向上をはかることが最も重要なことである。この観点からいえば酸素ふん囲気は加熱処理の時間、温度が同一の場合には、粒子径を特に成長させることなく、他のふん囲気よりも最も容易に鮮明な色調の CdS を得るのに有効である。これは実用上非常に大きな利点となる。

しかしながら、このときの結晶特性、粉体特性と顔料特性との相関性の解明はできなかった。これに関しては今後の課題としたい。

5. 結 論

5.1 CdS の色相は結晶多形の α 型と β 型の混合比率によって変化し、 α 型は β 型より黄味である。

5.2 結晶性の高い β 型 CdS の高温安定型の α 型への多形転移は、加熱温度が 500°C を越えると急速に進行し、700°C ではほぼ α 型に転移する。

5.3 加熱処理のふん囲気の変化によって CdS の色調は大きく変化する。特に鮮明度は酸素、窒素、減圧、イオウの順に低下し、これに伴って色相も暗赤色化する。

5.4 ふん囲気の効果は、ふん囲気を変えて段階的処理をした場合も同じ傾向を示し、最終ふん囲気の色調に近づいていく。

5.5 加熱処理時において、ふん囲気イオウは粒子径と六方度の増加に対して有効である。一方、ふん囲気酸素は粒子成長に対しては窒素、減圧とほぼ同じ効果を示すが、六方度の向上に対してはもっとも効果が少なかった。

5.6 鮮明な色調の CdS を得るためには酸素の存在が必要であった。

文 献

- 1) 佐藤亮一郎：応物, 35, 388 (1966)
- 2) A. J. Eroles and A. L. Friedberg : *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 223 (1965)
- 3) 山内俊吉, 遠藤幸雄：窯協, 60, 417 (1952)
- 4) P. Cherin, E. L. Lind, E. A. Davis : *J. Electrochem. Soc.*, 117, 233 (1970)
- 5) W. M. Kane, J. P. Spratt, L. W. Hershinger, I. H. Khan : *J. Electrochem. Soc.*, 113, 136 (1966)
- 6) 網島 真, 毛利憲三, 堤 和男, 高橋 浩：工化, 74, 1733, 1740 (1971)

- 7) 網島真, 堤和男, 高橋浩: 日化, 1, 817 (1972)
- 8) 網島真, 高橋浩: 日化, 1, 1788, 1794 (1972)
- 9) E. H. Weber: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1, 665, (1970)
- 10) J. P. Legré and S. Martinuzzi: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1, 689 (1970)
- 11) R. Shubert and K. W. Böer: *J. Phys. Chem. Solid*, 32, 77 (1971)
- 12) V. S. Babinchuk and V. V. Serdyuk: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 6, K 81 (1971)
- 13) D. S. Drr, L. Clark, J. Woods: *Brit. J. Appl. Phys., Ser 2*, 1, 1609 (1968)
- 14) L. Deweritz and A. Messerschmidt: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 4, K 193 (1971)
- 15) R. Ludeke: *J. Vacuum Science and Technology*, 8, 199 (1971)
- 16) M. Hársy, J. Balázs, P. Sviszt, B. Pödör, E. Lendvay: *J. Crystal Growth*, 9, 209 (1971)
- 17) L. Clark and L. Woods: *Brit. J. Appl. Phys.*, 17, 319 (1966)
- 18) A. Reisman, M. Berkenblit, M. Witzer: *J. Phys. Chem.*, 66, 2210 (1962)
- 19) M. A. Short and E. G. Steward: *Amer. Mineral.*, 44, 189 (1959)
- 20) JIS Z 8701, 色彩科学協会, “色彩科学ハンドブック, 南江堂 (1962) p. 96.

色 材 協 会 誌 Vol.47 No.7 (予告)

報 文

有機顔料の耐熱性 (1)

β -ナフトール系顔料の熱分解機構と耐熱性……………武蔵工業大学 西 川 登志子他

膨潤伸長法によるメタクリル/メラミン系樹脂の橋かけ反応

に関する研究 (第2報) ……………日本ペイント(株) 出 雲 孝 治他

エポキシ樹脂分散系の安定性に及ぼす界面活性剤の影響……………三菱電機(株) 地 大 英 毅他

テーマ資料

感光性樹脂およびその製版システムの開発と工業化……………旭化成工業(株) 甲 斐 常 敏

特 許 公 告

文 献